

Journal of Organometallic Chemistry, 110 (1976) 389–394
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KATALYSATORAKTIVITÄT UND UMSATZZAHLEN BEI DER HOMOGENEN HYDRIERUNG MIT $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ UND $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ BEI ANAEROBEN UND AEROBEN ARBEITEN

WALTER STROHMEIER * und ERICH HITZEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, 87-Würzburg, Marcusstrasse 9–11 (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. November 1975)

Summary

With toluene as solvent the type of time-turnover-curves obtained with homogeneous hydrogenation depends on the catalyst used as well as on the substrate. This holds for both anaerobic and aerobic hydrogenation conditions. Turnover numbers UZ from 0 to >6000 were observed. Under aerobic conditions, one gets higher turnover numbers with $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ and lower ones with $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Zusammenfassung

In Toluol als Solvens hängt der Typ der Zeit-Umsatzkurven der homogenen Hydrierung sowohl vom Katalysator als auch vom Substrat ab. Dies gilt sowohl für die anaeroben und aeroben Hydrierbedingungen. Es werden Umsatzzahlen UZ von 0 bis >6000 beobachtet. Mit $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ werden unter aeroben Bedingungen höhere, mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ kleinere Umsatzzahlen erhalten.

Einleitende Bemerkungen

Homogene Hydrierungskatalysatoren sind für die präparative Chemie nur dann von Bedeutung, wenn bei hoher Start-Reaktionsgeschwindigkeit auch hohe Umsatzzahlen UZ (UZ = umgesetzte Substratmoleküle pro Katalysatormolekül) in angemessenen Zeiten erhalten werden [1]. Steht die aktive Form Ka des eingesetzten Katalysators nach Gl. 1 mit dem Substrat S im Gleichgewicht unter Bildung des Komplex KaS, der dann mit dem 2. Reaktanten weiterreagiert, so gibt es, wie wir am Beispiel der homogenen katalytischen Hydrierung gezeigt haben [2], im



Prinzip 3 Typen von Zeit-Umsatzkurven, wenn die Start-Reaktionsgeschwindigkeit r konstant gesetzt wird (siehe Fig. 1, Lit. [2]).

(1) K_D ist sehr klein z.B. 10^{-4} — 10^{-3} . Die Reaktion verläuft bis zu $\sim 98\%$ Umsatz pseudo nullter Ordnung, die Zeit-Umsatzkurve ist linear und wird bei Zugabe weiteren Substrates reproduziert.

(2) K_D ist klein z.B. 10^{-2} — 10^{-1} . Die Zeit-Umsatzkurve ist gekrümmt und flacht nach $\sim 60\%$ Umsatz ab. Der Ansatz kann in 1—2 Stunden durchhydriert werden.

(3) K_D ist gross z.B. 10^0 — 10^2 . Die Zeitumsatzkurve ist sehr flach. Der Ansatz kann in angemessenen Zeiten z.B. 5 Stunden nicht durchhydriert werden.

Diese 3 Kurventypen lassen sich noch unterteilen:

(a) wird bei Zugabe neuen Substrates die Zeit-Umsatzkurve reproduziert, so ist der Kurvenverlauf nur durch den Wert von K_D bedingt, es trat keine Desaktivierung des Katalysators ein.

(b) Wird die Kurve bei Zugabe neuen Substrates nicht reproduziert, sondern flacher, so ist dies durch eine Desaktivierung des Katalysators bedingt.

Die Desaktivierung des aktiven Katalysators K_a kann durch verschiedene Ursachen bedingt sein, z.B. Dimerisierung, Nebenreaktionen mit dem Substrat und/oder Solvens, mit Verunreinigungen des Solvens oder Substrats oder durch Spuren von Luft. Da die Aktivität von Hydrierungskatalysatoren bereits beim Start der Reaktion weitgehend vom Typ des Katalysators, des Substrates und Solvens abhängt [3] wurden in der vorliegenden Arbeit die Zeit-Umsatzkurven als Funktion vom eingesetzten Katalysator, Substrat, und von kleinen Mengen Luftsauerstoff untersucht, um festzustellen, welcher der 3 Kurventypen erhalten wird. Da sich bei wiederholter Substratzugabe die Volumina der Ansätze stark vergrössern und sich somit die Konzentrationen ändern, wird als Mass der Katalysatoraktivität, nicht wie bisher, die Reaktionsgeschwindigkeit r ($\text{mMol l}^{-1} \text{min}^{-1}$) genommen, sondern die UZ/min (Umsatzzahl pro min). UZ/min gibt an, wieviel Substratmoleküle pro Katalysatormolekül in 1 Minute bei den gegebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt werden.

Experimentelle Ergebnisse

(A) Hydrierung unter Ausschluss von Luft (anaerob)

Wie extrem die Zeit-Umsatzkurven vom Typ des Katalysators bei gleichem Substrat und Solvens abhängen können zeigt Fig. 1 am Beispiel der Hydrierung von Acrylsäureäthylester (ACAE) in Toluol mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Kurve 1) und $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (Kurve 2). Mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ wird ACAE bei 25°C sehr schnell durchhydriert (UZ/min 15). Die Zeit-Umsatzkurve ist vom Kurven Typ 1, sie wird bei 2-maliger Substratzugabe reproduziert. Erst nach der 3. Substratzugabe tritt Desaktivierung des Katalysators ein. Als maximale Umsatzzahl UZ_{max} wurde 1720 erreicht. Im Gegensatz dazu startet die Hydrierung von ACAE mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bei 50°C sehr langsam (Fig. 1, Kurve 2). Sie beschleunigt sich jedoch und erreicht in 12 Stunden ihren Maximalwert (UZ/min 1.5), wobei die zunächst farblose Lösung mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit gelb wird. Es muss sich unter den Hydrierbedingungen aus $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ eine aktive Katalysatorspezies bilden. Ist diese gebildet, so wird die Zeit-Umsatz-Kurve wie Fig. 1 Kurve 2 zeigt, bei neuer Substratzugabe reproduziert. Erst nach der 5. Substratzugabe tritt teilweise Desaktivierung des Katalysators ein, die nach der 6. Zugabe voll-

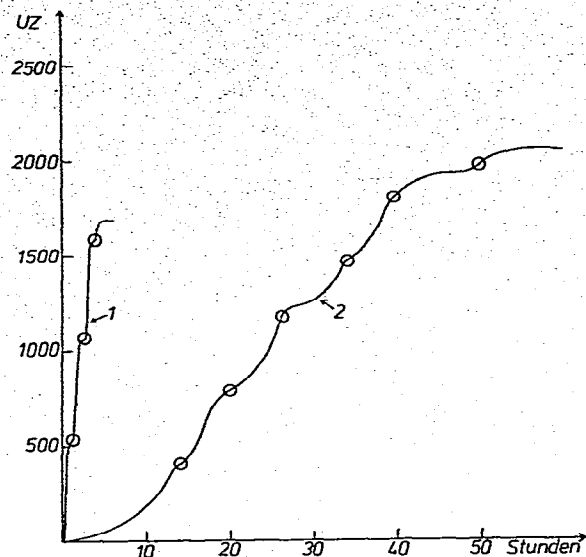


Fig. 1. Zeit-Umsatzkurven der anaeroben Hydrierung von ACAE bei $[S]$ 0.8 Mol l^{-1} in Toluol mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ bei 25°C und $[\text{Ka}]$ 1.5 Mol l^{-1} (Kurve 1) und $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bei 50°C und $[\text{Ka}]$ 2 mMol l^{-1} (O \equiv Substratzugabe).

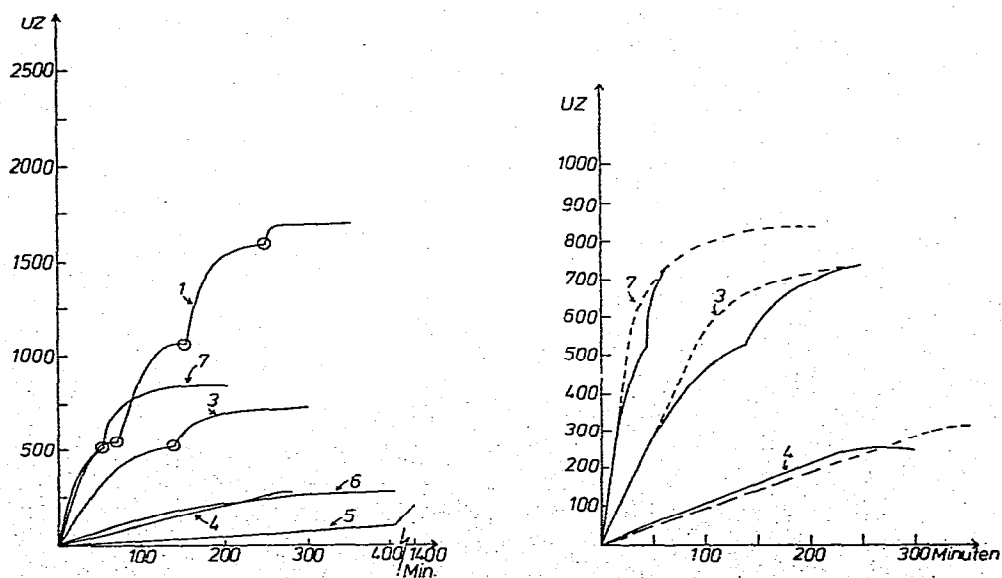


Fig. 2. Zeit-Umsatzkurven der anaeroben Hydrierung in Toluol bei $[S]$ 0.8 Mol l^{-1} mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$; ACAE bei $[\text{Ka}]$ 1.5 mMol l^{-1} und 25°C (Kurve 1); Cyclohexen bei $[\text{Ka}]$ 1.5 mMol l^{-1} und 25°C (Kurve 3) und 50°C (Kurve 7); Cycloocten bei $[\text{Ka}]$ 2 mMol l^{-1} und 25°C (Kurve 4) und 50°C (Kurve 6) (O \equiv Substratzugabe).

Fig. 3. Zeit-Umsatzkurven der anaeroben Hydrierung in Toluol bei $[S]_0$ 0.8 Mol l^{-1} und abnehmender Konzentration (—) und bei, während der Hydrierung, konstant gehaltener $[S]$ 0.8 Mol l^{-1} (---) mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$; Cyclohexen bei $[\text{Ka}]$ 1.5 mMol l^{-1} und 25°C (Kurven 3) und 50°C (Kurven 7); Cycloocten bei $[\text{Ka}]$ 2 mMol l^{-1} und 25°C (Kurven 4).

ständig wird. Die Reaktionslösung ist nun braun gefärbt. Es wurde eine UZ_{\max} 2050 erreicht.

Die Abhängigkeit der Zeit-Umsatzkurven vom Typ des Substrates für den Katalysator $RhCl(PPh_3)_3$ zeigt Fig. 2. Bei 25°C wird im Gegensatz zu ACAE (Kurve 1), Cyclohexen (Kurve 3) langsamer hydriert (UZ/\min 5) und nach der 1. Substratzugabe tritt bereits Desaktivierung des Katalysators ein (Kurventyp b). Die Hydrierung von Cycloocten (Kurve 4) und Mesityloxid (Kurve 5) verläuft nur mit sehr mässiger Geschwindigkeit bei UZ/\min 1.0 und UZ_{\max} 260 in 7 Stunden bzw. UZ/\min 0.2 und UZ_{\max} 210 in 24 Stunden. Mesityloxid wird zwar bei 50°C schneller hydriert mit UZ/\min 1.3 (Kurve 6), kann aber auch nicht durchhydriert werden. Die Zeit-Umsatzkurve gehört zum Typ b. Während der Hydrierungen sind die Lösungen von ACAE, Cyclohexen und Mesityloxid schwach orangerot, von Cycloocten zitronengelb gefärbt. Nach Desaktivierung des Katalysators sind die Ansätze mit ACAE und Cycloocten zitronengelb, die von Mesityloxid und Cyclohexen dunkelbraun bis schwarz. Ein weiterer Beweis, dass die Zeit-Umsatzkurven der Hydrierung von Cyclohexen zum Typ b und nicht zum Typ a gehören, kann durch den Vergleich der Hydrierung bei 25°C und 50°C bei abnehmender und konstanter Substratkonzentration erbracht werden. Fig. 3 Kurven 3 und 7 zeigen, dass bei konstanter Substratkonzentration UZ/\min bis zu UZ 500 konstant bleibt, die Zeit-Umsatzkurve flacht bis zu diesem Umsatz nicht ab. Erst bei höherem UZ nähern sich die Kurven asymptotisch. Da bei der Hydrierung unter konstanter Substratkonzentration die Gleichgewichtskonzentration von $[KaS]$ und somit nach Gl. 1 auch von $[Ka]$ konstant bleibt, müssten jetzt die Zeit-Umsatzkurven linear verlaufen. Da sie aber auch bei konstanter Substratkonzentration abflachen, kann dies nur durch eine Desaktivierung des Katalysators bedingt sein.

(B) Hydrierung bei Gegenwart kleiner Luftmengen (aerob)

Da man beim präparativen Arbeiten über lange Reaktionszeiten nie ganz sicher ist, ob nicht minimale Luftmengen in das System eingeschleppt werden, z.B. mit dem Wasserstoff, dem Solvens oder Substrat, untersuchten wir den Einfluss kleiner Luftmengen auf den Verlauf der Zeit-Umsatzkurven. Die Literaturangabe zu diesem Problem ist etwas verwirrend, da Sauerstoff sowohl inhibierend [4,5] als auch beschleunigend [6,7] wirkt. Diese Angaben widersprechen sich nicht, die Versuche sind nicht vergleichbar, da die absorbierte Sauerstoffmenge lösungsmittelabhängig ist [8,9,10] und ihre Wirkung vom Verhältnis Katalysator zu Sauerstoff abhängt. Es ist bekannt, dass die Katalysatoren Oxoverbindungen bilden und die PPh_3 -Liganden zu $OPPh_3$ abreagieren können. Uns interessierte nun die Frage, wie sich die Zeit-Umsatzkurven ändern, wenn beim präparativen Arbeiten nicht streng anaerob gearbeitet wird. Aus diesem Grund wurden die Substrate an der Luft destilliert, das Solvens Toluol nicht entgast und der Katalysator durch 3 Minuten Rühren an der Luft im Ansatz gelöst. Anschliessend wurde evakuiert und H_2 -Gas aufgegeben. In Fig. 4 sind die Zeit-Umsatzkurven für die Hydrierung von ACAE, Cyclohexen und Mesityloxid mit $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ für Arbeiten unter Sauerstoffausschluss (anaerob —) und bei Gegenwart von Luft (aerob - - - - -) dargestellt. Mit ACAE verläuft bei aeroben Arbeiten die Hydrierkurve zunächst flacher, die UZ/\min beschleunigt sich aber mit der Zeit und erreicht nach 24 Stunden mit UZ/\min 1.5 den maximalen Wert. Diese

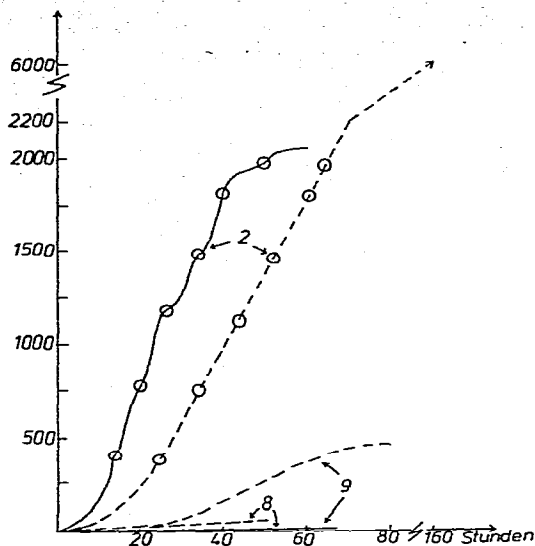


Fig. 4. Zeit-Umsatzkurven der anaeroben (—) und aeroben (-----) Hydrierung mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ in Toluol bei $[\text{S}]_0 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ und $[\text{Ka}] 2 \text{ mMol l}^{-1}$; ACAE (Kurven 2) und Cyclohexen (Kurven 8) bei 50°C ; Mesityloxid bei 70°C (Kurven 9) (O \equiv Substratzugabe).

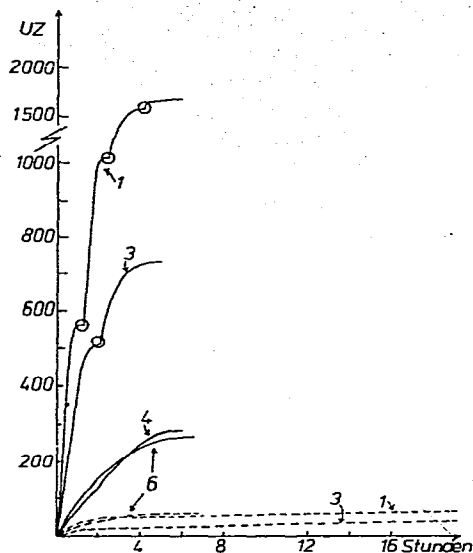


Fig. 5. Zeit-Umsatzkurven der anaeroben (—) und aeroben (-----) Hydrierung mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ in Toluol bei $[\text{S}]_0 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ und $[\text{Ka}] 1.5 \text{ mMol l}^{-1}$; ACAE bei 25°C (Kurve 1); Cyclohexen bei 25°C (Kurven 3); bei $[\text{Ka}] 2 \text{ mMol l}^{-1}$, Mesityloxid bei 50°C (Kurven 6); Cycloocten bei 25°C (Kurve 4).

TABELLE 1

UZ/min UND UZ_{max} SOWIE REAKTIONSZEIT DER ANAEROBEN UND AEROBEN HYDRIERUNG VON SUBSTRATEN MIT $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ UND $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ IN TOLUOL BEI $[\text{S}] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$

[Ka] (mMol l ⁻¹)	Substrat	T (°C)	Anaerob		Aerob	
			UZ/min	UZ _{max} in Stunden	UZ/min	UZ _{max} in Stunden
Katalysator IrCl(CO)(PPh₃)₂						
2	ACAЕ	50	1.5	2050 in 60 h	1.5	6000 in 160 h
2	Cyclohexen	50	0	0	a	50 in 24 h
2	Mesityloxid	70	0	0	a	400 in 80 h
Katalysator RhCl(PPh₃)₃						
1.5	ACAЕ	25	15	1720 in 5 h	a	70 in 24 h
1.5	Cyclohexen	25	5	720 in 5 h	a	50 in 24 h
1.5	Cyclohexen	50	18	850 in 3 h	b	b
2	Mesityloxid	25	0.2	210 in 24 h	b	b
2	Mesityloxid	50	1.3	270 in 6 h	a	45 in 7 h
2	Cycloocten	25	1.0	260 in 5 h	b	b

a Sehr klein. b Nicht bestimmt.

Hydriergeschwindigkeit wurde über 140 Stunden beibehalten, wobei eine UZ_{\max} 6000 erreicht war. Die Reaktion wurde zu diesem Zeitpunkt abgebrochen, obwohl der Katalysator noch seine volle Aktivität hatte. Bei aeroben Arbeiten wird in Gegenwart von ACAE ein extrem langlebiger Katalysator gebildet. Dass der Typ des Substrates einen gravierenden Einfluss hat, zeigten die Versuche zur Hydrierung von Cyclohexen und Mesityloxid, welche beide bei anaerober Arbeit nicht und bei aeroben Arbeiten nur extrem langsam hydriert werden. Analoge Beobachtungen wurden mit $RhCl(PPh_3)_3$ als Katalysator gemacht. Wie Fig. 5 zeigt, verläuft hier bei aeroben Arbeiten die Hydrierung auch mit ACAE sehr langsam.

Die numerischen Werte dieser Untersuchungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Experimenteller Teil

Die Hydrierapparatur kann einer früheren Arbeit entnommen werden [11]. Bei anaerobem Arbeiten wurden die Substrate und das Toluol unter Stickstoff destilliert, (Cyclohexen unter Zugabe von KOH) dann entgast und mit Stickstoff gesättigt. Unter Stickstoff wurde der Katalysator und dann Solvens und Substrat ins Reaktionsgefäß gegeben, bis zum Lösen des Katalysators gerührt, evakuiert und H_2 -Gas aufgegeben. Alle Messungen wurden bei Normaldruck durchgeführt. Nach 98% Durchhydrierung wurde neues Substrat eingespritzt, so dass $[S]_0$ wieder 0.8 Mol l^{-1} war. Bei den Hydrierungen unter konstanter Substratkonzentration wurde durch Zutropfen von Substrat die Konzentration zwischen 0.75 – 0.8 Mol l^{-1} gehalten. Es wurden Ansätze von 25 ml verwendet und der Umsatz aus der aufgenommenen Menge H_2 -Gas berechnet. Die Analyse des Reaktionsproduktes erfolgt durch GLC an der Apiezonssäule (Varian Aerograph 2800).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Strohmeier, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 273.
- 2 W. Strohmeier und E. Hitzel, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 257.
- 3 Siehe z.B. R.R. James, Homogeneous Hydrogenation, Wiley, London, 1973, dort zahlreiche Literaturhinweise.
- 4 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1966) 1711.
- 5 L. Vaska und J.W. Diluzio, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 679.
- 6 Van Bekkum, H. van Rantwijk und F. van der Putte, Tetrahedron Lett., (1969) 1.
- 7 B.R. James und N.A. Memon, Can. J. Chem., 46 (1969) 217.
- 8 R.L. Augustine und J.F. van Peppen, Chem. Comm., (1970) 497.
- 9 R.L. Augustine und J.F. van Peppen, Chem. Comm., (1970) 571.
- 10 R.L. Augustine, R.J. Pellet, J.F. van Peppen und J.P. Mayer, Adv. Chem. Ser., 132; Amer. Chem. Soc., (1974) 111.
- 11 W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforsch. B, 24 (1969) 1696.