

Preliminary communication

Zur Acetalbildung aus Alkoholen und Acetylen mit Platin- und Palladiumverbindungen als Katalysator

Dirk Steinborn *, Ralph Nünthel und Katrin Krause

*Technische Hochschule Leuna-Merseburg, Institut für Anorganische Chemie,**O-4200 Merseburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. April 1991)

Abstract

The platinum and palladium catalyzed addition of alcohols to acetylene to give acetals was investigated. The catalytic activity and productivity in dependence on the platinum compound and alcohol used, on the oxidation state of platinum and the cocatalytic effect of HCl are discussed. Systems of the type $[\text{Pd}(\text{NR}_3)_4]\text{X}_2/\text{HX}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) are introduced as the first catalytically active palladium-containing systems.

Die Katalyse von Funktionalisierungsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Metall- bzw. metallorganische Verbindungen ist in der Synthesechemie und zum Verständnis der molekularen Reaktivität von grundsätzlicher Bedeutung. Dabei sind bislang Olefine und Diene als Substrate wesentlich eingehender untersucht worden als Acetylene [1]. So sind z.B. für die quecksilberkatalysierte Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd, eines der ältesten Verfahren der metallorganischen Komplexkatalyse mit großer industrieller Bedeutung (Kutschero, 1881; Wacker Gesellschaft, Hoechst, 1916), wesentliche Fragen zum Mechanismus noch ungeklärt.

Die komplexkatalysierte Addition von Alkoholen an Acetylene führt in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysatorsystem und von den Reaktionsbedingungen gemäß Gl. 1 zu Vinylethern (Kat.: KOH, KOR; Reppe, 1930 [2]) bzw. Acetalen (Kat.: $\text{Hg}^{2+}/\text{H}^+$ bzw. BF_3 ; ab 1912 [3], vgl. auch [4]).



Die katalytische Wirkung von Übergangsmetallverbindungen vom Pt, Os, Rh und Ru ist lediglich in der Patentliteratur beschrieben [5,6]. Wir haben die platin- und palladiumkomplexkatalysierte Reaktion eingehender untersucht.

Sowohl $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) als auch $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II) katalysieren die Umsetzung von Acetylen mit n-Butanol bereits bei 75°C und $p(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.1 \text{ MPa}$, vgl. Fig. 1. Eine allmähliche Desaktivierung des Katalysators beginnt nach ca. 0.5 h (I) bzw. 1–2 h (II). Sie geht mit der Bildung eines braunen platinhaltigen

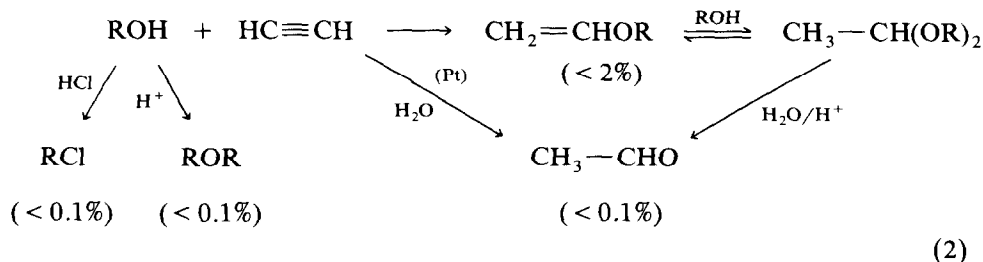
Niederschlag einher, der im IR-Spektrum bei 2080 cm^{-1} eine ausgeprägte Absorption aufweist. Der Umsatz zu Acetal nach 5 h ist vergleichbar mit den von Williams [4] für PtCl_2 als Katalysator bei $90\text{--}95^\circ\text{C}$ angegebenen Werten, vgl. Fig. 1. Die Kaliumsalze $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ sind wegen ihrer Unlöslichkeit in BuOH katalytisch inaktiv.

Die katalytische Aktivität von I und II für die Acetalbildung zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit vom eingesetzten Alkohol:

| | | | | | | | | | |
|-----|-------------------|-----|-------------------|-----|-------------------|-----|---------------|-----|---------------|
| | ${}^n\text{BuOH}$ | $>$ | ${}^n\text{PrOH}$ | $>$ | ${}^i\text{PrOH}$ | $>$ | EtOH | $>$ | MeOH |
| I: | 35–45 | | 30 | | 12–20 | | 5–10 | | ~ 4 |
| II: | 60–70 | | 40–50 | | 20–30 | | ~ 15 | | < 3 |

(Die Zahlen geben den Umsatz zu $\text{CH}_3\text{—CH(OR)}_2$ in % nach 5 h Reaktionszeit an; $T = 75^\circ\text{C}$; $p(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.1\text{ MPa}$; im Falle von MeOH $T = 60^\circ\text{C}$.) ${}^i\text{BuOH}$ reagiert unter den angegebenen Bedingungen nicht.

In allen Fällen werden die in Reaktionsschema 2 zusammen mit einem möglichen Bildungsweg angegebenen Nebenprodukte gebildet.



An weiteren Nebenprodukten, die zu weniger als je 0.1% auftreten, konnte durch Oxidation des Alkohols ROH der Aldehyd R_{-1}CHO sowie das Acetal $\text{R}_{-1}\text{CH(OR)}_2$ identifiziert werden.

Protonensäuren wie HCl, HClO_4 und $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ wirken sowohl bei I als auch bei II als Kokatalysator*, vgl. die Angaben für das System II/HCl in Fig. 2. Versetzt man eine Lösung von II in BuOH mit Chlorwasserstoff, fällt unter Bildung von Hexachloroplatinsäure NaCl aus, und es resultiert eine höhere katalytische Aktivität. In Übereinstimmung damit ist $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (III)—auch ohne Zusatz von HCl—ein sehr aktiver Katalysator, und zeigt HCl keine signifikante kokatalytische Wirkung.

Setzt man III als Katalysator ein, tritt während der Katalyse eine Reduktion zu Pt^{II} ein, und es entsteht Buten als Nebenprodukt. Wird II in Butanol vor der Acetylenzugabe 80 h bei 100°C vorbehandelt, bildet sich—ohne daß Reduktion zum metallischen Platin eintritt—ein Platin(II)-Buten-Komplex [7], und es resultiert ein höher aktives aber weniger stabiles Katalysatorsystem, vgl. die Umsatz-Zeit-Kurven in Fig. 3. Eine vergleichbare katalytische Aktivität und Stabilität hat das Zeise-Salz $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV) (Fig. 3).

* Durch Vergleichsversuche ist sichergestellt, daß unter gleichen Reaktionsbedingungen die Säuren alleine keine Katalyse bewirken.

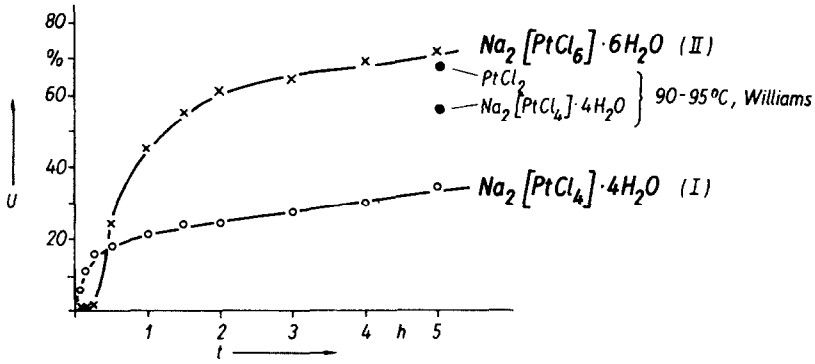


Fig. 1. Umsatz-Zeit-Kurve für die Katalyse der Acetaldehyddibutylacetalbildung mit I und II als Katalysator. ($[\text{Pt}]/[\text{BuOH}] = 1/170$; $T = 75^\circ\text{C}$; $p(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.1\text{ MPa}$; $U = \text{Umsatz zu } \text{CH}_3\text{CH}(\text{OBu})_2 \text{ in } \%$).

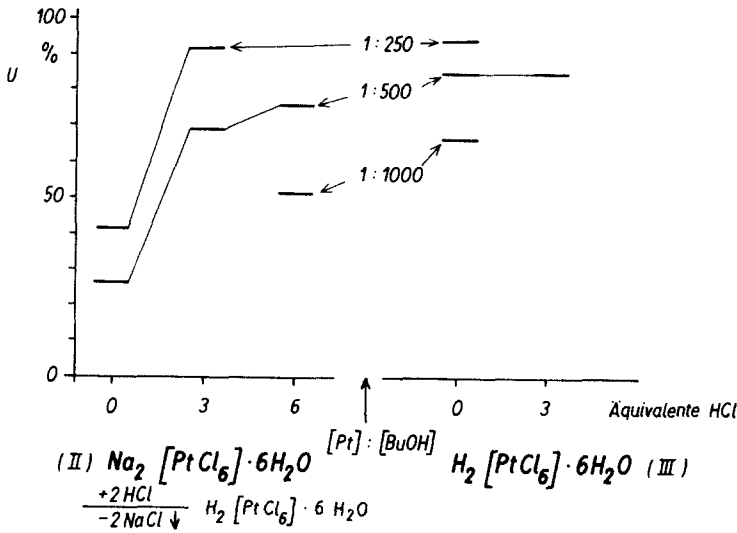


Fig. 2. Vergleich der katalytischen Aktivität von II und III und der kokatalytische Einfluß von HCl. ($T = 75^\circ\text{C}$; $t = 5\text{ h}$; $U = \text{Umsatz zu } \text{CH}_3\text{CH}(\text{OBu})_2 \text{ in } \%$).

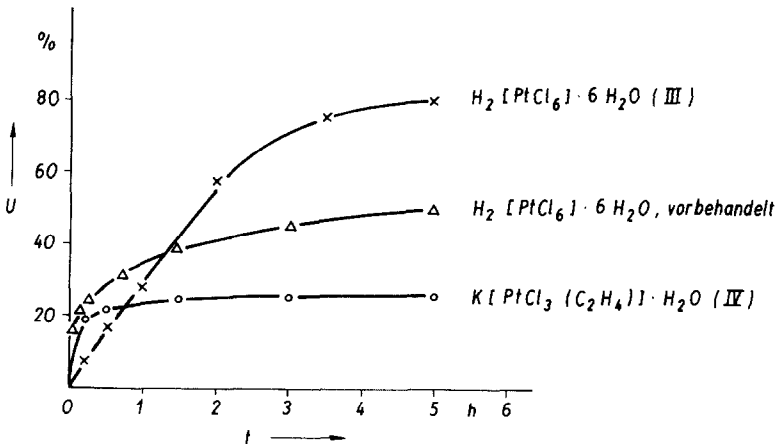


Fig. 3. Vergleich der katalytischen Aktivität von verschiedenen Platinkomplexen. ($[\text{Pt}]/[\text{BuOH}] = 1/500$; $T = 75^\circ\text{C}$; $U = \text{Umsatz zu } \text{CH}_3\text{CH}(\text{OBu})_2 \text{ in } \%$).

Ein völlig anderes Verhalten als Platinverbindungen bei der Katalyse der Acetalbildung nach Gl. 1 zeigen Palladiumkomplexe: Die Verbindungen $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2$, $\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ sowie $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$ (V) erwiesen sich mit BuOH als Alkohol als nur wenig aktiv. Nach 5 h Reaktionszeit beträgt der Umsatz zu Acetal weniger als 3%.

Lediglich mit MeOH als Alkohol und in Gegenwart von HClO_4 (eingesetzt als 70 %ige wäßrige Lösung) als Kokatalysator zeigte V eine beträchtliche katalytische Aktivität: Der Umsatz zu Acetal beträgt nach 5 h Reaktionszeit ($T = 60^\circ\text{C}$) ca. 30% ($[\text{V}]/[\text{HClO}_4]/[\text{MeOH}] = 1/10/170$).

Eine ähnliche katalytische Aktivität weisen die Systeme $[\text{PdL}_4]\text{X}_2$ mit $\text{L} = \text{NH}_3$, MeNH_2 , Me_2NH , $1/2 \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ und $\text{HX} = \text{HClO}_4$, HBF_4 auf. H_2O im Reaktionssystem vermindert die katalytische Aktivität. Schon 3 Äquivalente HCl inhibieren die Reaktion infolge Bildung von Chloro(amin)palladium-Komplexen vollständig. Andere kationische Komplexe $[\text{PdL}_4](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{L} = \text{MeCN}$, DMSO und $\text{MeC}(\text{S})\text{NH}_2$ sind unter gleichen Reaktionsbedingungen auch in Gegenwart von HClO_4 bzw. HBF_4 katalytisch wenig bzw. inaktiv.

Für die Übergangsmetallkomplekxkatalysierte Acetalbildung nach Gl. 1 ist die Hexachloroplatinsäure der bislang produktivste Katalysator und die Tetraminpalladiumverbindungen die einzigen katalytisch aktiven palladiumhaltigen Systeme. Die Untersuchungen werden mit dem Ziel fortgeführt zu klären, inwieweit bei der Katalyse der Acetalbildung eine Vinylidenkomplexbildung [8] oder eine intermolekulare Addition von ROH an durch Komplexbildung aktiviertes Acetylen von Bedeutung ist.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter anaeroben Bedingungen unter Argon als Schutzgas oder unter Acetylen ausgeführt. Acetylen wurde einer Stahlflasche entnommen und zur Feinreinigung über Schwefelsäure, Molsieb A3 und A5, Aktivkohle sowie über einen Cr- und Mn-Kontakt geleitet [9]. Die nach den üblichen Methoden getrockneten Alkohole wurden vor Verwendung von $\text{NaBH}_4/\text{FePc}$ abdestilliert. Die Tetraminpalladiumbis(tetrafluoroborat)-Komplexe wurden durch Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ [10] mit dem entsprechenden Amin hergestellt.

Die katalytischen Untersuchungen sind in einem beheizbaren Reaktor (Volumen 10 ml) aus Glas durchgeführt worden, in den Acetylen über eine speziell ausgebildete Gasbrause eingeleitet wurde. Die Probenahme erfolgte unter anaeroben Bedingungen mit einer Injektionsspritze. Die Untersuchung der Proben wurde gaschromatographisch an einem GCHF 18.3-4 (Chromatron, Berlin) mit einem FID als Detektor an Polyethylenglycol auf Inerton Super durchgeführt. Die Identifizierung der Substanzen wurde durch Vergleichsproben und massenspektroskopische Untersuchungen (GC-MS 5992 B von Hewlett-Packard) sichergestellt.

Dank. Dem Fond der chemischen Industrie im Verband der chemischen Industrie e.V. danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 S. Otsuka und A. Nakamura, Adv. Organomet. Chem., 14 (1976) 245; S. Patai (Ed.), The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond, Wiley, New York, 1978.

- 2 W. Reppe, DRP 584 840, 1930.
- 3 DRP 271 381 (1912); H.D. Hinton und J.A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 2892.
- 4 M. Bassetti, B. Floris und G. Spadafora, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 5934.
- 5 G. Jacobsen und H. Späthe, DE-AS 1 145 600, 1961.
- 6 R.O. Williams, DE-AS 1 273 517, 1965.
- 7 S. Papatheodorou und J.P. Sickels, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 269; F.R. Hartley, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 197.
- 8 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59.
- 9 U. Rosenthal, persönliche Mitteilung.
- 10 B.B. Wayland und R.F. Schramm, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 971.