

Preliminary communication

SELEKTIVE BULKHYDRIERUNG VON α,β -UNGESÄTTIGTEN ALDEHYDEN ZU UNGESÄTTIGTEN ALKOHOLEN MIT HOMOGENEN RUTHENIUM-KATALYSATOREN

WALTER STROHMEIER* und KARL HOLKE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg, Marcusstrasse 9—11, D-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 22. April 1980)

Summary

α,β -Unsaturated aldehydes are selectively hydrogenated in bulk to unsaturated alcohols with ruthenium complexes as homogeneous catalysts. Of the tested complexes $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ is the most effective catalyst for this reaction. The selectivity S (mol unsaturated alcohol/(mol saturated alcohol + mol aldehyde)) depend on temperature and conversion. On 90% conversion, $S = 5$ for crotonaldehyde, 13 for 2-ethylbutene-2-al and 11 for 2-ethylhexene-2-al.

Einleitende Bemerkungen

Ungesättigte Aldehyde sind durch Aldolisierung von Aldehyden leicht zugänglich. Durch die Konjugation der C=C Doppelbindung zur C=O-Gruppe des Aldehydes sind jedoch die Reaktionsmöglichkeiten der beiden funktionellen Gruppen deutlich eingeschränkt [1]. Es wäre daher von Interesse, durch selektive Hydrierung der Aldehydgruppe den ungesättigten Alkohol herzustellen und nach bekannten Verfahren durch Addition an die nun isolierte C=C Doppelbindung weitere Alkoholderivate aufzubauen.

Für die selektive Hydrierung ungesättigter Aldehyde mit heterogenen Katalysatoren in Lösung gibt es nur wenige Beispiele [2]. Die Hydrierung von Äthylhexenal (Äthyl-2-hexen-2-al-1) im Lösungsmittel Äthyl-2-hexanol bei $p(\text{H}_2) = 300$ bar mit einem Kupfer—Chrom-Katalysator ergab nach 80% Umsatz eine Selektivität S (Mol ungesättigter Alkohol/Mol gesättigter Aldehyd + Mol Alkohol) von ungefähr 1/1 [3].

In homogener Katalyse können mit $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und Aminen als Additiven Crotonaldehyd, α -Methylzimaldehyd und Zimaldehyd, gelöst in Benzol unter Oxobedingungen ($p(\text{H}_2) + p(\text{CO}) = 80$ bar) selektiv zu den ungesättigten Alkoholen hydriert werden. Nur bei Zimaldehyd wurde eine gute Selektivität

($S \sim 8$) erhalten, dabei war jedoch das Verhältnis Rh/Substrat = 1/200 [4, 5].

Wir haben nun die selektive Bulkhydrierung von ungesättigten Aldehyden mit homogenen Rutheniumkatalysatoren untersucht, nachdem wir feststellten, dass sich gesättigte Aldehyde mit $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in Bulk bei milden Bedingungen leicht zu den Alkoholen hydrieren lassen [6] und bekannt war, dass innerständige C=C Doppelbindungen in Lösung mit diesem Katalysator nur langsam hydriert werden [7].

Experimentelle Ergebnisse

Die Selektivität eines homogenen Katalysators hängt gravierend von seinen Liganden ab. Es wurden daher zunächst die in der Tab. 1 angegebenen Rutheniumkomplexe unter vergleichbaren Bedingungen mit dem Substrat Crotonaldehyd auf ihre Selektivität S und ihre mittlere Aktivität a (= turnover = Mol Substrat umgesetzt/Mol Ka/min) untersucht. Da der Katalysator $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ bei hoher mittlerer Aktivität \bar{a}_{300} und bei 50% Umsatz die höchste Selektivität entfaltet (Tab. 1, Nr. 1), wurden die weiteren Versuche mit diesem Komplex durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass z.B. bei der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd höhere Selektivitäten erhalten werden, wenn dieser Komplex durch Ligandenaustausch aus $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ in situ hergestellt wird.

TABELLE 1

MITTLERE KATALYSATORAKTIVITÄTEN \bar{a}_{300} NACH 300 MINUTEN SOWIE SELEKTIVITÄT S NACH 300 MIN. BZW. 50 MIN. REAKTIONSZEIT BEI DER SELEKTIVEN BULK-HYDRIERUNG VON CROTONALDEHYD ZU BUTENOL (Bedingungen: 100 mMol Substrat, 0.01 mMol Katalysator; $T = 160^\circ\text{C}$; $p(\text{H}_2) = 15$ bar)

Nr.	Katalysator	\bar{a}_{300}	Umsatz (Mol%) nach		S nach	
			300 min	50 min	300 min	50 min
1	$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	34	95	59	3.1	11
2	$\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	20	85	35	2.4	4
3	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	23	65	35	1.6	1.9
4	$\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	18	75	15	0.9	2
5	$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	24	80	45	0.8	2
6	$\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_3$	44	95	60	0.7	3.5
7	$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	9	20	5	0.2	1.5
8	$\text{RuH}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_3$	13	45	20	5.5	6

Das Ergebnis der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd ist in dem Reaktionsprofil der Fig. 1(1a) und die Abnahme der Selektivität als Funktion des Umsatzes in Fig. 1(1b) wiedergegeben. Die Figuren 1(2 und 3) zeigen die Reaktionsprofile und Selektivitäten bei der Bulkhydrierung von 2-Äthyl-buten-2-al und 2-Äthyl-hexen-2-al. Die Reaktionsbedingungen sind der Legende der Figur zu entnehmen. Die Selektivität nimmt bei der Hydrierung der 3 Substrate innerhalb der Fehlergrenze bis zu 90% Umsatz linear mit dem Umsatz ab. Durch zahlreiche weitere Versuche wurde festgestellt, dass mit abnehmender Reaktions-temperatur die Selektivität grösser wird, allerdings werden dann die Reaktionszeiten wesentlich länger, was durch eine höhere Katalysatorkonzentration wieder kompensiert werden kann. Die in den Legenden zu der Figur angegebenen Reaktionsbedingungen stellen eine erste Optimierung bezüglich Selektivität als

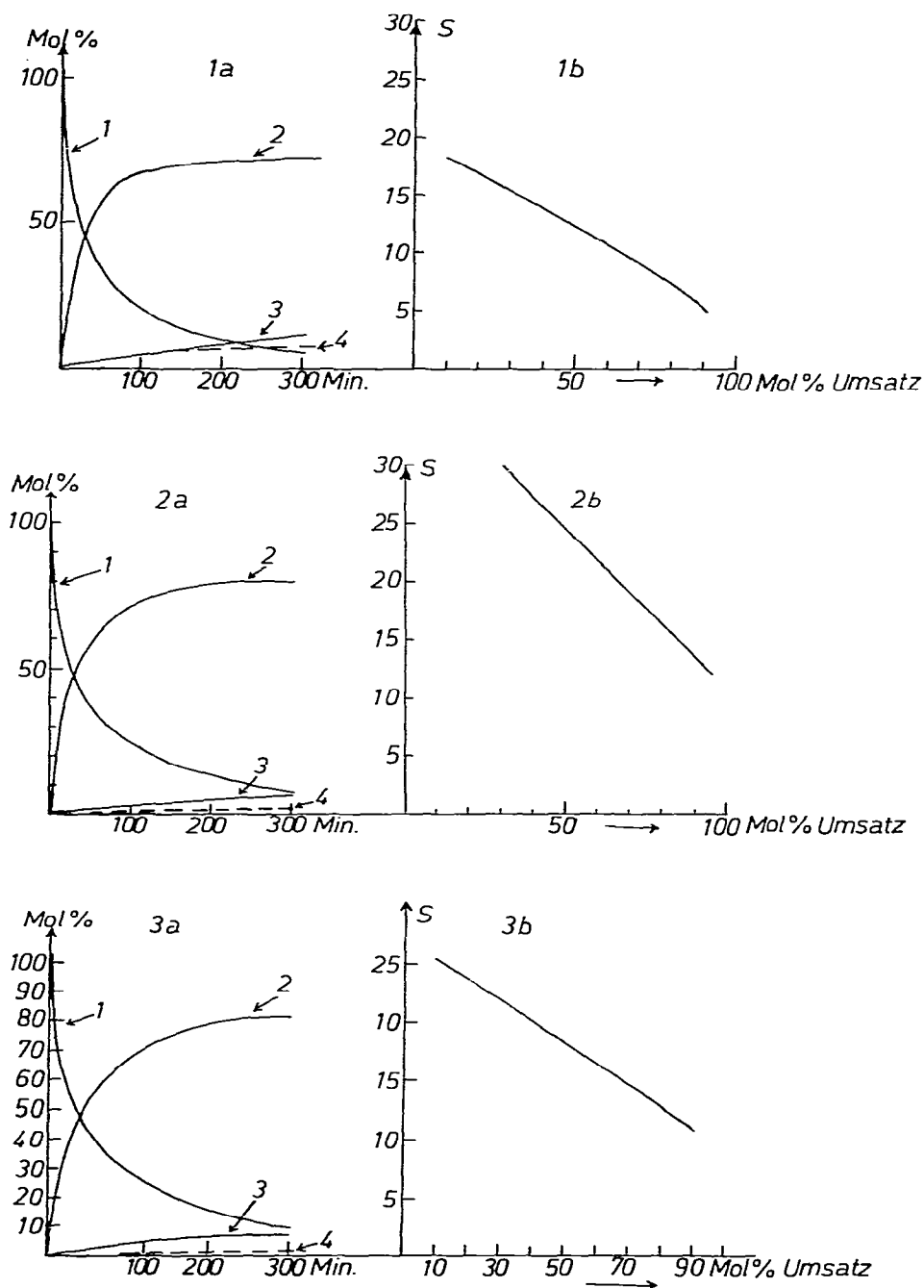


Fig. 1. Reaktionsprofile und Selektivitäten S bei der Bulk-Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden als Funktion der Zeit bzw. des Umsatzes. (1) Crotonaldehyd (1); Butenol (2); Butanol (3); Butyraldehyd (4); Bedingungen: 100 mMol Substrat; 0.01 mMol $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ plus 0.04 mMol $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$; $T = 160^\circ\text{C}$; $p(\text{H}_2) = 15$ bar. (2) 2-Äthylbuten-2-al (1); 2-Äthylbuten-2-ol-1 (2); 2-Äthylbutanol (3); 2-Äthylbutanal (4). Bedingungen: 100 mMol Substrat; 0.1 mMol $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$; $T = 120^\circ\text{C}$; $p(\text{H}_2) = 15$ bar. (3) 2-Äthylhexen-2-al (1); 2-Äthylhexen-2-ol-1 (2); 2-Äthylhexanol (3); 2-Äthylhexanal (4). Bedingungen wie zu (2).

Funktion der Katalysatoreinwaage, der Reaktionszeit und der Temperatur dar. Bei 90% Umsatz, bezogen auf den eingesetzten α,β -ungesättigten Aldehyd, ist nach der Fig. 1(1–3) die Selektivität $S = 5$ für Crotonaldehyd, 13 für 2-Äthylbuten-2-al und 11 für 2-Äthylhexen-2-al.

Versuchsteil

Die Versuche wurden in einer kombinierten Metall-Glas-Apparatur durchgeführt [8], in welcher ein 3-Wegegedrucktahn zur kontinuierlichen Probenentnahme eingebaut war. Die Substrate waren technische Produkte, welche ohne Reinigung zum Einsatz kamen. Die Produktanalyse erfolgte durch G.L.C. (Varian 2800, Carbowax) mit automatischer Peakintegration. Die Ru-Komplexe $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$; $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2$; $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$; $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$; $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$; $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$; $\text{RuH}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_3$ wurden nach der Lit. [9, 10, 11, 12, 6, 13, 14] hergestellt.

Dank

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

Literatur

- 1 B. Cornils und H. Feichtinger, Chem. Zeitung, 101 (1977) 107.
- 2 P.N. Rylander, Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses, Academic Press, London, New York, 1979 S. 74–81, dort weitere Literaturhinweise.
- 3 G.M. Belchikova, V.V. Kashina, V.P. Pilyaevskii, G.S. Gurevich, A.A. Pritsker und I.S. Fuks, J. Applied Chemistry, USSR, 51 (1978) 458.
- 4 S. Meguro, T. Mizoroki und A. Ozaki, Chem. Letters, (1975) 943.
- 5 T. Mizoroki, K. Seki, S. Meguro und A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 50 (1977) 2148.
- 6 W. Strohmeier und L. Weigelt, J. Organometal. Chem., 145 (1978) 189.
- 7 D.F. Fahey, J. Org. Chem., 38 (1973) 3343.
- 8 W. Strohmeier und A. Kaiser, J. Organometal. Chem., 114 (1976) 273.
- 9 F.G. Moers, R.W.M. Ten Hoedt und J.P. Langhout, J. Organometal. Chem., 65 (1974) 93.
- 10 A. Dobson, S.D. Robinson und M.F. Uttley, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 370.
- 11 T.H. Stephenson und G. Wilkinson, Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 945.
- 12 M.B. Feury und D.J. Irving, J. Chem. Soc. (A), (1966) 475.
- 13 J.J. Levison und S.D. Robinson, J. Chem. Soc. (A), (1970) 2947.
- 14 D. Rose, J.D. Gilbert, R.P. Richardson und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), (1969) 2610.