

Journal of Organometallic Chemistry, 114 (1976) 273–279
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KATALYTISCHE HYDRODIMERISIERUNG VON ACRYLNITRIL MIT RUTHENIUMKOMPLEXEN BEI MITTLEREN DRUCKEN

WALTER STROHMEIER * und ALFRED KAISER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, D 8700 Würzburg, Marcusstr. 9–11 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. Februar 1976)

Summary

Catalytic hydrodimerisation of acrylonitrile with Ru-complexes to 1,4-adipodinitrile (ADN) were investigated as a function of pressure, temperature and solvent. Yields up to 55% ADN with only 2% 1,4-dicyanobut-1-ene were obtained. Reactions were carried out in a combined metal-glass apparatus to measure H₂-uptake as a function of time and to observe visually the reaction.

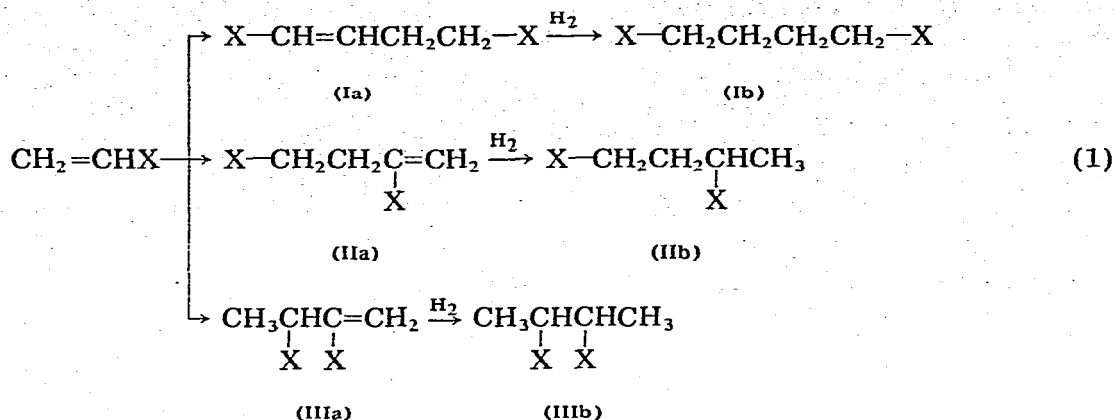
Zusammenfassung

Die katalytische Hydrodimerisation von Acrylnitril mit Ru-Komplexen zu 1,4-Adipodinitril (ADN) wurde als Funktion des Druckes, der Temperatur und des Solvens untersucht. Es wurden Ausbeuten bis zu 55% ADN bei nur 2% 1,4-Dicyanobuten-1 erhalten. Die Reaktionen wurden in einer kombinierten Metall-Glass-Apparatur durchgeführt, um die H₂-Aufnahme als Funktion der Zeit zu bestimmen und die Reaktion visuell zu beobachten.

Einleitende Bemerkungen

Katalytische Reaktionen befassen sich meist mit einem speziellen Reaktionstyp, z.B. der Isomerisierung, Hydrierung, Oxidation, Dimerisierung, Decarbonylierung u.s.w. Vom Reaktionsmechanismus, sowie von präparativen und wirtschaftlichen Aspekten her sind jedoch katalytische Reaktionen, welche zwei oder mehrere voneinander verschiedene Reaktionstypen zu einer eindeutigen Reaktionsfolge vereinigen von besonderem Interesse. So führt die katalytische lineare Dimerisation ungesättigter Verbindungen vom Typ CH₂=CHX (X z.B. CN, CO₂R) nach der Gl. 1 zu den 3 ungesättigten Dimeren Ia, IIa und IIIa, welche dann durch katalytische Hydrierung in die gesättigten Dimeren Ib, IIb und IIIb überführt werden. Geeignete Katalysatoren wie z.B. Rutheniumkomplexe

[1—4] können beide Reaktionstypen zu einer einzigen Reaktion der Hydrodimerisation vereinigen. Da andererseits Ru-Komplexe auch sehr aktive Hydrierungskatalysatoren sind, läuft nach Gl. 2 auch parallel die katalytische Hydrierung



des eingesetzten Monomeren ab. Das Ziel katalytischer Reaktionen ist in den meisten Fällen jedoch die Herstellung eines einzigen Produktes mit optimaler



Ausbeute, im vorliegendem Fall die Bildung des linearen $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$. Dies stellt hohe Anforderungen an die Selektivität des Katalysator-Systems. Für $\text{X} = \text{CN}$ verläuft die Hydrodimerisation von Acrylnitril zu Adipinsäuredinitril nach Ia + Ib nicht bei milden Bedingungen. Es müssen Temperaturen von $100\text{--}150^\circ\text{C}$ und Drucke von $6\text{--}40$ atm verwendet werden, und die Reaktion verläuft nicht streng selektiv. Da detaillierte Untersuchungen über den zeitlichen Ablauf dieser Reaktion nach unserer Kenntnis nicht vorliegen, haben wir daher zunächst die H_2 -Aufnahme dieser Katalyse als Funktion der Zeit sowie der Reaktionsparameter: Druck, Temperatur und Solvens untersucht. Eine weitere Fragestellung war, ob die Reaktion als heterogene oder homogene Katalyse abläuft. Nun werden katalytische Reaktionen bei Normaldruck praktisch immer in Glasapparaturen und bei hohen Drucken in Autoklaven durchgeführt, wodurch die visuelle Beobachtung des Reaktionsablaufes sehr erschwert wird. Die Verwendung von sehr kostspieligen Spezialautoklaven mit Saphirfenstern [5] ermöglicht zwar die IR- und UV-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufes, die visuelle Beobachtung der Reaktion ist jedoch kaum möglich, so dass die Entscheidung, ob das eingesetzte homogene Reaktionssystem unter den Bedingungen der höheren Temperatur und des höheren Druckes heterogenisiert, schwierig ist. Um diese Entscheidung sicher treffen zu können, wurde eine Metallapparatur mit Hochdruckventilen verwendet, an welche ein speziell geformtes Reaktionsgefäß aus Glas mit einer einfachen Druckverschraubung auswechselbar angesetzt werden konnte. Das Bürettenrohr war ebenfalls aus Glas, so dass sich die H_2 -Aufnahme als Funktion der Zeit verfolgen liess. Die Glasteile der Apparatur konnten bis zu 40 atm belastet werden (siehe Versuchsteil).

Experimentelle Ergebnisse

Verwendet wurden Standardansätze von 50 mMol Acrylnitril, 0.1 mMol Katalysator, 2 mMol einer N-Base und 10 ml Solvens.

Unabhängig von Solvens, Temperatur und Druck zeigten alle Versuche, dass sich der dunkelrote Katalysatorkomplex bei Raumtemperatur nur wenig in der Reaktionslösung, welche eine rosa Färbung annimmt, löst. Erwärmt man unter H_2 -Druck und Rühren auf die Reaktionstemperatur, so verändert sich die Farbe kontinuierlich nach gelb, nach dem Einsetzen der H_2 -Aufnahme verfärbt sich die Lösung über Zwischentöne nach dunkelbraun. Stellt man den Rührer kurzfristig ab, so setzt sich eine dunkelbraune Verbindung ab, die überstehende Lösung ist klar und dunkelbraun. Gegen Ende der H_2 -Aufnahme ist die Reaktionslösung hellgelb bis hell-braun gefärbt.

(I) $Ka = RuCl_2(SbPh_3)_3$; Base: *N*-Methylpyrrolidin; Solvens: 3-Methylheptanon-2

Die Zeit- H_2 -Aufnahme Kurven sind in Fig. 1. für die Reaktionstemperatur $T = 110^\circ C$ bei variiertem H_2 -Gasdruck dargestellt. Die Versuche bei $90^\circ C$ und $150^\circ C$ ergaben ähnliche Ergebnisse. Mit zunehmendem Druck und konstant gehaltener Temperatur nimmt die H_2 -Aufnahme zu. Die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeiten r (r immer in mMol H_2 -Aufnahme pro Liter pro Minute) sind in der Tab. 1 enthalten. Die r -Werte nehmen mit steigendem Druck stark zu, die Produktverteilung von Propionsäurenitril (PN), 1,4-Dicyanobuten-1 (DCB) und Adipinsäuredinitril (ADN) schwankt aber nur in mässigen Grenzen. Die höchste Ausbeute an ADN mit 20% wurde bei $T = 90^\circ C$ und 15 atm erhalten (Tab. 1, Nr. 3). Bei $110^\circ C$ und 15 atm werden 18% ADN in wesentlich kürzerer Reaktionszeit t erhalten, aber bei Erhöhung des Druckes auf 20 atm fällt die Ausbeute an ADN auf 10% ab. Bei $150^\circ C$ und 15 atm tritt nur noch Dimerisierung von Acrylnitril zu DCN (13%) und Hydrierung zu PN ein. Da in allen Versuchen der Anteil an PN über 60% lag, wurde auf eine Optimierung der Druck-Temperatur Parameter verzichtet und die Reaktionsgeschwindigkeit der H_2 -Aufnahme mit dem Katalysatorsystem aus $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$ [4] untersucht.

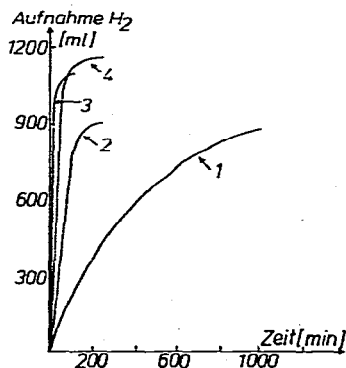


Fig. 1. H_2 -Aufnahme-Zeitkurven der Hydrodimerisation von AN mit dem Katalysatorsystem I: 0.1 mMol $RuCl_2(SbPh_3)_3$, 2 mMol *N*-Methylpyrrolidin, 10 ml 3-Methylheptanon-2 und 50 mMol AN bei $110^\circ C$ und 5, 10, 15 und 20 atm Gesamtdruck (Kurve 1, 2, 3 und 4).

TABELLE 1

REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT r DER H_2 -AUFNAHME UND PRODUKTVERTEILUNG BEI DER KATALYTISCHEN UMSETZUNG VON ACRYLNITRIL (AN) ZU PROPIONSÄURENITRIL (PN), 1,4-DICYANOBUTEN-1 (DCB) UND ADIPINSÄUREDINITRIL (ADN) ALS FUNKTION DES KATALYSATORSYSTEMS, DER TEMPERATUR UND DES GESAMTDRUCKES P (atm) MIT DER ANGABE DER REAKTIONZEIT t

50 mMol AN; 0.1 mMol Katalysator Ka, 2 mMol Base B, 10 ml Solvens S

Versuch Nr.	Temp. (°C)	P (atm)	r	t (min)	Umsatz AN%	Produktverteilung Mol%		
						PN	DCB	ADN
<i>(I) Ka = RuCl₂(SbPh₃)₃; Base: N-Methylpyrrolidin; Solvens: 3-Methylheptanon-2</i>								
1	90	5	3.3	1550	99	59	26	15
2	90	10	10	450	91	67	18	15
3	90	15	17	220	99	67	13	20
4	110	5	6.3	930	97	65	24	11
5	110	10	26	130	99	70	15	15
6	110	15	58	90	92	68	14	18
7	110	20	140	30	96	74	16	10
8	150	5	12	240	54	61	28	11
9	150	15	52	180	54	87	13	0
<i>(II) Ka = RuCl₃ · 3H₂O; Base: N-Methylmorpholin; Solvens: Methylcellosolve; Additiv: 0.14 mMol (C₂H₅)₄NSnCl₃</i>								
10	90	4	14	270	98	63	28	9
11	90	9	63	170	98	62	21	17
12	90	18	120	80	97	67	14	19
13	110	4.5	11	300	97	57	31	12
14	110	9.5	45	120	98	63	23	14
15	110	18	115	60	99	70	18	12
16	150	6	20	150	62	53	34	13
17	150	11	100	90	95	64	23	13
18	150	20	104	60	96	73	17	10
<i>(III) Ka = RuCl₂(SbPh₃)₃; Base: N-Methylpyrrolidin; Solvens: Aceton</i>								
19	60	8	0	—	—	—	—	—
20	60	13	13	500	100	51	3	46
21	70	9	12	900	100	51	10	39
22	70	13.5	33	300	100	60	0	40
23	80	9	23	750	100	58	15	27
24	80	14	62	250	100	55	3	42
25	90	5	4.5	750	57	53	34	13
26	90	10	12.5	650	100	43	2	55
27	90	15	70	200	100	56	4	40
28	110	10	28	420	100	67	21	11
29	110	13	45	300	100	57	7	36
30	140	21	33	400	60	78	13	9

(II) Ka = RuCl₃ · 3 H₂O; Base: N-Methylmorpholin; Solvens: Methylcellosolve; Additive: 0.14 mMol (C₂H₅)₄NSnCl₃

Die Zeit- H_2 -Aufnahme Kurven verliefen vom Typ her analog zu den Versuchen der Fig. 1. Aus der Tab. Nr. 10–18 ersieht man, dass mit dem Katalysatorsystem II, ausgehend von $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$, die Produktverteilung als Funktion des Druckes und der Temperatur etwa in der gleichen Größenordnung wie bei dem Katalysatorsystem I liegt. Die günstigste Ausbeute an ADN mit 19% wurde bei 90°C und 18 atm erhalten (Tab. 1, Nr. 12). Sie ist somit praktisch

identisch mit dem Ergebnis des Versuches Nr. 3 der Tab. 1, allerdings ist beim Versuch Nr. 12 die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r mit 120 wesentlich höher als bei Versuch Nr. 3 mit $r = 17$. Im Einklang mit diesem Effekt ergibt sich auch für Versuch Nr. 12 eine wesentlich kleinere Umsatzzeit von $t = 80$ Minuten.

(III) $Ka = RuCl_2(SbPh_3)_3$; Base: *N*-Methylpyrrolidin; Solvens: Aceton

Für dieses Katalysatorsystem wurde die Bildung von 60–63% Dimeren bei $P = 5$ atm und 110–115°C berichtet [1]. Wir haben nun zunächst versucht durch Variation von Druck und Temperatur Bedingungen zu finden, bei welchen die Ausbeute an ADN optimal und die von DCB minimal wird. Wie die Versuche Nr. 19–27 zeigen, liegen bei Temperaturen $T < 100^\circ C$ mit diesem Katalysatorsystem III die Ausbeuten an ADN wesentlich höher als an DCB. Die höchste Ausbeute an ADN mit 55% bei nur 2% DCB wurde bei 90°C und 10 atm Gesamtdruck erhalten, mit $r = 12.5$, was für präparative Ansätze eine noch tragbare Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Der Anteil an dem unerwünschten PN beträgt allerdings immer noch 43%.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Versuche Nr. 25 und 26 sowie Nr. 28 und 29 gibt einen wichtigen Hinweis auf den möglichen Ablauf der katalytischen Reaktionsfolge. In beiden Versuchspaaren wurde nur der Gesamtdruck P erhöht, was einer Erhöhung des H_2 -Partialdruckes von 2.2 auf 7.2 bzw. 5.5 auf 10.5 entspricht. Dies hat eine Erhöhung der r -Werte zur Folge, der Anteil an ADN nimmt beträchtlich zu, der des DCB beträchtlich ab und der Anteil des PN nimmt mässig ab. Diese Effekte können leicht erklärt werden, wenn die Dimerisierung nur wenig vom H_2 -Druck abhängt, was anzunehmen ist. Bei Erhöhung des H_2 -Drucks wird dann das Dimere nach Massgabe seiner Bildung zügig durchhydriert und die Hydrodimerisierung tritt in Konkurrenz zur Hydrierung des AN, dessen Anteil bei höherem Druck abnimmt. Diese bisherigen Ergebnisse zeigen, dass für die Hydrodimerisation von AN zum ADN ein Temperaturbereich um $\sim 90^\circ C$ und ein Gesamtdruckbereich von 10–15 atm optimale Ausbeuten an ADN gibt, wobei Aceton bis jetzt das geeignetste Solvens darstellt. Sollen noch höhere Ausbeuten an ADN bei vernachlässigbarer Entstehung von DCB und PN erhalten werden, so müsste das Katalysatorsystem so verbessert werden, dass die reine Hydrierung des AN unterdrückt wird, oder der Ru-Katalysator wird so aktiviert, dass die Hydrodimerisation der Hydrierung den Rang ablauft.

Versuchsteil

1. Apparatur

Die verwendete Metall-Glas-Apparatur ist in Fig. 2 skizziert. Verwendet wurden Ventile V, Verzweigungen T und Kniestücke K und 1/8 Zoll Edelstahlrohre (Firma Hoke, Cresskill, New Jersey, USA). Der Zusammenbau der Apparatur und die Hochdruckdichtung der Verschraubungen erfolgte nach dem Gyrolok-System. Für den Übergang Metall-Glas wurde im Prinzip eine O-Ring-Druckabdichtung mit dem Schraubverschluss VS verwendet, die in Fig. 3 skizziert ist. In einem Aluminiumhohlblock mit Innengewinde wird von unten der plangeschliffene Glasflansch F des Reaktionsgefässes eingeführt, und durch Einschieben der halbkreisförmig ausgefrästen Bügel B in den geschlitzten Al-Block festgehalten. Nun wird von oben die Stahlplatte SP mit eingeschweisstem 1/8 Zoll

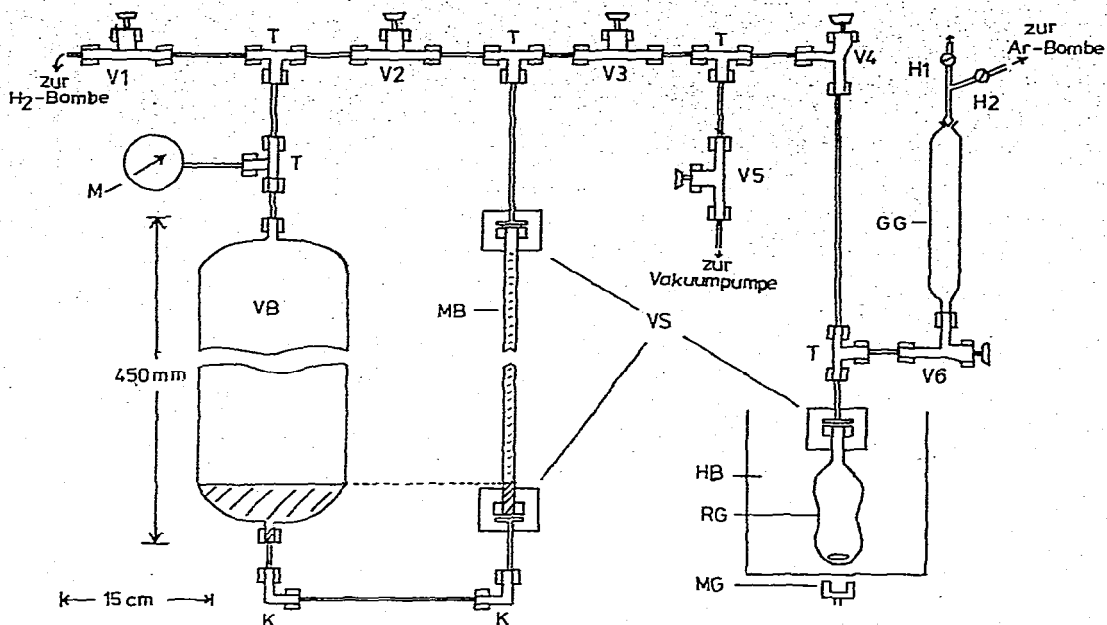


Fig. 2. Skizze der kombinierten Metall-Glas-Apparatur mit ablesbarem Bürettensystem zur visuellen Beobachtung von Katalytischen Reaktionen bis zu Drucken von 40 atm. Erläuterung der Einzelteile siehe Text im Versuchsteil.

Stahlrohr SR, über welches vorher die Rändelschraube R gezogen wurde, in den Al-Hohlblock eingeführt. In die Stahlplatte ist eine Nute eingefräst, in welcher der Dichtungsgumme (O-Ring) eingelegt ist. Durch Einschrauben der Rändelschraube wird die Stahlplatte über den O-Ring an den Glasflansch angepresst. Diese Dichtung ist bis zu Drucken von 60 atm absolut dicht. Das Bürettensystem besteht aus dem Stahlzylinder VB (Inhalt 2 Liter). Paralell zu diesem Stahlzylinder ist das starkwandige Bürettenrohr MB, das an beiden Enden den gleichen Glasflansch wie das Reaktionsgefäß besitzt, geschaltet. Das Glas-Reaktionsgefäß RG (Duran 50) hat eine Wandstärke von 3 mm und die aus Fig. 2 zu er-

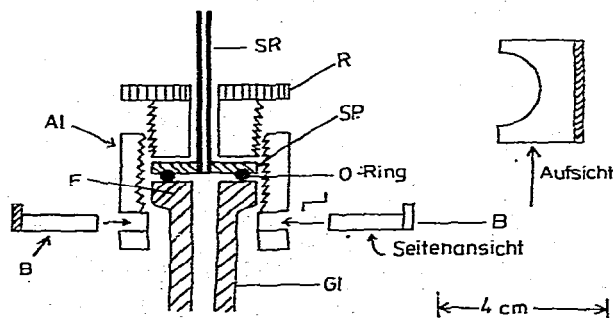


Fig. 3. Schraub-Druck-Verbindung für den Übergang Metall-Glas. Erläuterung der Einzelteile siehe Text im Versuchsteil.

sehende Einschnürung. Diese Taille bedingt die hohe Druckstabilisierung des Gefäßes. Die Gefäße wurden vor dem Einsatz mit Wasser bei 60 atm abgedrückt. Als Splitterschutz diente ein Rohr aus Plexiglas, umwickelt mit einer 2-fachen Lage von zylindrischen V2A-Stahlrohr, in dessen Innenraum sich das Heizbad HB befand.

2. Gang einer Messung

Der Katalysator wird in das Reaktionsgefäß eingewogen, dieses an die Apparatur angesetzt und evakuiert (V3, H1, H2 geschlossen, V4, V5, V6 offen). Dann werden V4, V6 geschlossen, Argon wird über H2 ins Glasgefäß GG eingeleitet, H1 geöffnet, im Argon-Gegenstrom das Substrat ins Gefäß GG eingespritzt, H1 geschlossen und durch langsames Öffnen von V6 das Substrat ins Reaktionsgefäß RG gesaugt. Analog wird dann die Base und anschliessend das Solvens ins Reaktionsgefäß übergeführt, V6 geschlossen, V4 geöffnet und durch kurzes Öffnen von V5 das Reaktionsgefäß nochmals evakuiert und V5 geschlossen. Zum Füllen des Bürettensystems wird V2 geöffnet und dann durch Öffnen von V1 am Manometer M der gewünschte Arbeitsdruck eingestellt, V1 geschlossen, und durch langsames Öffnen von V3 im Reaktionsgefäß der Arbeitsdruck eingestellt. Nachdem das Reaktionsgefäß durch Unterschieben des thermostatisierten Heizbades HB auf die Arbeitstemperatur gebracht wurde, wird V2 geschlossen und die Hydrodimerisierung durch Einschalten des Rührers gestartet. Die H₂-Aufnahme wird an der Messburette MB abgelesen. Ist das H₂-Gas in der Messburette verbraucht, wird V3 geschlossen, V2 geöffnet (Druck- und Meniskusgleich zwischen VB und MB) V2 geschlossen und V3 geöffnet. Wegen des grossen Volumenverhältnisses von VB = 2000 ml; MB = 30 ml kann dieses Füllen der Büretten mehrmals wiederholt werden, ohne dass der Gesamtdruck in VB merklich abnimmt. Wird viel H₂-Gas aufgenommen, kann während der Messung durch kurzes Öffnen von V1 am Manometer M der Anfangsdruck wieder eingestellt werden.

Die Analyse der Produkte erfolgte durch GLC (Varian 2800 Carbowax-Säule) und Vergleich mit authentischen Proben, RuCl₂(SbPh₃)₃ wurde nach der Lit. hergestellt [6].

Dank

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

Literatur

- 1 J.D. McClure, R. Owyang und L.H. Slauch, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P 8.
- 2 A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai und J. Inomata, *Chem. Commun.*, (1968) 704.
- 3 M. Hidai und A. Misono in: *Aspects of homogeneous Catalysis*, Verlag D. Reidel Publ. Comp. Dordrecht-Holland, 1974, Vol. A, S. 159–185.
- 4 E. Billig, C.B. Strow und P.L. Pruett, *Chem. Commun.*, (1968) 1307.
- 5 Nova Werke CH-8307 Effretikon. Die Firma liefert leider keine Gebrauchsanweisung.
- 6 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 945.