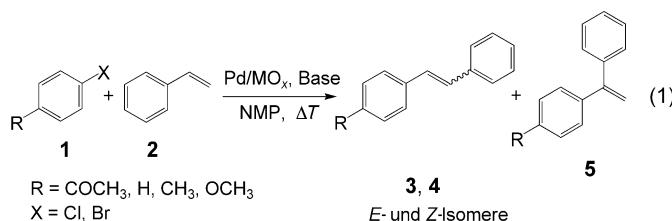


Heck-Reaktionen

In-situ-Erzeugung hochaktiver gelöster Pd-Spezies aus Feststoffkatalysatoren – ein Konzept zur Aktivierung von Chlorarenen in der Heck-Reaktion

Sandra S. Pröckl, Wolfgang Kleist, Markus A. Gruber und Klaus Köhler*

Heck-Reaktionen [Gl. (1)], meistens durch Pd-Komplexe in Lösung katalysiert, sind von wachsender Bedeutung für die



organische Synthese und die Feinchemikalienindustrie.^[1] Oft werden teure und empfindliche Liganden benötigt, um Pd zu aktivieren und gegen Agglomeration (Bildung von Pd-Schwarz) zu stabilisieren. Reetz et al.^[2] und de Vries et al.^[3] erhielten überraschend hohe Aktivität mit „ligandenfreiem“ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (wenn man Acetat als Ligand nicht berücksichtigt), sogar in Reaktionen mit nichtaktivierten Bromarenen. Mit ähnlicher Aktivität wurde Brombenzol durch tatsächlich ligandenfreie heterogene Pd/Aktivkohle-Katalysatoren umgesetzt.^[4] Daher wurde vorgeschlagen, dass die aktive Spezies durch Ablösung von Pd von der Trägeroberfläche entsteht. Die effiziente Aktivierung von Chlorarenen, die von besonderem Interesse für industrielle Anwendungen sind,^[5] gelingt bisher nur mit wenigen homogenen Systemen.^[6] Wir zeigen hier, dass speziell präparierte heterogene Pd/MO_x -Katalysatoren sogar nichtaktivierte Chlorarene in Heck-Reaktionen in kurzen Reaktionszeiten umsetzen. Die hochaktiven Pd-Spezies werden *in situ* durch Ablösen vom Träger gebildet und durch Wiederabscheidung auf dem Träger gegen Agglomeration stabilisiert. Die Prozesse werden durch gezielte Auswahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen gesteuert.

Zur Steuerung der Auflösungs-Wiederabscheidungs-Gleichgewichte wurden heterogene Katalysatoren mit hoher Pd^{II} -Dispersion auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert.^[7] Der Katalysator dient bei der Reaktion als Reservoir für

molekulare Pd-Spezies in Lösung, deren Konzentration exakt mit dem Reaktionsverlauf korreliert. Eine Reaktion von Brombenzol mit Styrol zeigt, dass in den ersten 25 Minuten (beim Aufheizen) kaum Pd-Leaching stattfindet und kein Umsatz erzielt wird (Abbildung 1). Nachdem die Reaktions-

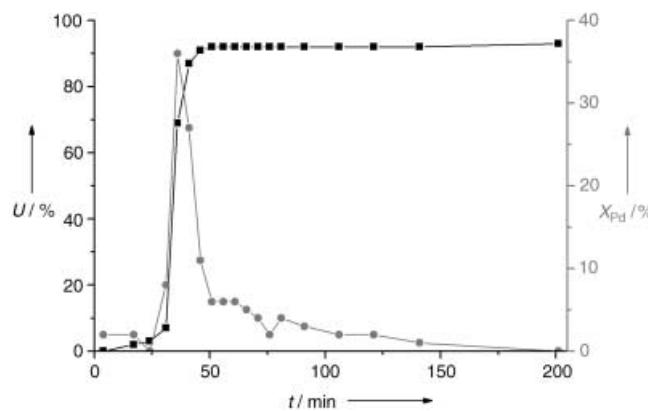


Abbildung 1. Kinetischer Verlauf und Pd-Leaching bei der Heck-Reaktion von Brombenzol mit Styrol. ■ Umsatz, ● Pd-Anteil X_{Pd} in Lösung.

temperatur (140°C) erreicht ist, wird etwa ein Drittel des Pd von der Trägeroberfläche gelöst. Gleichzeitig wird der Großteil des Halogenarens umgesetzt. Am Ende der Reaktion wird Pd vollständig auf dem Träger wiederabgeschieden. Die Pd-Konzentration in der Reaktionslösung war bei den aktivsten Systemen niedriger als 1 ppm. Der Zusammenhang zwischen der Pd-Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit ist im Einklang mit früheren Postulaten, die von gelösten Pd-Partikeln als katalytisch aktiver Spezies ausgehen.^[8] Ähnliche Untersuchungen mit unterschiedlichen Chlorarenen unter veränderten Reaktionsbedingungen zeigten in allen Fällen ähnliche Ergebnisse. Selbst kleine Schwankungen der Pd-Konzentration in Lösung führten zu Fluktuationen in der Reaktionsgeschwindigkeit.

Diese optimierten Pd/MO_x -Katalysatoren sind um mindestens eine Größenordnung aktiver als alle bekannten heterogenen Katalysatoren für Heck-Reaktionen.^[9] Bei der Reaktion von Brombenzol mit Styrol werden in kurzer Reaktionszeit (< 4 h) mit Pd-Konzentrationen unter 0.001 Mol-% „Turnover“-Zahlen (TON = Mol umgesetztes Edukt pro Mol Pd) von über 100000 erreicht (Tabelle 1).

Unter optimierten Bedingungen und durch Zugabe von Tetra-*n*-butylammoniumbromid (TBAB) können auch aktivierte Chlorarene wie 4-Chloracetophenon in wenigen Stunden (6 h, Tabelle 1) vollständig umgesetzt werden. Die Reaktion nichtaktivierter Chlorarene ist nur möglich, wenn die Bildung von Pd-Kolloiden in Lösung verhindert wird. Die besten Ergebnisse werden mit einem Zeolith-Träger erreicht, in dessen Poren Pd eingelagert ist (Pd/NaY).^[10] Mit diesem System, das eine Agglomeration der Pd-Spezies möglicherweise durch Diffusionskontrolle verhindert, wird bei der Reaktion von Chlorbenzol mit Styrol ein Umsatz von 85% erzielt (TON = 1400, Tabelle 1). Ähnliche Ergebnisse wurden

[*] Dipl.-Chem. S. S. Pröckl, Dipl.-Chem. W. Kleist, Dr. M. A. Gruber, Prof. Dr. K. Köhler
 Anorganisch-chemisches Institut
 Technische Universität München
 Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
 Fax: (+49) 89-289-13473
 E-mail: klaus.koehler@ch.tum.de

Tabelle 1: Heck-Reaktionen von Halogenarenen mit Styrol.

Nr.	Halogenarenen	Katalysator	Katalysatorkonz. [Mol-%]	Umsatz [%]	Ausbeute ^[a] [%]
1	Brombenzol	Pd/TiO ₂ ^[b]	0.0011	95	86
2	Brombenzol	Pd/Al ₂ O ₃ ^[b]	0.0009	96	87
3	4-Chloracetophenon ^[c]	Pd/Al ₂ O ₃ ^[b]	0.01	98	90
4	4-Chloracetophenon ^[c]	Pd/Al ₂ O ₃ ^[d]	0.01	87	83
5	4-Chloracetophenon	Pd/NaY	0.005	99	95
6	Chlorbenzol ^[c]	Pd/NaY	0.05	49	45
7	Chlorbenzol ^[c]	Pd/NaY	0.05	85	83 ^[e]
8	4-Chlortoluol ^[c]	Pd/NaY	0.05	40	36 ^[e]
9	4-Chloranisol ^[c]	Pd/NaY	0.05	21	19 ^[e]

[a] Von 3 [Gl. (1)]. [b] Hergestellt durch Fällung von Pd(OH)₂ auf MO_x. [c] Zusatz von TBAB (6 mmol).
[d] Hergestellt durch Cofällung. [e] Unter O₂-Atmosphäre.

mit Metalloxid- oder Zeolith-Trägerkatalysatoren unter speziellen Redoxbedingungen (Pd-Reoxidation durch Sauerstoff und/oder Trägermaterial; Tabelle 1, Einträge 6 und 7) erhalten.

Hier wird ein experimenteller Beweis für die Korrelation zwischen der Ablösung von Pd von der Katalysatoroberfläche und der Reaktionsgeschwindigkeit erbracht. Ablösung und Wiederabscheidung von Pd sind entscheidende Schritte im Katalyzyklus, der offensichtlich auch heterogene Reaktionen umfasst. Die Steuerung dieser Schritte, durch gezielte Wahl des Katalysators und der Reaktionsparameter (z.B. Zugabe von Oxidations-/Reduktionsmitteln), ermöglicht sogar die Umsetzung desaktivierter Chlorarene in Heck-Reaktionen.

Experimentelles

Alle katalytischen Reaktionen wurden, sofern nicht anders vermerkt, unter Ar-Atmosphäre in Druckrohren durchgeführt. Edukte und Lösungsmittel wurden ohne weitere Trocknung eingesetzt.

Heck-Reaktionen mit Brombenzol: 10 mmol Brombenzol, 15 mmol Styrol, 12 mmol NaOAc, ca. 0.001 Mol-% Pd (MO_x als Träger), 10 mL NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon), 140°C, 4 h.

Heck-Reaktionen mit Chlorarenen: 10 mmol Chloraren, 12 mmol Styrol, 12 mmol Ca(OH)₂, 0.01–0.1 Mol-% Pd (MO_x als Träger), 10 mL NMP, 160°C, 6 h.

Das Filtrat der Probe wurde mit Wasser/CH₂Cl₂ extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Die Produkte wurden durch GC-MS identifiziert. Umsätze und Ausbeuten wurden durch GLC mit dem internen Standard Diethylenglycoldibutylether bestimmt ($\Delta_{\text{rel}} = \pm 5\%$).

Kinetische Untersuchungen: 180 mmol Brombenzol, 270 mmol Styrol, 216 mmol NaOAc, 200 mL NMP und 0.2 Mol-% Pd/TiO₂-Katalysator wurden in einem Mehrhalskolben auf 140°C erhitzt. Nach bestimmten Reaktionszeiten wurden Aliquote entnommen und analysiert. Zur Untersuchung des Pd-Leaching wurden 5 mL des Filtrats der Probe eingedampft. Der Pd-Gehalt des Rückstands wurde durch Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Eingegangen am 8. Dezember 2003 [Z53473]

Stichwörter: C-C-Kupplungen · Chlorarene · Heck-Reaktionen · Heterogene Katalyse · Palladium

- [1] a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066; b) A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *173*, 249–274.
- [2] M. T. Reetz, E. Westermann, R. Lohmer, G. Lohmer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8449–8452.
- [3] a) A. H. M. de Vries, F. J. Parlevliet, L. Schmieder-van der Vondervoort, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, M. A. M. Walet, J. G. de Vries, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 996–1002; b) J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, Eur. J. Org. Chem. **2003**, 799–811; c) A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3285–3288.
- [4] R. G. Heidenreich, J. G. E. Krauter, J. Pietsch, K. Köhler, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182*–*183*, 499–509.
- [5] A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101–109.
- [6] a) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211; b) M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11101–11107; c) M. T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun.* **1996**, 1921–1922; d) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492–494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 481–483.
- [7] a) W. Pearlman, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *17*, 1663–1664; b) L. Djakovitch, H. Heise, K. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 16–26; c) S. Fessi, A. Ghorbel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19*, 417–420.
- [8] a) A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1131–1133; b) A. F. Shmidt, L. V. Mametova, *Kinet. Catal.* **1996**, *37*, 406–408; c) K. Köhler, R. G. Heidenreich, J. G. E. Krauter, J. Pietsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 622–631.
- [9] a) R. Srivastava, N. Venkatathri, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3649–3651. b) C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12289–12296.
- [10] a) L. Djakovitch, K. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5990–5999; b) L. Djakovitch, H. Heise, K. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 16–26.