

## HOMOGENE KATALYTISCHE HYDRIERUNG MIT $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ IN LÖSUNG UND OHNE SOLVENS MIT UMSATZZAHLEN BIS 21 500 BEI MITTLEREN DRUCKEN

WALTER STROHMEIER \* und MARIA LUKÁCS

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen der 22. September 1976)

### Summary

At 10 atm of  $\text{H}_2$  and temperatures 80–120°C, substrates are homogeneously hydrogenated with  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  in solution or without solvent. Turnover numbers up to 21 500 were observed and catalyst activity is somewhat higher than at 1 atm. Under these conditions it seems possible to adjust the same high activities and turnover numbers with homogeneous catalysts as with heterogeneous ones.

### Zusammenfassung

Bei 10 atm  $\text{H}_2$ -Druck und Temperaturen zwischen 80–120°C werden Substrate homogen in Lösung und ohne Lösungsmittel mit  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  hydriert. Es wurden Umsatzzahlen bis zu 21 500 beobachtet. Die Katalysatoraktivität ist wesentlich grösser als bei 1 atm. Unter diesen Bedingungen erscheint es möglich, mit homogenen Katalysatoren die gleichen hohen Aktivitäten und Umsatzzahlen wie mit heterogenen Katalysatoren zu erhalten.

---

### Einleitende Bemerkungen

Der homogene Hydrierungs-Katalysator hat gegenüber dem heterogenen Katalysator die Vorteile der genau reproduzierbaren Herstellung, der hohen Selektivität und der stereospezifischen Reaktionsführung. Die bisherigen Nachteile der homogenen Hydrierungskatalysatoren sind: relativ geringe Aktivität  $a$  (mMol Produkt/mMol Katalysator  $\times$  min), kleine Umsatzzahlen  $UZ$  (mMol Produkt/mMol Katalysator), kurze Lebensdauer  $\tau$  und das Arbeiten in einem geeigneten Solvens, welches nach Beendigung der Reaktion destillativ abgetrennt werden muss. Die Tab. 1 gibt einen Überblick über maximale Aktivitäten  $a$ , Umsatzzahlen  $UZ$  und Lebensdauer  $\tau$ , welche bei optimaler Reaktionsführung mit ho-

TABELLE 1

VERGLEICH DER MITTLEREN AKTIVITÄT  $\bar{a}_t$  UND UMSATZZAHLEN  $U/t$  IN DER REAKTIONSZEIT  $t$ , SOWIE LEBENSDAUER  $\tau$  FÜR VIER HOMOGENE UND EINEN HETEROGENEN HYDRIERUNGSKATALYSATOR BEI OPTIMALEN REAKTIONSBEDINGUNGEN UND 1 ATM

Nr.	Katalysator	Substrat	$t$ (min)	Solvens	$\bar{a}_t$	$U/t$	$\tau$ (Std.)	Lit.
<i>homogene Katalyse</i>								
1	$\text{NiCl}_2 + \text{NaBH}_4$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	520	$\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2$	1,16	600	~14	4
2	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	195	Substrat	7,7	1500	~4	1
3	$\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	50	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	60	2500	~2	5
4	$\text{IrClO}(\text{PPh}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	4000	Substrat	1,5	6000	~170	1
<i>heterogene Katalyse</i>								
5	$\text{Rh/SiO}_2 + \text{NaBH}_4$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	1750	Substrat	160	>280000	>40	6

mogenen Hydrierungskatalysatoren erhalten wurden. Man erkennt, dass bei diesen homogenen Katalysatoren mit steigender Aktivität ihre Lebensdauer abnimmt, die erreichbaren Umsatzzahlen sind um Größenordnungen kleiner als für den selektiven, heterogenen Rh/SiO<sub>2</sub>-Katalysator (Tab. 1, Nr. 5). Bezüglich Lebensdauer und Umsatzzahl weist nur der Komplex IrClCO(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> für präparative Einsätze brauchbare Werte auf, seine mittlere Aktivität ist mit  $\bar{a} = 1,5$  jedoch mehr als bescheiden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass mit diesem Katalysator Substrate in Substanz ohne Solvens hydriert werden können [1].

Es wurde daher am Beispiel des IrClCO(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> untersucht, ob auch für homogene Hydrierungskatalysatoren experimentelle Bedingungen existieren, unter denen bei hoher Aktivität und Lebensdauer auch hohe Umsatzzahlen erreicht werden können. Ausgehend von der Tatsache, dass bei den meisten technischen Prozessen die Hydriergase bei mittleren Drucken (10–20 atm) anfallen, wurden die geplanten Versuche in diesem Druckbereich durchgeführt. Dies bringt automatisch den Vorteil günstigerer Raum-Zeit-Ausbeuten bei wesentlich kleineren Apparatedimensionen [2] und die Möglichkeit über dem Siedepunkt des Substrates zu arbeiten. Verwendet wurde eine kombinierte Glas-Metall-Apparatur [3] um den homogenen Ablauf der Reaktion sicher feststellen zu können.

### 1. Katalytische Hydrierung von Acrylsäureäthylester (ACAE) in Toluol

Am Beispiel der katalytischen Hydrierung von ACAE, gelöst in Toluol wurde zunächst der Einfluss der Temperatur und des H<sub>2</sub>-Druckes auf Katalysatoraktivität und Lebensdauer untersucht. Die Zeit-Umsatz-Kurven sind in Fig. 1 darge-

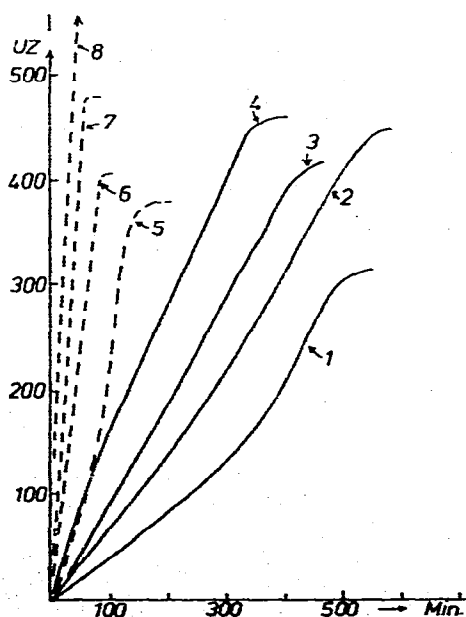


Fig. 1. Umsatz-Zeit-Kurven der homogenen, katalytischen Hydrierung von ACAE, gelöst in Toluol bei 60°C (—) und 80°C (---) als Funktion des H<sub>2</sub>-Druckes. Ansatz: 25 ml Lösung, die 25 mMol ACAE und 0.05 mMol IrClCO(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält (Nr. der Kurven sind identisch mit Versuchs-Nr. der Tab. 2).

TABELLE 2

DIE AKTIVITÄT  $a_0$  IN DEN ERSTEN 30 min, DIE REAKTIONSZEIT  $t$ , DIE IN DER ZEIT  $t$  ERHALTENE UMSATZZAHLE  $UZ_t$  UND DIE MITTLERE AKTIVITÄT  $\bar{a}_t$  BEI DER HOMOGENEN, KATALYTISCHEN HYDRIERUNG VON SUBSTRATEN MIT  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  ALS FUNKTION DES DRUCKES UND DER TEMPERATUR

Nr.	T (°C)	P (atm)	$a_0$	t (min)	$UZ_t$	$\bar{a}_t$	mMol Katalysator
<i>25 mMol ACAE in Toluol (totales Volume 25 ml)</i>							
1	60	1	0.4	550	310	0.56	0.05
2	60	5	0.8	550	450	0.82	0.05
3	60	10	0.95	445	415	0.93	0.05
4	60	15	1.65	400	490	1.22	0.05
5	80	1	1.90	160	380	2.37	0.05
6	80	5	3.95	90	405	4.48	0.05
7	80	10	6.0	80	480	6.0	0.05
8 <sup>a</sup>	80	10	18	520	3280	6.3	0.05
<i>230 mMol ACAE ohne Solvens</i>							
9	60	10	2	410	450	1.1	0.05
10	80	10	11	150	4750	31.6	0.05
<i>460 mMol ACAE ohne Solvens</i>							
11	80	10	10	905	13950	15.4	0.025
12	90	10	55	40	3700	93.5	0.025
<i>250 mMol Cyclohexen ohne Solvens</i>							
13	80	10	10.6	690	7600	11	0.025
<i>450 mMol Styrol ohne Solvens</i>							
14	95	10	34	800	21500	26.8	0.0128

<sup>a</sup> 50 mMol ACAE und 3 malige Substrat-Zugabe.

gestellt. Die Werte für die Aktivität  $a_0$  in den ersten 30 Minuten, für die mittlere Aktivität  $\bar{a}_t$  in der Reaktionszeit  $t$ , die erreichten Umsatzzahlen  $UZ_t$  in der Reaktionszeit  $t$  und die Lebensdauer  $\tau$  sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Figur 1 und Tab. 2 Nr. 1–8 zeigen, dass sowohl durch Erhöhung des Druckes als auch der Temperatur die mittlere Aktivität  $\bar{a}_t$  des homogenen Katalysators  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  wesentlich gesteigert werden kann. Bei gleicher Temperatur bringt eine Drucksteigerung von 1 auf 10 atm ungefähr eine Erhöhung von  $\bar{a}_t$  um 1.7–2.5 (Nr. 1 und 3 sowie 5 und 7), während durch 20°C Temperaturerhöhung (Nr. 3 und 7) die Aktivität  $\bar{a}_t$  um den Faktor 6.4 erhöht wird. In Nr. 8 der Tab. 2 wurden 50 mMol ACAE, gelöst in Toluol (totales Volumen 25 ml) bei 80°C und 10 atm hydriert. Nachdem der Ansatz in 80 min durchhydriert war, wurden noch 3 mal 50 mMol ACAE zum Ansatz gegeben, der Katalysator wurde nicht deaktiviert, nach 520 min war ein  $UZ_t$  3280 erreicht und der Versuch wurde abgebrochen, obwohl der Katalysator noch aktiv war.

## 2. Hydrierung von ACAE in Substanz

Da der Versuch Nr. 8 (Tab. 2) zeigt, dass die katalytische Hydrierung noch schnell abläuft, wenn die Lösung sehr viel Produkt enthält, wurde die Hydrierung

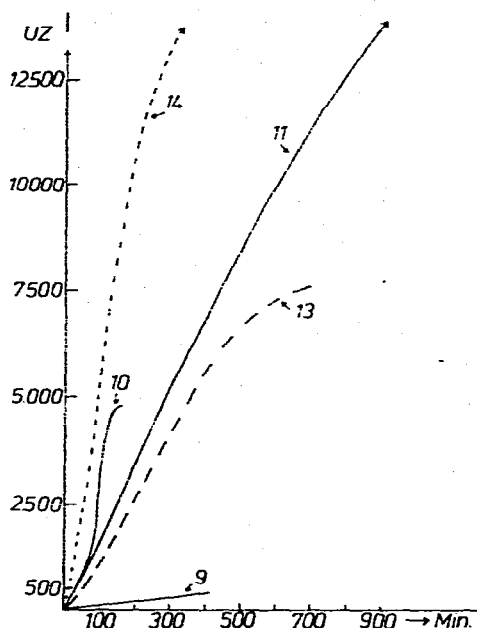


Fig. 2. Umsatz-Zeit-Kurven der homogenen katalytischen Hydrierung von ACAE (—), Cyclohexen (-----), und Styrol (- · - · -) in Substanz mit  $\text{IrClO}(\text{PPH}_3)_2$  bei  $P(\text{H}_2) = 10$  atm. Nr. der Kurven sind identisch mit Versuchs-Nr. der Tab. 2, welche die experimentellen Daten enthalten.

des ACAE ohne Solvens versucht, was, wie die Umsatz-Zeit-Kurven der Fig. 2 und die Werte der Tab. 2 zeigen, bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsatzzahlen möglich ist. Der Vergleich der Hydrierung in Toluol (Nr. 7) bei  $\bar{a}$ , 6.0 mit der in reinem Substrat (Nr. 10) bei  $\bar{a}$ , 31.6 zeigt, dass die Katalyse in reinem ACAE mit einer wesentlich höheren, mittleren Aktivität abläuft. So wurde im Versuch Nr. 11 bei kleinerer Katalysatoreinwaage eine Umsatzzahl von 13 950 erhalten. Wie die Zeit-Umsatz-Kurve der Fig. 2, Kurve 11 erkennen lässt, hydriert der homogene Katalysator während der gesamten Reaktionszeit von 905 min praktisch mit gleichbleibender Geschwindigkeit. Erhöht man die Temperatur von 80 auf 90°C, so erhält man eine mittlere Katalysatoraktivität von  $\bar{a}$ , 93.5 (Nr. 12) und kommt in die Größenordnung des heterogenen Katalysators  $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{NaBH}_4$  der Tab. 1 Nr. 5. Allerdings polymerisiert nach ~2 Stunden Hydrierung der ACAE trotz Zugabe von 0.2% Stabilisator.

### 3. Hydrierung von Cyclohexen, Styrol und Mesityloxid in Substanz

Um festzustellen, ob die Aktivität des homogenen Hydrierungskatalysators  $\text{IrClO}(\text{PPH}_3)_2$  bei Reaktionsführung im reinen Substrat und Temperaturen von 80–90°C und 10 atm Druck nur auf das Substrat ACAE beschränkt ist, wurden noch Versuche mit Cyclohexen durchgeführt, da bekannt war, dass es bei 50°C in Substanz bei 1 atm mit diesem Katalysator nicht hydriert wird [7]. Wie Fig. 2

und Tab. 2 Nr. 13 zeigen, kann Cyclohexen in Substanz bei  $\bar{a}$ , 11 und UZ 7600 bei 80°C und 10 atm ebenfalls sehr schnell homogen hydriert werden.

Bei der homogenen katalytischen Hydrierung von Styrol bei 95°C und  $P$  10 atm wurden mit  $\bar{a}$ , 26.8 und UZ 21 500 mittlere Aktivitäten und Umsatzzahlen erreicht, wie sie sonst nur mit hochaktiven, heterogenen Katalysatoren zu erhalten sind. Der Versuch Mesityloxid in Substanz bei  $P(\text{H}_2)$  1 atm und 70°C mit  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  zu hydrieren führte zu der Beobachtung, dass die Hydrierung extrem langsam startet, sich aber über einen Zeitraum von ~20 Stunden unter Bildung eines heterogenen Katalysators stark beschleunigt [7]. Es wurde daher untersucht, ob diese Heterogenisierung des homogenen Katalysators  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  bei Erhöhung des  $\text{H}_2$ -Druckes auf 10 atm beschleunigt oder inhibiert wird. Dabei zeigte sich, dass bei  $T$  95°C und  $P(\text{H}_2)$  10 atm Mesityloxid in Substanz mit  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  streng selektiv zum Methylisobutylketon in homogener Katalyse hydriert wird, wobei in den ersten 2 Std. mittlere Aktivitäten  $\bar{a}$  4.4 bis 16 erreicht wurden. Es gelang nicht bei  $T$  95°C die Reaktionsführung so zu optimieren, dass konstante mittlere Aktivitäten erhalten wurden. Bei  $T = 120^\circ\text{C}$  wurde Mesityloxid mit  $\bar{a} = 17$  bis 38 selektiv hydriert, die Hydrierung startet homogen, nach 20 bis 60 min scheidet sich jedoch an der Wand des Reaktionsgefäßes ein schwarzer Niederschlag ab, der das Substrat in heterogener Katalyse selektiv durchhydriert. Wir vermuten, dass die Schwankungsbreite die  $\bar{a}$ -Werte der Messungen bei 95°C auf die nicht reproduzierbare Bildung von Clustern als Vorstufe der Heterogenisierung beruht, welche bei 120°C beobachtet wurde.

Die Versuche zur homogenen Hydrierung von ACAE, Cyclohexen und Styrol bei mittleren Drucken von 10 atm und Temperaturen von 80 bis 120°C zeigen, dass unter diesen experimentellen Bedingungen mit dem homogenen Hydrierungskatalysator  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  Aktivitäten und Umsatzzahlen erreicht werden können, mit welchen die Leistungen der heterogenen Katalysatoren zwar noch nicht erreicht aber angesteuert werden können.

### Versuchsteil

Um sicherzustellen, dass die Reaktionen homogen verlaufen wurde die bereits beschriebene Metall-Glas-Apparatur verwendet [3]. ACAE (Firma Fluka stab. mit 0.01% Hydrochinonmonomethyläther) wurde ohne Vorbehandlung verwendet. Cyclohexen und Mesityloxid wurden vor der Zugabe unter Atmosphärendruck im Wasserstrahlvakuum destilliert. Styrol wurde anschliessend mit Hydrochinonmonomethyläther stabilisiert (10 mg auf 50 ml Substrat). Der Katalysator und die Lösung des Substrates, bzw. das reine Substrat wurden in das Reaktionsgefäß gegeben, dieses an die Metallapparatur angesetzt, der Reaktionsansatz 3 min an der Luft gerührt, das System evakuiert und  $\text{H}_2$ -Gas aufgedrückt. Die Produktenanalyse erfolgte durch GLC (Varian 2800 Apiezon bzw. Carbowax-Säule). Als Lebensdauer  $\tau$  des Katalysators wurde die Zeit definiert, in welcher die Anfangsaktivität  $a_0$  auf  $1/10$  abfällt mit  $a_\tau = 0.1 a_0$ .

### Dank

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

**Literatur**

- 1 W. Strohmeier und E. Hitzel, *J. Organometal. Chem.*, 109 (1976) C22.
- 2 H.D. Schilling, *Chemie-Technik*, (1976) 41.
- 3 W. Strohmeier und A. Kaiser, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 273.
- 4 W. Strohmeier und H. Steigerwald, *Z. Naturforsch. B.* 30 (1975) 468.
- 5 W. Strohmeier und G. Buckow, *J. Organometal. Chem.*, 109 (1976) C17.
- 6 M. Michel, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1976.
- 7 E. Hitzel, Promotionsarbeit, Universität Würzburg, 1975.