

*Journal of Organometallic Chemistry*, 145 (1978) 189–194  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## HOMOGENE, KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON ALDEHYDEN MIT $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ BEI UMSATZZAHLEN UZ BIS 95 000

WALTER STROHMEIER \* und LUISE WEIGELT

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

(Eingegangen den 5. September 1977)

### Summary

Linear and branched aliphatic as well as aromatic aldehydes are very effectively and homogeneously hydrogenated with the catalyst  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  between 160 and 200°C and  $p(\text{H}_2) = 15$  atm. Mean catalyst activities  $\bar{a}_2$  up to 243 and turnover numbers up to 95 000 were observed. With branched aliphatic aldehydes no side reactions were found and selectivity regarding the formation of alcohol was up to 99%. A very simple method for catalyst preparation is given.

### Zusammenfassung

Sowohl lineare und verzweigte aliphatische als auch aromatische Aldehyde werden sehr schnell und homogen zwischen 160 und 200°C mit dem Katalysator  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  bei  $p(\text{H}_2) 15$  atm hydriert. Mittlere Katalysatoraktivitäten  $\bar{a}_2$  bis zu 243 und Umsatzzahlen bis 95 000 wurden erhalten. Mit verzweigten aliphatischen Aldehyden wurden keine Nebenreaktionen gefunden, die Selektivität bezüglich der Bildung des Alkohols war bis zu 99%. Es wird eine sehr einfache Methode zur Herstellung des Katalysators angegeben.

### Einleitende Bemerkungen

Die überwiegende Mehrzahl der Untersuchungen zur homogenen katalytischen Hydrierung mit Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren befassen sich mit der Hydrierung der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindung [1]. Für die wesentlich interessantere Hydrierung funktioneller Gruppen wie  $\text{>C=O}$  oder  $\text{—C}\equiv\text{N}$  konnten bisher nur wenige und nicht sehr effektive homogene Katalysatoren gefunden werden. So wurde beobachtet, dass z.B. die  $\text{C=O}$  Gruppe im Butanal mit  $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3$ , gelöst in Essigsäure plus Toluol quantitativ hydriert wird [2]. Wie eigene Untersuchungen zeigten, ist die Hydrierung von aliphatischen und aromatischen Aldehyden in Substanz ohne Solvens möglich, wenn als Kata-

TABELLE 1

MITTLERE AKTIVITÄT  $\bar{\sigma}_2$  NACH 2 STUNDEN UND  $\bar{\sigma}_1$  NACH  $t$  STUNDEN REAKTIONSEIT UND UMSATZ-ZAHLEN  $U_{Z_1}$  BEI DER HOMOGENEN HYDRIERUNG VON ALDEHYDEN IN SUBSTANZ MIT DEM KATALYSATOR  $Ka = RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_3$

(AL = Aldehyd; OL = Alkohol; HOS = höher als OL siedende Nebenprodukte (Angabe in Mol %);  $p(H_2)$  15 atm.)

Nr.	Substrat S	mMol S	mMol K	mMol $PPh_3$	T (°C)	$\bar{\sigma}_2$	U <sub>Z<sub>1</sub></sub>	t	$\bar{\sigma}_1$	U <sub>Z<sub>1</sub></sub>	Ansatz enthielt nach t Stdn.		
											AL	OL	HOS
1	Butanal	300	0.01	—	160	64	7680	12	36	24 000	2	87	11
2	Pentanal	300	0.01	—	160	80	9600	11	37.3	24 600	2	82	18
3	Hexanal	300	0.01	—	160	86	10300	20	13.5	16 200	11	54	35
4	Heptanal	300	0.01	—	160	27	3240	22	9.5	12 600	28	42	30
5	Heptanal	300	0.025	—	160	29.5	3540	22	7.7	10 200	5	85	10
6	Heptanal	300	0.025	0.05	160	32	3840	36	4.9	10 600	3	88	0
7	Heptanal	300	0.01	—	180	88	10560	5	50	15 000	30	50	20
8	Heptanal	300	0.01	0.02	180	97.5	11 700	5	61	18 300	16	61	23
9	Heptanal	300	0.025	0.05	180	74.5	8940	4	45	10 800	2	90	8
10	2-Äthylbutanal	300	0.01	—	160	29	3480	24	14.6	21 000	28	70	2
11a	2-Methylpentanal	300	0.01	—	160	67	8040	7	58	24 360	16 <sup>a</sup>	84 <sup>u</sup>	0 <sup>d</sup>
11b	plus	300	0.01	—	160	62.5	7500	9	53.5 <sup>a</sup>	50 400 <sup>a</sup>	2	98	0
12	2-Äthylhexanal	300	0.01	—	160	66.5	8000	11	44.5	29 400	2	99	0
13	2-Methylpentanal	600	0.01	—	160	107	12840	12	82.5	59 400	1	99	0
14	2-Methylpentanal	300	0.005	—	160	100	12000	20	48	57 600	4	96	0
15	Pentanal	600	0.01	—	160	108	12950	13.5	53.1	43 000	2	72	26
16	Benzaldehyd	300	0.01	—	160	56.5	6660	18	26.4	28 500	5	95	0
17	Benzaldehyd	600	0.01	—	180	150	18000	14	66.7	56 000	7	93	0
18	Benzaldehyd	600	0.005	—	200	242	29100	8.5	122	62 400	47	52	1
19	Benzaldehyd	600	0.005	0.025	200	333	40000	6.5	243	95 000	20	79	1

<sup>a</sup> Über die Gesamtzeit  $t = 16$  Stunden.

lysator eine in situ aus  $\text{H}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3$  und Eisessig hergestellte Komplexverbindung eingesetzt wird. Im Temperaturbereich von 80–110°C bei  $p(\text{H}_2)$  10 atm wurden Umsatzzahlen UZ (mMol Produkt/mMol Katalysator) bis 8000 und mittlere Katalysatoraktivitäten  $a_t$  (mMol Produkt/mMol Ka  $\times$  min) bis 11 erhalten [3]. In der Literatur wurde weiterhin erwähnt, dass Aldehyde auch mit  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  homogen mit oder ohne Solvens hydriert werden können [4]. Im Zuge unserer systematischen Untersuchungen zur Katalysatorleistung als Funktion des Zentralatoms der Komplexe und der funktionellen Gruppe des Substrates wurde nun die Leistungsfähigkeit des Komplexes  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  bezüglich der Hydrierung von Aldehyden quantitativ festgestellt.

### Experimentelle Ergebnisse

Orientierende Versuche ergaben zunächst, dass der günstigste Temperaturbereich für die Hydrierung zwischen 160–180°C liegt. Unterhalb 160°C wird nur eine mässige Katalysatorleistung beobachtet, bei Temperaturen um 200°C wird zu Beginn der Reaktion die Geschwindigkeit der sehr schnellen  $\text{H}_2$ -Aufnahme durch den Übergang:  $\text{H}_2$ -Gas zu  $\text{H}_2$ , gelöst im Reaktionsmedium bestimmt, und im Verlaufe der Reaktion nimmt dann die Katalysatoraktivität beträchtlich ab, da man bei 200°C am Beginn der Instabilität des Komplexes arbeitet.

Die Ergebnisse der gezielten Versuche sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Sie ergeben die folgenden Informationen:

(1) Bei 160°C werden die linearen aliphatischen Aldehyde Butanal, Pentanal und Hexanal (Nr. 1, 2 und 3) bei einem Verhältnis von Substrat S : Katalysator Ka = 30 000 : 1 in homogener Katalyse sehr schnell mit Anfangskatalysatoraktivitäten  $\bar{a}_2$  von 64 bis 84 hydriert. Bei Heptanal liegt  $\bar{a}_2$  mit 27 niedriger (Nr. 4). In allen Fällen wurde jedoch die Bildung höhersiedender Produkte (HOS), welche nicht näher identifiziert wurden, beobachtet. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt wäre eine Aldolkondensation, welche synchron mit der Hydrierung abläuft.

(2) Die Bildung dieser Nebenprodukte kann, was am Beispiel des Heptanals untersucht wurde, wesentlich reduziert werden, wenn man das Verhältnis S : Ka von 30 000 auf 12 000 : 1 verringert (Nr. 4 und 5). Die Geschwindigkeit der Hydrierung, gekennzeichnet durch die  $\text{H}_2$ -Aufnahme als Funktion der Zeit, erfolgt dann etwa um den Faktor 2.5 schneller (Fig. 1, Kurve 1a und 1b). Sie drängt die Bildung der Nebenprodukte zurück.

(3) Versuche, die Nebenreaktionen durch Zugabe von freien  $\text{PPh}_3$  zurückzudrängen, führten bei 160°C (Nr. 5 und 6) und 180°C (Nr. 7 und 8) zu keinem Erfolg. Jedoch wird auch bei 180°C die Bildung der Nebenprodukte verringert, wenn bei S : Ka = 12 000 : 1 gearbeitet wird (Nr. 8 und 9).

(4) Erhöhung der Reaktionstemperatur von 160 auf 180°C steigert die Anfangsaktivität  $\bar{a}_2$  etwa um den Faktor 2 bis 3 (Nr. 5 und 7 sowie 6 und 9). Wesentlicher ist jedoch die Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute um den Faktor 8, da bei 160°C 88% Alkohol erst in 36 Stunden gebildet werden (Nr. 6), während bei 180°C 84% Alkohol bereits in 4 Stunden vorhanden sind (Nr. 9).

(5) Die in 2-Stellung substituierten Aldehyde: Äthylbutanal, Methylpentanal und Äthylhexanal (Nr. 10, 11b, 12, 13 und 14) werden analog zu den linearen Aldehyden ebenfalls sehr schnell durchhydriert. Es treten jedoch keine Neben-

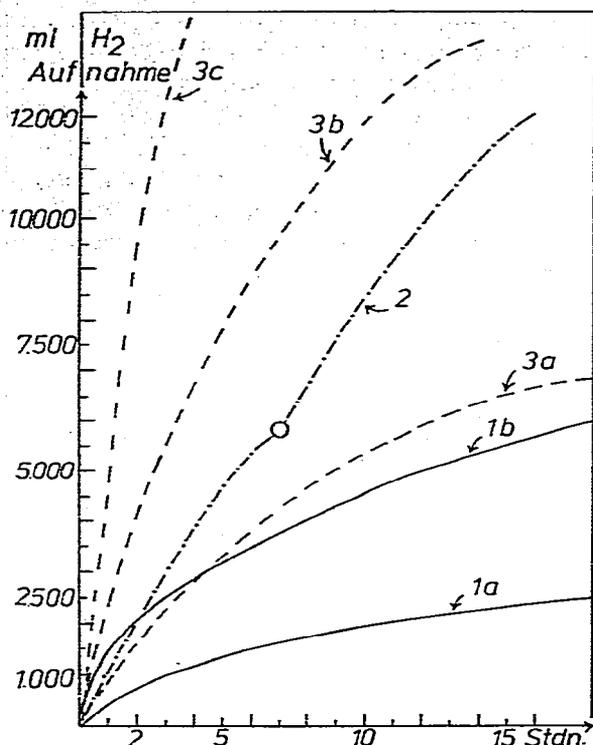


Fig. 1. ml  $H_2$ -Aufnahme als Funktion der Zeit, der Temperatur und Katalysatoreinwaage bei der homogenen Hydrierung von Aldehyden mit  $RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2$  bei  $p(H_2) = 15$  atm. Kurve 1: Heptanal (300 mMol) (a)  $K_a = 0.01$  mMol; (b)  $K_a = 0.025$  mMol; Kurve 2: 2-Methylpentanal (300 mMol),  $K_a = 0.01$ ; O  $\hat{=}$  Produkt abgezogen und 300 mMol Substrat dazugegeben. Kurven 3: Benzaldehyd (600 mMol);  $K_a = 0.01$  mMol; (a)  $T = 160^\circ C$ ; (b)  $T = 180^\circ C$ ; (c)  $T = 200^\circ C$  (Werte aus Nr. 19 umgerechnet auf  $K_a = 0.01$  mMol).

reaktionen auf, so dass diese Aldehyde bei optimal gewählten Versuchsbedingungen bis zu 99%iger Selektivität durchhydriert werden können (z.B. Nr. 13).

(6) Die Hydrierung kann auch, wie Versuch Nr. 13, 14 und 15 zeigen, bei einem Verhältnis  $S : K_a = 60\ 000 : 1$  mit der gleichen Effektivität wie bei  $30\ 000 : 1$  durchgeführt werden, wobei Umsatzzahlen UZ bis 59 400 bei einer mittleren Katalysatoraktivität von  $\bar{a}_{12} = 82.5$  erhalten werden (Nr. 13), was für einen homogenen Katalysator eine sehr hohe Leistung darstellt, welche in der gleichen Größenordnung liegt wie sie für hochaktive heterogene Edelmetallkatalysatoren gefunden wurde [5]. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Katalysator ohne Verlust an Aktivität mehrmals verwendet werden kann. So wurde bei Versuchen gemäss 11a nach 13.5 Stunden bei  $UZ = 24\ 350$  das Produkt bei  $160^\circ C$  durch Entspannen und Anlegen eines Vakuums bis auf 2 ml abgezogen, nochmals 300 mMol Substrat hinzugefügt (Versuch 11b), welches, wie Fig. 1, Kurve 2 zeigt, mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit hydriert wurde.

(7) Auch aromatische Aldehyde wie z.B. Benzaldehyd (Nr. 16 und 17) werden von dem Katalysator  $RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2$  sehr schnell und ohne Nebenreaktionen durchhydriert. Mit diesem Substrat wurde noch der Einfluss weiterer Temperaturerhöhung auf die Katalysatoraktivität untersucht (Nr. 18 und 19 und Fig. 1,

Kurve 3). Bei 200°C und  $S : K_a = 120\,000$  startet die Hydrierung extrem schnell, sie nimmt jedoch relativ schnell ab und nach 52%igem Umsatz in 8.5 Stunden war der Katalysator desaktiviert. Setzt man dem System jedoch 0.025 mMol  $PPh_3$  zu, so erhält man in 6.5 Stunden bereits 79%igem Umsatz bei einer mittleren Katalysatoraktivität von  $\bar{a}_{6.5} = 243$  und  $UZ = 95\,000$ . Generall wurde beobachtet, dass durch Zusatz von  $PPh_3$  zu dem Katalysator  $RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2$  dessen Aktivität bei der Hydrierung von Aldehyden stets erhöht wird (Nr. 5 und 6; 7 und 8; 18 und 19, sowie weitere noch nicht publizierte Ergebnisse).

Am Beispiel der Optimierung der homogenen Hydrierung von C=C Doppelbindung mit dem Katalysator  $IrCl(CO)_2$  konnte gezeigt werden, dass durch Variation der Liganden L eine gezielte Erhöhung der Katalysatorleistung möglich ist [6]. In Analogie zu diesen Ergebnissen dürfte auch für die hier untersuchte homogene Hydrierung der Aldehydgruppe mit  $RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2$  eine noch weitergehende Steigerung der Katalysatorleistung durch Variation der geladenen und ungeladenen Liganden in  $RuX_2(CO)_2L_2$  möglich sein.

### Versuchsteil

Die Hydrierungen erfolgten in einer kombinierten Metall—Glas-Apparatur [7]. Der Katalysator wurde in das Reaktionsgefäß gegeben, dieses an die Druckapparatur angesetzt, evakuiert,  $N_2$  aufgegeben, evakuiert, das Substrat eingesaugt (genaue Manipulationen siehe [7]),  $N_2$  aufgegeben, unter Rühren evakuiert,  $N_2$  aufgegeben (2 mal), evakuiert und  $H_2$  aufgegeben. Der Reaktionsansatz wurde ohne Rühren mit einem vorgeheizten Thermostaten auf die Reaktionstemperatur gebracht, und die Hydrierung durch Rühren gestartet. Die linearen Aldehyde waren käufliche Produkte, die verzweigten Aldehyde wurden von der Ruhrchemie und der BASF zur Verfügung gestellt. Die Substanzen wurden vor dem Einsatz bei 760 oder 10 Torr destilliert. Die Berechnung der Aktivitäten  $a$  und Umsatzzahlen  $UZ$  erfolgte aus der  $H_2$ -Aufnahme als Funktion der Zeit und wurde durch GLC-Analyse (Varian 920 an Carbowax) mit automatischer Peak-Integration durch Vergleich mit authentischen Proben kontrolliert. Die bei der Hydrierung der linearen Aldehyde auftretenden 4 Nebenprodukte, welche im GLC generell nach dem Alkohol erscheinen, wurden nicht identifiziert.

Die Herstellung und Isolierung des Katalysators  $RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2$  erfolgte durch Variation der im Prinzip in [4] angegebenen Methode indem 0.260 g  $RuCl_3 \times H_2O$  (0.97 mMol bezogen auf 37.8% Ru-Gehalt) und 0.7 gr  $PPh_3$  (2.67 mMol) zu 50 ml Äthanol in einen 100 ml Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Hg-Absperrventil gegeben wurden. Bei Raumtemperatur wurde dann  $CO : H_2 = 1 : 1$  eingeleitet, nachdem die Luft verdrängt war, wurde gerührt und die Lösung in 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselte während der Reaktion von dunkelbraun über grün nach fast farblos. Nach 4 Stunden wurde der Gasstrom abgestellt, die Lösung über Nacht unter  $CO/H_2$  abkühlen gelassen, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.63 g (84% Theorie).

### Dank

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

chemie und der BASF für die Substrate und die authentischen Proben zur Produktkontrolle.

### Literatur

- 1 B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, John Wiley & Sons, London, 1973.
- 2 R.S. Coffey, *Chem. Commun.*, (1967) 923.
- 3 W. Strohmeier und H. Steigerwald, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) C43.
- 4 D.R. Fahey in P.N. Rylander und H. Greenfield (Ed.), *Catalysis in Organic Syntheses*, Academic Press, London, 1976, p. 293.
- 5 W. Strohmeier und M. Lukács, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 331.
- 6 W. Strohmeier und M. Lukács, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) C47.
- 7 W. Strohmeier und A. Kaiser, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 273.