

Preliminary communication

SELEKTIVE HYDRIERUNG VON MESITYLOXID ZUM METHYLISO-BUTYLKETON MIT DEM KATALYSATOR-SYSTEM $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ BEI UMSATZZAHLEN VON ÜBER 100 000 OHNE SOLVENS

WALTER STROHMEIER* und ERICH HITZEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Oktober 1975)

Summary

Mesityloxiide is very slowly ($r = 0.15 \text{ mmol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$) hydrogenated with $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ as catalyst. By injection of H_2O_2 after 23 h of hydrogenation a heterogeneous, very active catalyst ($r \sim 32 \text{ mmol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$), fixed on the reaction wall is produced. With this catalyst mesityloxiide is strongly selectively hydrogenated to methylisobutylketone. Turnover numbers are higher than 100 000 and the catalyst is active for more than 500 hours.

Einleitende Bemerkungen

In einer vorhergehenden Arbeit [1] konnten wir zeigen, dass 25 ml (220 mMol) Mesityloxiid ohne Lösungsmittel mit 0.05 mMol $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ streng selektiv zum Methylisobutylketon bei $T 50^\circ\text{C}$ und $p(\text{H}_2) 1 \text{ atm}$ durchhydriert werden können, was einer Umsatzzahl von 4400 entspricht. Dabei zeigte sich, dass Spuren von Luft notwendig waren, welche zwar die Anfangshydriergeschwindigkeit r von reinem, entgastem Mesityloxiid von $r = 8.7 \text{ (mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1})^*$ auf $r = 0.05$ herabdrückten, aber nach 6 Stunden Hydrierung einen neuen Katalysator erzeugten, welcher mit der Geschwindigkeit $r = 3.2$ das gesamte eingesetzte Mesityloxiid streng selektiv zum Methylisobutylketon durchhydrierte und der über 150 Stunden Reaktionszeit aktiv blieb [1]. Bei gezielten Versuchen über die kritische Menge des zur Aktivierung des Katalysators notwendigen Sauerstoffes wurde beobachtet, dass unter gewissen Bedingungen die Zugabe von 30%igem H_2O_2 einen an der Wand des Reaktionsgefäßes festhaftenden neuen Katalysator erzeugte, der streng selektiv Mesityloxiid hydriert und eine extrem lange Lebensdauer besitzt. Dieser Effekt wurde weiter verfolgt und wird im folgenden mitgeteilt.

*Im folgenden hat r immer die Dimension: $\text{mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Experimentelle Ergebnisse

Der Standardansatz von 12.5 ml (110 mMol) an der Luft destilliertem Mesityloxid und 0.025 mMol $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ wurde in das Hydriergefäß gegeben und 10 Minuten (min) unter Luft gerührt. Dann wurde die Luft durch H_2 -Gas ersetzt und die Hydrierung durch intensives Rühren (1500 rpm) gestartet. Die Hydrierungsgeschwindigkeit war mit $r = 0.15$ sehr klein und blieb über 23 Stunden konstant. Wurde nach 23 Stunden in die goldgelbe Reaktionslösung während der Hydrierung 0.5 ml 30%iges H_2O_2 eingespritzt, so entfärbt sich die Lösung sehr schnell und unter O_2 -Entwicklung schied sich zunächst ein feiner grauer Niederschlag ab, der sich nach kurzer Zeit an der Glaswand des Hydriergefäßes festsetzte. Dabei wurde eine enorme Steigerung der Hydrierungsgeschwindigkeit von $r = 0.15$ auf $r = 30$ beobachtet (Fig. 1, Kurve 1), und in 12 h waren nach einer gesamten Reaktionszeit von 35 h bereits 90 mMol Mesityloxid selektiv hydriert. Nach 35 h wurden nochmals 110 mMol destilliertes Mesityloxid zum Reaktionsansatz gegeben. Wie Fig. 1 Kurve 1 zeigt, fiel die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch auf Null ab, in den folgenden 11 h konnte keine H_2 -Gas Aufnahme beobachtet werden. Es wurden daher nach 46 h Reaktionszeit nochmals 0.5 ml H_2O_2 (30%ig) eingespritzt. Die Hydrierung setzte sofort ein. Als die Hydrierungsgeschwindigkeit nach der Reaktionszeit 50 h etwas abgenommen hatte, konnte sie durch eine weitere Zugabe von 0.5 ml H_2O_2 wieder beschleunigt werden. Dieser Effekt liess sich wiederholen (Pfeile der Fig. 1, Kurve 1).

Dieser hoch aktive selektive Hydrierungskatalysator kann nicht durch Zugabe von 0.5 ml H_2O_2 zum Standardansatz schon beim Hydrierbeginn erzeugt werden. Bei dem entsprechenden Versuch blieb die Reaktionslösung goldgelb und die H_2 -Aufnahme fiel sofort auf Null ab. Der Katalysator war deaktiviert.

In weiteren Versuchen wurden zum Standardansatz, der wieder die Hydrierungsgeschwindigkeit $r = 0.15$ hatte, nach 1.5 bzw. nach 5 h Reaktionszeit 0.5 ml H_2O_2 eingespritzt. Die Lösung behielt ihre goldgelbe Farbe, und die H_2 -Aufnahme fiel sofort auf Null ab. Wurde der Standardansatz jedoch 18 h mit $r = 0.15$ hydriert und dann 0.5 ml H_2O_2 eingespritzt, so trat sofort Entfärbung der Reaktionslösung ein, und unter O_2 -Entwicklung bildete sich der feine graue Niederschlag, der sich wieder an der Glaswand des Reaktionsgefäßes festsetzte und das Mesityloxid mit $r = 20$ sehr schnell selektiv durchhydrierte (Fig. 1, Kurve 2). Aus diesem Befund muss der Schluss gezogen werden, dass sich unter den Bedingungen der langsamen Hydrierung von nicht entgastem Mesityloxid mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ intermediär innerhalb von etwa 18 h ein neuer Rh-Komplex bildet, aus dem durch Zugabe von H_2O_2 der hochaktive Hydrierungskatalysator in Form eines feinen grauen Niederschlags entsteht, der sich in einigen Stunden an der Glaswand festsetzt.

Dieser Effekt tritt nur ein, wenn der im Mesityloxid gelöste Katalysator vor Beginn der Hydrierung 10 min an der Luft gerührt wird. Ob die Bildung des Katalysators über einen Rh-Sauerstoff-Komplex [2, 3] abläuft, und durch welche Reaktion das H_2O_2 den fixierten Katalysator reaktiviert, ist noch nicht aufgeklärt.

Werden zum Ansatz der Kurve 2 weitere 110 mMol Mesityloxid gegeben (Punkt 0 der Kurve 2), so startet die Hydrierung analog wie bei der Kurve 1 erst nach erneuter Zugabe von H_2O_2 mit $r = 25$. Auch dieser Ansatz konnte selektiv vollständig durchhydriert werden, was eine totale UZ von 8800 ergab. Da nach

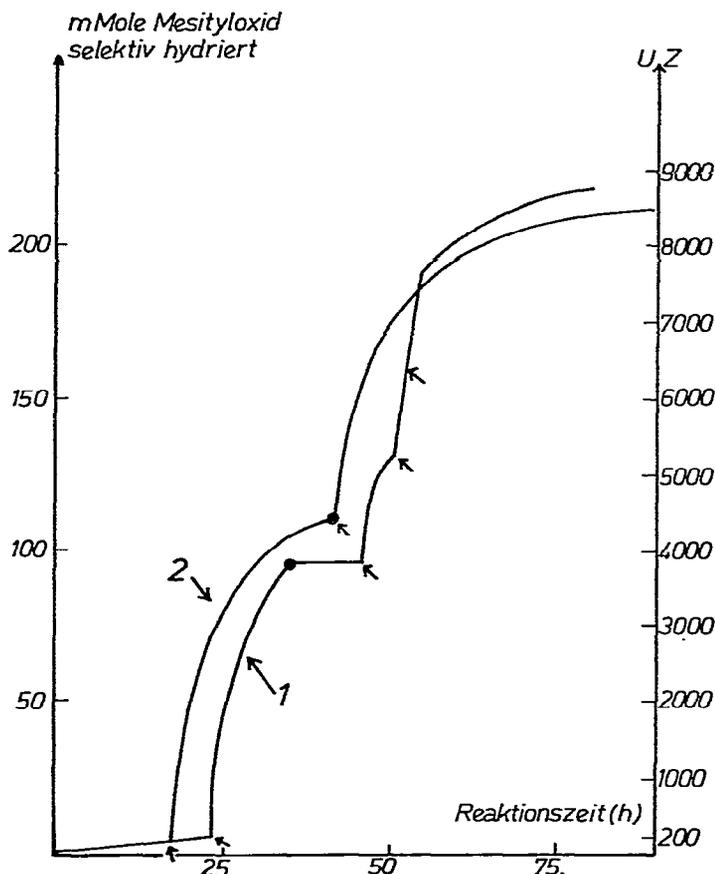


Fig. 1. Selektive Hydrierung von Mesityloxid als Funktion der Reaktionszeit (RZ). Der Standardansatz von 12.5 ml (110 mMol) destilliertem Mesityloxid und 0.025 mMol $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ wurde bei T 50°C 10 min unter Luft gerührt, das System entgast und H_2 -Gas aufgegeben, $r = 0.15$ bis zur RZ = 23 h (Kurve 1) bzw. 18 h (Kurve 2) \curvearrowright \equiv Zugabe von 0.5 ml H_2O_2 ; \bullet \equiv Zugabe von weiteren 110 mMol Mesityloxid.

dieser erneuten Zugabe von 110 mMol Mesityloxid die Hydrierung wieder mit 0.5 ml H_2O_2 gestartet werden konnte, untersuchten wir in einem neuen Ansatz, welche Lebensdauer und welche UZ mit diesem an der Glaswand fixierten Katalysator zu erreichen sind.

Lebensdauer und Umsatzzahl des an der Glaswand fixierten Katalysators

Wie beschrieben wurde die Hydrierung eines Standardansatzes (erste H_2O_2 -Zugabe nach 23 h) durchgeführt und nach dessen Durchhydrierung Mesityloxid in 12.5 ml Portionen eingespritzt und die Hydrierung durch gleichzeitige Zugabe von 0.5 ml 30% igem Wasserstoffperoxid neu gestartet. Der sich mit der Hydrierung desaktivierende Katalysator wurde durch Zugabe von Wasserstoffperoxid in einem 10-15 Stunden-Rhythmus reaktiviert. Bei der Umsatzzahl 22000 (62.5 ml Mesityloxid hydriert) wurde die gesamte flüssige Phase aus dem Reaktionskolben unter H_2 -Gas entfernt (Fig. 2) und die Hydrierung durch Zugabe von weiterem Mesityloxid und Wasserstoffperoxid neu gestartet. Mit zunehmender Hydrier-

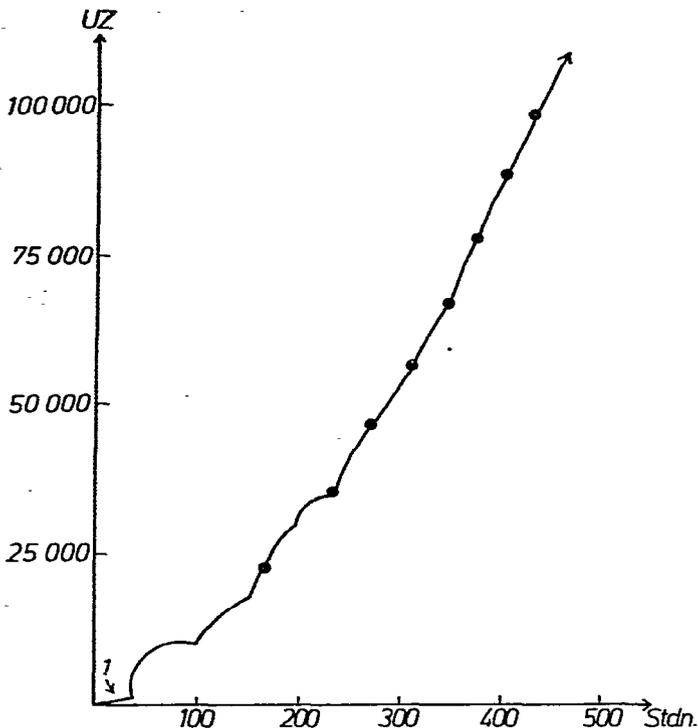


Fig. 2. UZ Zahlen der selektiven Hydrierung von Mesityloxid mit dem am Reaktionsgefäß fixierten Katalysator. Mesityloxid wurde jeweils in 12.5 ml Portionen unter H_2 -Gas ins Reaktionsgefäß gegeben und jede Zugabe durchhydriert. An den durch volle Kreise (●) gekennzeichneten Stellen wurde die flüssige Phase unter H_2 -Gas aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Bis zur UZ von 35000 wurde H_2O_2 in 10-15 h Abständen, danach in 6 h Abständen eingespritzt um den Katalysator zu reaktivieren. Kurvenabschnitt 1: Zeit zur Erzeugung des Katalysators.

dauer und Umsatzzahl ändert sich die Startgeschwindigkeit nach Reaktivierung des Katalysators kaum (Fig. 2), die Hydrierung verlangsamt sich aber in immer kürzeren Zeitabständen. Ab der Umsatzzahl 35000 wurde daher die Arbeitsweise geändert und Wasserstoffperoxid in 4-6 Stunden Zeitabständen zugegeben und die Hydrierung während der Nachtzeit durch Abstellen des Rührers unterbrochen. Sie startete am folgenden Tag sofort nach Beginn des Rührens und Zugabe von H_2O_2 . Die flüssigen Phasen wurden jeweils nach etwa 10000 Umsatzzahlen entnommen. Der Katalysator konnte beliebig oft reaktiviert werden, gleichgültig, wie lange man die Hydrierung unterbrach.

Nach einer Reaktionszeit von 420 h war eine Umsatzzahl von 100000 erreicht. Die Hydrierung wurde nun abgebrochen, obwohl der Katalysator noch seine volle Aktivität besass. Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktionszeit 420 h war $r = 13 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Als einziges Hydrierprodukt konnte durch GLC Methylisobutylketon nachgewiesen werden.

Versuchsteil

Apparative Anordnung und Messmethode kann einer vorhergehenden Arbeit entnommen werden [1].

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.*, **91** (1975) 373.
- 2 M.C. Baird, D.N. Lawson, J.T. Mague, J.A. Osborn und G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1966) 129.
- 3 J. Blum, H. Roseman und E.D. Bergmann, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 3665.