

## Preliminary communication

---

# HOMOGENE KATALYTISCHE HYDRIERUNG MIT $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ BEI MITTLEREN AKTIVITÄTEN BIS 180 UND UMSATZZAHLEN BIS 150 000

WALTER STROHMEIER und MARIA LUKACS

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. April 1977)

## Summary

Homogeneous hydrogenation without solvent of unsaturated compounds with  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  as catalyst was examined as a function of ligand L, temperature and mmol catalyst employed. Best results were found with the ligand  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  in the temperature range 80 to 120°C and 10 atm  $\text{H}_2$  pressure. Mean activities  $\bar{a}$  up to 180 and turnover numbers *UZ* up to 150.000 were found.

---

## Einleitende Bemerkungen

Wenn homogene Hydrierungskatalysatoren im präparativen Einsatz mit heterogenen Katalysatoren konkurrieren sollen, müssen sie bei hoher Aktivität  $\bar{a}$  (mMol Produkt/mMol Katalysator · min) auch hohe Umsatzzahlen *UZ* (mMol Produkt/mMol Katalysator) ergeben, was jedoch nur möglich ist, wenn der homogene Katalysator auch eine entsprechende Lebensdauer  $\tau$  hat. Gezielte Untersuchungen mit typischen homogenen Hydrierungskatalysatoren wie  $\text{NiCl}_2 + \text{NaBH}_4$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{RuHCO}(\text{PPh}_3)_3$  zeigten, dass diese Forderungen beim Arbeiten in Lösungsmitteln bei milden Bedingungen nicht erfüllt werden [1]. Entweder entfaltet der Katalysator eine hohe Aktivität bei kleiner Lebensdauer oder umgekehrt. Am Beispiel des Katalysators  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  konnte nun aber gezeigt werden, dass eine homogene Hydrierung ohne Solvens möglich ist und dann bei Temperaturen von 80–95°C und 10 atm  $\text{H}_2$ -Druck je nach Substrat mittlere Aktivitäten  $\bar{a}$  von 15–30 und Umsatzzahlen *UZ* bis 21000 erreichbar sind [1]. Damit wurde nachgewiesen, dass auch mit homogenen Hydrierungskatalysatoren die Leistungsfähigkeit heterogener Katalysatoren im Prinzip erreichbar ist. Diese ermutigenden Ergebnisse wurden nun weiter verfolgt mit dem Ziel in thermischer Reaktionsführung noch optimalere  $\bar{a}$  und *UZ*-Werte zu erhalten, da die photoinduzierte homogene und streng selektive Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien zu Cyclohexen bereits bei  $\bar{a} = 196$  eine *UZ* = 96260 ergab [2]. In der vorliegenden Arbeit wurde nun zunächst der Einfluss des Liganden L in  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  auf die Katalysatorleistung untersucht, um dann mit dem aktivsten Katalysator optimale Reaktionsbedingungen zu finden.

TABELLE 1

STARTAKTIVITÄT  $a_0$  (in den ersten 30 Min.), MITTLERE AKTIVITÄT  $\bar{a}_0$  UND UMSATZZAHL  $UZ_0$  IN DER REAKTIONSDAUER 8 STUNDEN DER HOMOGENEN KATALYTISCHEN HYDRIERUNG UNGESÄTTIGTER SUBSTRATE S MIT DEM KATALYSATOR  $\text{IrCl}_2\text{COL}_2$ , ALS FUNKTION DER LIGANDEN L. Katalysator: 0.025 mMol; Substrat: 500 mMol;  $p_{\text{total}} = 10$  atm.

Nr.	S	$t$ (°C)			$L = \text{P(Ph)}_3$			$L = \text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_7)_3$			$L = \text{P(OPh)}_3$			$L = \text{P}(C_6H_{11})_3$		
		$a_0$	$\bar{a}_0$	$UZ_0$	$a_0$	$\bar{a}_0$	$UZ_0$	$a_0$	$\bar{a}_0$	$UZ_0$	$a_0$	$\bar{a}_0$	$UZ_0$	$a_0$	$\bar{a}_0$	$UZ_0$
1	Acrylsäureäthylester (ACAE)	80	19	17	6100	0	1.9	690	18,5	17	6140	100%				
2	Crotonsäureäthylester (CSAE)	80	10	4.4	1500	25	18.7	6720	0.6	0.7	250	100%				
3	Crotonaldehyd (CAH)	80	1.4	6	2150	1.5	4.2	1500	4.4	25	9000	67%				
4	Maleinsäuredimethylester (MDME)	110	11.9	4.4	1580	8	6.9	2490	2.5	1.1	300	18	14	5040	100%	
5	Fumarsäuredimethylester (FDME)	120	2.0	2.0	720	1.7	4.2	1530	0.5	0.4	160	3.3	6	1800	100%	
6	Styrol	96	60	52.8	19000	77	73.7 <sup>a</sup>	17700 <sup>d</sup>	50	50.5	18200	80	60.0 <sup>d</sup>	16680 <sup>d</sup>	95%	

<sup>a</sup>Reaktionszeit  $t = 4$  Stunden, <sup>b</sup> $\bar{a}_0$  für  $L = \text{P}(C_6H_{11})_3$ , in % vom jeweils optimalen Katalysator  $\text{IrCl}_2\text{COL}_2$ .

## Experimentelle Ergebnisse

Um sicherzustellen, dass die Katalyse homogen abläuft, wurde eine kombinierte Metall-Glas-Apparatur verwendet [3]. Die Ergebnisse über den Einfluss der Liganden L in  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  auf die Anfangsaktivität  $a_0$  und die mittlere Aktivität  $\bar{a}_t$  über die Reaktionszeit  $t$ , für Hydrierungen unter vergleichbaren Bedingungen mit  $t = 6$  Stunden als Funktion der Substrate S sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Für ein vorgegebenes Substrat hängt  $\bar{a}_6$  und  $UZ_6$  jeweils vom Liganden L in  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  ab, eine Beobachtung, welche bereits früher bei der Hydrierung in Toluol bei Normaldruck gemacht wurde [4]. Allerdings werden mit  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  bei den Substraten ACAE, CSAE, MDME, FDME die höchsten mittleren Aktivitäten erhalten (siehe letzte Spalte der Tab. 1) und auch für Styrol, CAH liegen diese Werte mit 95% und 67% noch sehr gut. Es wurde nun mit den Ergebnissen der Tab. 1 versucht durch Variation der Temperatur und der Katalysatoreinwaage höhere mittlere Aktivitäten  $\bar{a}_t$  und somit Umsatzzahlen  $UZ_t$  zu erhalten. Fig. 1 zeigt am Beispiel des CAH (Kurve 1 und 2), dass

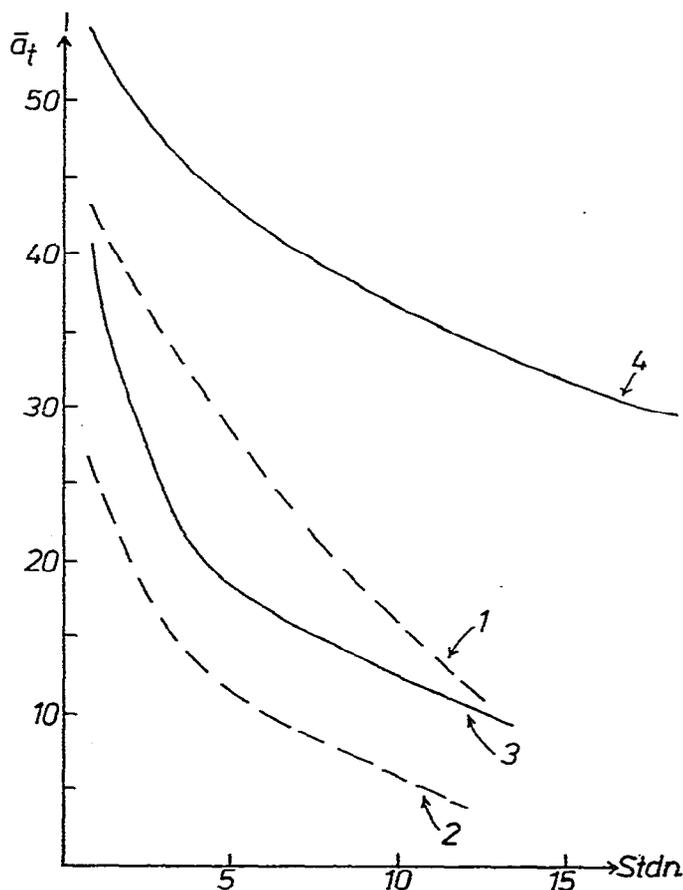


Fig. 1. Änderung der mittleren Katalysatoraktivität  $\bar{a}_t$  mit der Reaktionszeit  $t$  bei der homogenen Hydrierung von CAH (600 mMol) mit  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ;  $\text{L} = \text{P}(\text{O}=\text{Ph})_3$ ;  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  (—); Gesamtdruck: 10 atm. Kurven 1:  $80^\circ\text{C}$  und  $K_a = 0.025$  mMol; 2:  $95^\circ\text{C}$  und  $K_a = 0.0125$  mMol; 3:  $80^\circ\text{C}$  und  $K_a = 0.025$  mMol; 4:  $95^\circ\text{C}$  und  $K_a = 0.00625$  mMol.

Erhöhung der Temperatur bei gleichzeitiger Erniedrigung der Katalysatoreinwaage von  $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh}_3)]_2$  entgegen der Erwartung kleinere  $\bar{a}_t$  Werte ergibt, während mit dem Katalysator  $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$  bei  $95^\circ\text{C}$  wesentlich höhere  $\bar{a}_t$  Werte als bei  $80^\circ\text{C}$  (Fig. 1 Kurve 3 und 4) erhalten werden. In analoger Weise wurden die anderen Substrate der Tab. 1 bezüglich der Parameter Katalysatoreinwaage und Temperaturerhöhung getestet. Es zeigte sich, dass bei sehr kleinen Katalysatoreinwaagen und Temperaturen über  $80^\circ\text{C}$   $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$  der effektivste Katalysator ist. Die Ergebnisse dieser Versuche enthält Tab. 2, welche zeigt, dass bei geeigneter Wahl des Liganden L in  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  und der Reaktionsbedingungen mit diesem Katalysator mittlere Aktivitäten  $\bar{a}_t$  bis 180 und Umsatzzahlen  $UZ_t$  bis 150 000 erreichbar sind. Somit kann auch mit homogenen Hydrierungskatalysatoren die Leistungsfähigkeit heterogener Katalysatoren erreicht werden. Da weiterhin wie die Versuche Nr. 4 und 5 der Tab. 2

TABELLE 2

BEDINGUNGEN FÜR OPTIMALE  $\bar{a}_t$  UND  $UZ_t$  DER HOMOGENEN KATALYTISCHEN HYDRIERUNG VON SUBSTRATEN S OHNE SOLVENS MIT DEM KATALYSATOR  $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$

Nr.	Ka (mMol)	S (mMol)	p (atm)	T ( $^\circ\text{C}$ )	t (Std.n.)	$\bar{a}_t$	$UZ_t$
1	0.006	MDME, 400	15	120	102	10	61300
2	0.00625	CAH, 600	10	95	26	24	37700
3	0.003	ACAE, 400	10	80	12	180	130000
4	0.003	CSAE, 500	10	110	30	84.5	152200
5	0.003	Styrol, 500	10	95	32	70.3	135000

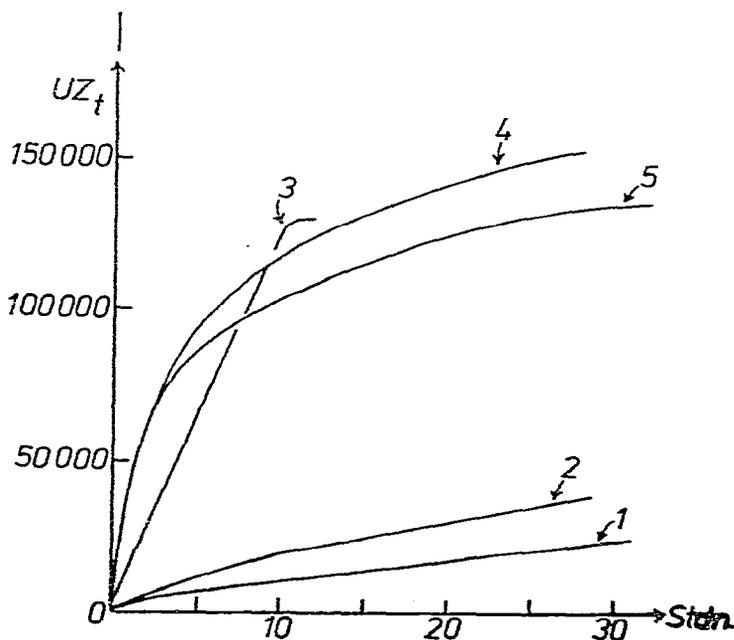


Fig. 2. Zeit-Umsatzkurven der homogenen katalytischen Hydrierung von Substraten mit  $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$  bei  $p = 10-15$  atm und  $T = 80-120^\circ\text{C}$ ; Substrate: MDME (1), CAH (2), ACAE (3), CSAE (4), Styrol (5). Kurven-Nr. ist identisch mit Versuchs-Nr. der Tab. 2, dort genaue Bedingungen.

zeigen bei einem Verhältnis Substrat/Katalysator = 166 660/1 sehr hohe  $\bar{a}_t$  und  $UZ_t$ -Werte erhalten werden, ist der Einsatz von Edelmetallkatalysatoren vom Preis her gesehen kein Hindernis mehr.

Aus den Zeit-Umsatzkurven der Fig. 2 entnimmt man den interessanten Befund, dass ACAE bis zu einem Umsatz von 90% in einer Reaktion Pseudo-Nullter-Ordnung hydriert wird, was zu dem Schluss führt, dass die Dissoziationskonstante  $K_D$  des Katalysator-Substrat-Komplexes klein sein muss [5]. Die Umsatz-Zeit-Kurven von Styrol und CSAE flachen nach ungefähr 30% Umsatz ab. In separaten Versuchen wurde nachgewiesen, dass nach Zugabe von frischem Styrol bzw. CSAE für beide Substrate die Umsatz-Zeit Kurve reproduziert werden können, was eine Desaktivierung des Katalysators während der Reaktionszeit ausschliesst [5]. Die Abnahme der Katalysatoraktivität kann in diesen Fällen durch die Verdünnung des Substrates durch die zunehmende Produktbildung verursacht werden, wenn  $K_D$  in der Grössenordnung der Substratkonzentration liegt [5].

### Versuchsteil

Apparatur, Messmethoden und Katalysatorherstellung wurden bereits mitgeteilt [3, 6]. Die Substrat ACAE (stabilisiert mit 0.01% Hydrochinonmonomethyläther) und FDME wurden nicht vorbehandelt, CSAE und CAH wurden bei Normaldruck, Styrol und MDME bei 20 Torr destilliert; Katalysator und Substrat wurden ins Reaktionsgefäss gegeben, 3 Minuten unter Luft gerührt, das Gefäss evakuiert,  $H_2$ -Gas aufgegeben, der Heizmantel des Reaktionsgefässes an den aufgeheizten Thermostaten angeschlossen und nach Temperaturausgleich die Hydrierung durch Rühren gestartet. Gemessen wurde die  $H_2$ -Aufnahme als Funktion der Zeit und die Produktbildung wurde zusätzlich durch GLC (Varian 2800, Carbowax; für Styrol und CSAE; Apiezon) kontrolliert.

### Dank

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

### Literatur

- 1 W. Strohmeier und M. Lukács, J. Organometal. Chem., 129 (1977) 331.
- 2 W. Strohmeier und H. Steigerwald, J. Organometal. Chem., 125 (1977) C37.
- 3 W. Strohmeier und A. Kaiser, J. Organometal. Chem., 114 (1976) 273.
- 4 W. Strohmeier, R. Fleischmann und T. Onoda, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 281.
- 5 W. Strohmeier und E. Hitzel, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 257.
- 6 W. Strohmeier und L. Weigelt, J. Organometal. Chem., 125 (1977) C40.