

*Journal of Organometallic Chemistry*, 108 (1976) 393–399  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT $r$ BEI DER HOMOGENEN, KATALYTISCHEN DECARBONYLIERUNG VON $C_6H_5COBr$ UND $C_6H_5CH_2COCl$ MIT $RhCl(PPh_3)_3$ UND $RhX(CO)(PPh_3)_2$

WALTER STROHMEIER\* und PETER PFÖHLER

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Oktober 1975)

### Summary

Homogeneous catalytic decarbonylation of  $C_6H_5COBr$  and  $C_6H_5CH_2COCl$  with  $RhCl(PPh_3)_3$  and  $RhX(CO)(PPh_3)_2$  starts at about  $170^\circ C$  and becomes very fast between  $200$  and  $230^\circ C$ . Reaction rates  $r$  up to  $1000 \text{ mmol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  were observed. The reaction rate  $r$  depends on the ligand  $X$  in  $RhX(CO)(PPh_3)_2$ , with  $r(X = Br) > r(X = Cl) > r(X = I)$ , but even with the very active catalyst  $RhBr(CO)(PPh_3)_2$  no catalytical decarbonylation occurred below  $170^\circ C$ . UV irradiation had no influence on reaction rate. Time-turnover-curves were measured as a function of temperature.

### Zusammenfassung

Die homogene katalytische Decarbonylierung von  $C_6H_5COBr$  und  $C_6H_5CH_2COCl$  mit  $RhCl(PPh_3)_3$  und  $RhX(CO)(PPh_3)_2$  startet bei ungefähr  $170^\circ C$  und wird sehr schnell zwischen  $200$  und  $230^\circ C$ . Reaktionsgeschwindigkeiten  $r$  bis zu  $1000 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  wurden beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  hängt vom Liganden  $X$  in  $RhX(CO)(PPh_3)_2$  ab mit  $r(X = Br) > r(X = Cl) > r(X = I)$ , aber auch mit dem sehr aktiven Katalysator  $RhBr(CO)(PPh_3)_2$  erfolgt keine katalytische Decarbonylierung unter  $170^\circ C$ . UV-Bestrahlung hatte keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Zeit-Umsatzkurven wurden als Funktion der Temperatur gemessen.

Der vielseitig verwendbare Katalysator  $RhXL_3$  ( $X = \text{Halogen}$ ,  $L = \text{Phosphin}$ ) ist auch ein sehr aktiver homogener Katalysator für die Decarbonylierung von Säurechloriden  $RCOX$  [1] und Aldehyden [2]. Diese Decarbonylierung verläuft mit geeigneten Substraten bereits bei Raumtemperatur als stöchiometrische Reaktion nach Gl. 1 ab, wobei der Rhodiumcarbonylkomplex  $RhCl(CO)L_2$  gebildet wird [2–4].



TABELLE 1

REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT  $r$  IN DEN ERSTEN 10 MINUTEN NACH DEM START DER DE-CARBONYLIERUNG VON 17 mMol  $C_6H_5COBr$  MIT 0,02 mMol  $RhCl(PPh_3)_3$  ALS FUNKTION DER TEMPERATUR SOWIE DER MAXIMAL ERREICHBARE UMSATZ IN DER ZEIT  $t$  MINUTEN

Nr.	T (°C)	r (mMol l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Maximaler Umsatz	
			%	t (min)
1	170	5	23	420
2	180	45	93	1020
3	190	100	100	800
4	200	130	100	200
5	205	190	100	200
6	210	520	100	200
7	220	700	58	100
8	230	1000	53	30

Abspaltung beobachtet. Der Ansatz konnte mit 93%iger Ausbeute decarbonyliert werden. Wie Fig. 1 zeigt, verläuft die Decarbonylierung bei 190, 200, 205 und 210°C sehr schnell bis zu 100% Umsatz. Bei 220 und 230°C werden dann, wie Tab. 1 zeigt, extrem grosse Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht ( $r = 700$  bzw.  $1000 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), so dass 50% Umsatz bereits nach 14 bzw. 7 Minuten erreicht wird. Nach dieser Zeit ist der Katalysator jedoch desaktiviert. Die Decarbonylierung kann mit hoher Ausbeute in optimaler Zeit nur in dem engen Temperaturbereich von 200 bis 210°C durchgeführt werden.

Trägt man die  $\log r$  Werte der Tab. 1 gegen  $1/T$  auf (Fig. 2), so erhält man innerhalb der experimentellen Messgenauigkeit im Temperaturbereich 180–230°C eine lineare Funktion, aus welcher sich die Aktivierungsenergie  $\Delta E$  zu  $\sim 30 \text{ Kcal}$  errechnet. Wie Fig. 2 zeigt, liegt der experimentell gefundene Wert für 170°C ausserhalb der Fehlergrenze bei zu kleinen Werten.

Es wurde daher vermutet, dass sich der Komplex  $RhCl(CO)(PPh_3)_2$  im Temperaturbereich um 200°C in einen isomeren Komplex umwandelt, der dann

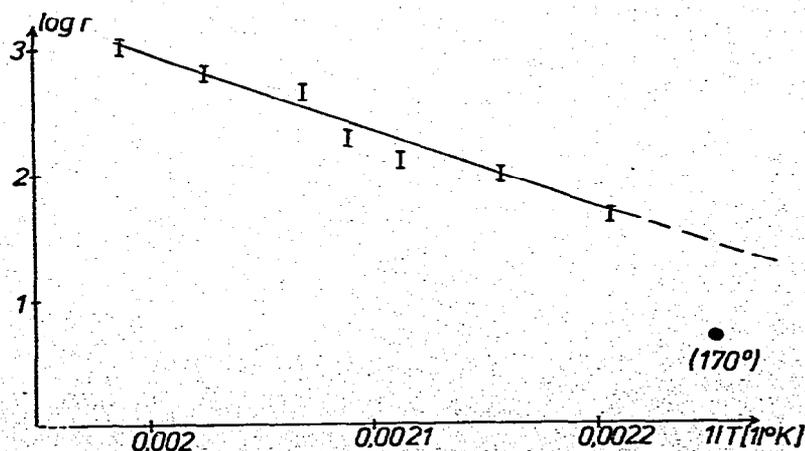


Fig. 2.  $\log r$  gegen  $1/T$  für die homogene katalytische Decarbonylierung von 17 mMol  $C_6H_5COBr$  mit 0,02 mMol  $RhCl(PPh_3)_3$ .

wesentlich leichter CO abspaltet, um den katalytischen Zyklus zu starten. Durch differentielle Thermoanalyse konnte tatsächlich gezeigt werden, dass  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  sowie  $\text{RhBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  bei 211 bzw. 199°C ein scharfes exothermes Signal geben. Ob sich dieser, am festen Katalysator beobachtete Effekt auch auf den im Substrat gelösten übertragen lässt, kann nicht entschieden werden.

(2) *Reaktionsgeschwindigkeit der Decarbonylierung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$*

Um sicherzustellen, dass der enge Temperaturbereich, in welchem eine sehr schnelle und quantitative Decarbonylierung möglich ist nicht vom Substrat abhängt, wurde unter den gleichen Bedingungen auch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$  mit  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  decarbonyliert. Die Ergebnisse waren analog wie mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ . Der günstigste Bereich war wieder bei 200–210°C. Die Decarbonylierung verläuft mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$  bei vergleichbaren Temperaturen etwas schneller, jedoch wurde auch mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$  bei Temperaturen von 150°C und tiefer keine CO-Abspaltung beobachtet.

(3) *Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  der Decarbonylierung mit  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  in situ hergestellt*

Da bei der katalytischen Decarbonylierung von  $\text{RCOX}$  aus  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  zunächst  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  entsteht, wurde unter gleichen Bedingungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$  (17 mMol) mit je 0.02 mMol  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ , in situ hergestellt aus  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  und  $\text{PPh}_3$  [6], decarbonyliert. Wie Fig. 3 zeigt, nimmt bei 200°C die Decarbonylierung zu in der Reihe ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ):  $r(\text{RhClL}_3) < r(\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2) < r(\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2 \text{ in situ})$ . Die entsprechenden  $r$  Werte sind 130, 180 und 590 ( $\text{mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

Mit  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  trat bei 200°C keine Decarbonylierung des Benzoylbromides ein. Der Komplex zersetzte sich.

Nachdem  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ , hergestellt in situ bei 200°C,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$  sehr

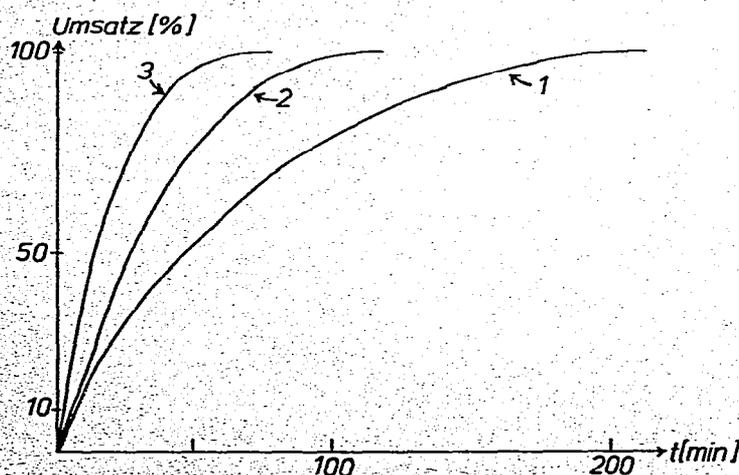


Fig. 3. Zeit-Umsatzkurven der homogenen katalytischen Decarbonylierung von 17 mMol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$  mit je 0.02 mMol  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Kurve 1)  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  (Kurve 2) und  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  hergestellt in situ (Kurve 3) bei 200°C.

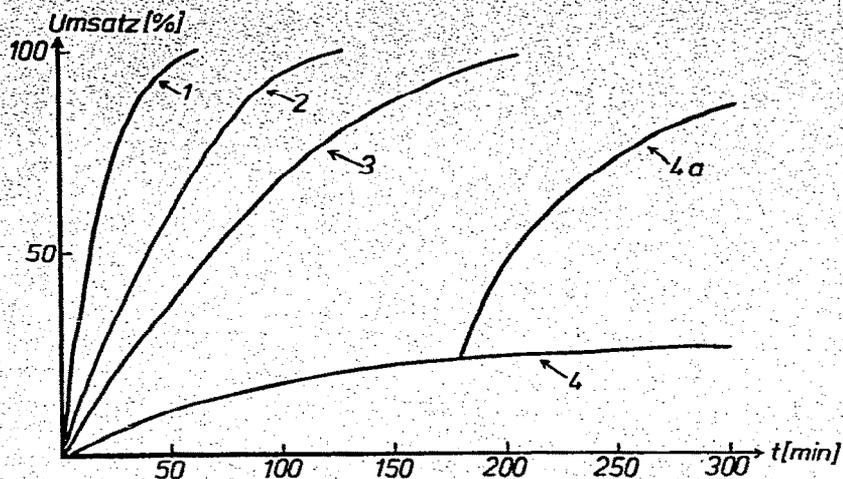


Fig. 4. Zeit-Umsatzkurven der homogenen katalytischen Decarbonylierung von 17 mmol  $C_6H_5COBr$  mit je 0,02 mmol  $RhX(CO)(PPh_3)_2$  bei  $200^\circ C$ ; 1:  $X \equiv Brom$ ; 2:  $X \equiv Chlor$ ; 3:  $X \equiv Jod$ ; 4:  $X \equiv Brom$  bei  $170^\circ C$ ; 4a:  $X \equiv Brom$  (3 Stunden bei  $170$  dann bei  $200^\circ C$ ).

schnell decarbonyliert, wurden mit diesem Katalysator Versuche bei  $90^\circ C$  über 24 Stunden durchgeführt. Es trat keine CO-Abspaltung auf.

#### (4) Einfluss des Liganden X auf die Reaktionsgeschwindigkeit $r$ der Decarbonylierung.

Benzoylbromid wurde bei  $200^\circ C$  mit den Katalysatoren  $RhX(CO)(PPh_2)_2$  ( $X = Cl, Br, J$ ) decarbonyliert. Wie die Zeit-Umsatzkurven der Fig. 4 zeigen, wird mit  $RhBr(CO)(PPh_3)_2$  bei  $r = 340$  ( $mmol l^{-1} min^{-1}$ ) ein wesentlich schnellerer Umsatz als mit dem entsprechenden Chlor- und Jod-Komplex erreicht, für welche  $r = 180$  bzw.  $100$  ist. Es wurde daher mit dem Brom-Komplex die Decarbonylierung bei  $170^\circ C$  untersucht. Wie die Kurve 4 der Fig. 4 zeigt, startet bei dieser Temperatur die Decarbonylierung ( $r = 15$ ), wird aber mit zunehmender Reaktionszeit immer langsamer. In 10 Stunden konnten nur 30% Substrat decarbonyliert werden. Dass diese Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei  $170^\circ C$  nicht durch eine vollständige Desaktivierung oder Zersetzung des Katalysators bedingt ist, zeigt die Kurve 4a, bei welcher der Ansatz zunächst 180 Minuten bei  $170^\circ C$  decarbonyliert wurde. Nach Aufheizen auf  $200^\circ C$  setzte sofort eine sehr schnelle Decarbonylierung mit  $r = 200$  ein und der Ansatz wurde zu 90% decarbonyliert.

#### (5) Photochemische Reaktionsführung

Da bekannt ist, dass in Metallcarbonylen und Metallcarbonylderivaten photochemisch bereits bei Raumtemperatur CO abgespalten werden kann [7], wurden alle bisher beschriebenen Versuche auch unter UV-Bestrahlung durchgeführt, in der Annahme, dass dadurch die katalytische Decarbonylierung beschleunigt und somit bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden könnte. In diesen Versuchen wurde jedoch festgestellt, dass eine Photoaktivierung dieser Decarbonylierung nicht möglich war. Die bei thermischer und photochemischer Reaktionsführung erhaltenen Zeit-Umsatzkurven waren in allen Fällen völlig identisch.

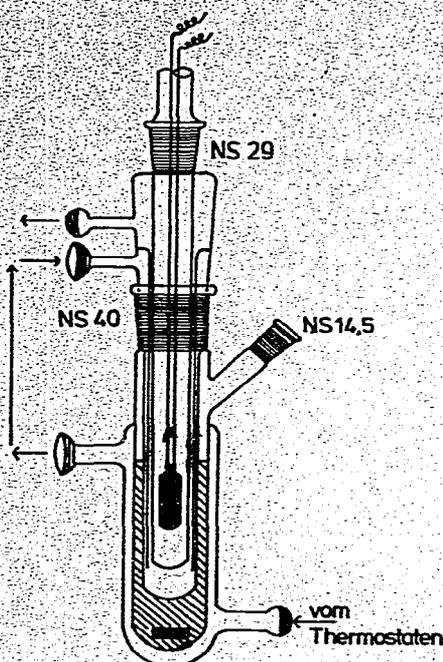


Fig. 5. Bestrahlungsgefäß für die katalytische Decarbonylierung.

### Experimenteller Teil

Die Decarbonylierung wurde in der schon beschriebenen Hydrierungsapparatur durchgeführt [8] mit der Änderung, dass das abgespaltene CO mit dem Bürettensystem quantitativ bestimmt wurde und auf dem Reaktionsgefäß ein kleiner Rückflusskühler aufgesetzt war. 0.02 mMol Katalysator wurden unter Stickstoff in das Reaktionsgefäß gegeben, dann 17 mMol des vorher destillierten und mit N<sub>2</sub>-Gas gesättigten Substrates ebenfalls im N<sub>2</sub>-Gegenstrom eingefüllt, das System 3 mal entgast und jedesmal N<sub>2</sub> aufgegeben, das Reaktionsgefäß an den bereits aufgeheizten Thermostaten angeschlossen, und die Reaktionslösung gerührt. Die durch die Temperaturerhöhung bedingte Volumzunahme des N<sub>2</sub>-Gases wurde in Blindversuchen bestimmt und vom gemessenen Gasvolumen in der Bürette abgezogen. Experimentell bestimmt wurde das abgespaltene CO-Gas als Funktion der Zeit, wobei  $r = +\partial \text{CO} / \partial t = -\partial [\text{S}] / \partial t$  gesetzt wurde. Die Produkte wurden durch GLC (Varian Modell 2800) mit der Carbowax-Säule identifiziert. Für die differentielle Thermoanalyse wurde das Gerät der Firma Dupont Type 990 verwendet. Die Decarbonylierung unter UV-Bestrahlung wurde in dem Gefäß der Fig. 5 durchgeführt. Der Reaktionsansatz bestand bei der photochemischen Reaktionsführung aus 0.4 mMol Katalysator und 340 mMol Substrat. Der Quantenfluss des Hg-Hochdruckbrenners betrug im Bestrahlungsgefäß 65 mMol  $h\nu$  pro Stunde. Die Reaktionstemperaturen wurden mit einem Ultra-Thermostat (Firma Colora Typ HT 17) und Siliconöl (Firma Wacker Typ AP 200) als Badflüssigkeit eingestellt.

## Dank

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

## Literatur

- 1 J. Blum, E. Oppenheimer und E. D. Bergmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 2338.
- 2 J. Tsuji und K. Ohno, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 4713; *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2173; *Tetrahedron Lett.*, *Synthesis*, (1969) 157; hier zahlreiche Literaturhinweise.
- 3 M.C. Baird, C.J. Nymann und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 348.
- 4 J. Tsuji und K. Ohno, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 3969.
- 5 J.K. Stille und M.T. Regan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1508.
- 6 L. Vallerino, *J. Chem. Soc. A*, (1957) 2287.
- 7 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **3** (1964) 730.
- 8 W. Strohmeier und T. Onoda, *Z. Naturforschung B*, **24** (1969) 1493.