

Preliminary communication

HOMOGENE, KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON ACRYLSÄURE- ÄTHYLESTER MIT $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ UND $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ IN SUBSTANZ

WALTER STROHMEIER* und ERICH HITZEL

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, D 8700, Würzburg, Marcusstr.
9-11 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Februar 1976)

Summary

Acrylic ethyl ester with $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ or $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ as catalysts is homogeneously hydrogenated without solvent under mild conditions. Turnover numbers up to 2800 were observed. Reaction rates under anaerobic and aerobic conditions are compared.

Einleitende Bemerkungen

Im Zuge unserer Untersuchungen über den präparativen Einsatz von Übergangsmetallkomplexen der Platinmetallgruppe in der homogenen Katalyse interessierte uns die Frage, ob ungesättigte Verbindungen mit diesen Katalysatoren in Substanz ohne Solvens hydriert werden können, nachdem praktisch alle bisherigen Untersuchungen zur homogenen Hydrierung unter milden Bedingungen in geeigneten Lösungsmitteln durchgeführt wurden [1]. Mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator konnten wir zeigen, dass Mesityloxid in Substanz mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit r hydriert wird, wobei der Verlauf der Hydrierkurven und die erreichbaren Umsatzzahlen UZ stark durch kleine Mengen von Sauerstoff beeinflusst werden [2]. Um festzustellen, ob diese Effekte auch bei anderen Hydrierungssystemen auftreten, wurden entsprechende Versuche mit Acrylsäureäthylester (ACAE) und $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, sowie $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ durchgeführt.

Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Ansätze von 25 ml verwendet. Die Reaktionsbedingungen sind der Legende zu den Kurven der Fig. 1 zu entnehmen. Da bei der Katalyse in Substanz die Substratkonzentration zu Beginn der Reaktion konstant ist und nicht variiert werden kann, wird als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivität des Katalysators $\text{UZ}/\text{min} \equiv$ umgesetzte Substratmoleküle pro Molekül

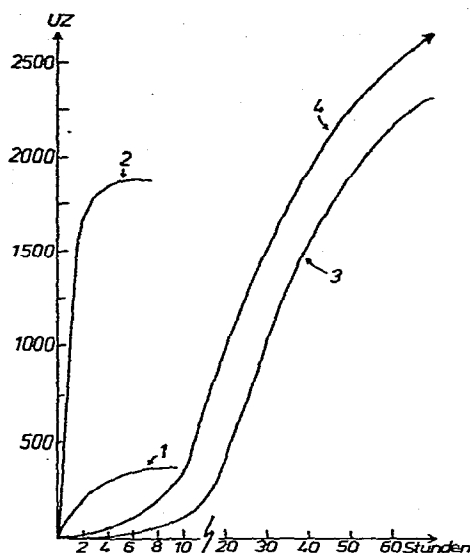


Fig. 1. Zeit-Umsatzzahl Kurven der homogenen katalytischen Hydrierung von reinen Substraten bei Normaldruck mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ Reaktionsansatz: 25 ml. Kurve 1: Mesityloxid mit $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3] = 2 \text{ mMol l}^{-1}$ bei 50°C , O_2 frei; Kurve 2: ACAE mit $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3] = 1.5 \text{ mMol l}^{-1}$ bei 25°C , O_2 frei; Kurve 3: ACAE mit $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2] = 2 \text{ mMol l}^{-1}$ bei 50°C , O_2 frei; Kurve 4: Ansatz wie bei Kurve 3, aber 3 Minuten an der Luft gerührt, dann hydriert (aerob).

Katalysator pro Minute genommen, während $\text{UZ}_m \equiv$ maximal umgesetzte Substratmoleküle pro Molekül Katalysator gesetzt wird.

(a) *Hydrierungen unter Sauerstoffausschluss (anaerob)*. Die Kurve 1 der Fig. 1 zeigt die bereits mitgeteilte Hydrierung von Mesityloxid mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ bei 50°C mit $\text{UZ}/\text{min} = 4.5$ und $\text{UZ}_m = 380$ [2]. Die entsprechende Hydrierung von ACAE bei 25°C mit $\text{UZ}/\text{min} = 21$ und $\text{UZ}_m = 1850$ ist in Kurve 2 dargestellt. Während der Hydrierung sind die Lösungen orange, und nachdem der Katalysator inaktiv wurde, gelb gefärbt.

Wie Kurve 3 zeigt, nimmt die Hydrierung von ACAE mit $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ einen anderen Verlauf. Sie startet langsam, beschleunigt sich aber innerhalb von 24 Stunden auf $\text{UZ}/\text{min} = 1.5$ (Inkubationszeit). Diese Aktivität wird über 40 Stunden beibehalten, ehe sie stark abfällt. Es wurde $\text{UZ}_m = 2300$ erreicht. Die unter Wasserstoff farblose Lösung wird synchron mit der Steigerung der Aktivität des Katalysators gelb, nachdem der Katalysator inaktiv wurde, braun.

(b) *Hydrierungen, wenn auf den Reaktionsansatz 3 Minuten Luft einwirkte (aerob)*. Unter dieser Bedingung kann ACAE mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ nicht hydriert werden, die orange Lösung, gerührt unter Wasserstoff, verfärbt sich nach gelb.

Im Gegensatz dazu startet mit $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator die Hydrierung langsam (Kurve 4), beschleunigt sich aber und erreicht nach 5 Stunden den Maximalwert $\text{UZ}/\text{min} = 1.5$ der über ca. 40 Stunden beibehalten wird. Nach dieser Zeit fällt UZ/min ab. Es wurde $\text{UZ}_m = 2800$ erreicht. Synchron zur Aktivitätssteigerung des Katalysators wird die unter Wasserstoff zunächst farblose Lösung gelb. Die Farbe ändert sich nicht, wenn der Katalysator inaktiv wurde.

Vergleich der Hydrierung in Lösung und Substanz

Da diese vorläufigen Versuche zeigen, dass es möglich ist, Substrate in Substanz bei milden Bedingungen in homogener Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen der Platinmetallgruppe zu hydrieren, sind in Tab. 1 die Ergebnisse der Hydrierung von ACAE in Substanz und Toluol mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ bei anaeroben und aeroben Bedingungen gegenübergestellt.

TABELLE 1

VERGLEICH DER HOMOGENEN HYDRIERUNG VON ACAE IN SUBSTANZ UND IN TOLUOL MIT $[\text{ACAE}] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ BEI ANAEROBER UND AEROBER REAKTIONSFÜHRUNG

Katalysator	Temp. (°C)		in Substanz		in Toluol [3]	
			UZ/min	UZ _m	UZ/min	UZ _m
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (c 1.5 mMol l ⁻¹)	25	anaerob	21 ^a	1850	15 ^a	1720
		aerob	0	0	~0.05	70 (24 h)
$\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ (c 2 mMol l ⁻¹)	50	anaerob	1.5 ^b	2300	1.5 ^b	2050
		aerob	1.5 ^b	2800	1.5 ^b	>6000

^a Zu Beginn der Reaktion. ^b Nach der Inkubationszeit.

Mit dem Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ werden bei anaerobem Arbeiten sowohl in Substanz als auch in Lösung hohe UZ/min und ungefähr gleiche UZ_m erhalten, während beim aeroben Arbeiten die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch auf Null absinkt. Im Gegensatz dazu wird mit $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator sowohl bei Hydrierung in Substanz als auch in Lösung zunächst eine Inkubationszeit beobachtet, in der sich die bei Beginn sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeit bis zu dem Wert UZ/min = 1.5 steigert, der über lange Reaktionszeiten beibehalten wird, unabhängig ob anaerob oder aerob gearbeitet wird. UZ_m liegt zwischen 2050 und 2800. Beim aeroben Arbeiten in Toluol wird jedoch ein Katalysator gebildet mit dem UZ > 6000 erhalten werden [3].

Versuchsteil

Die Hydrierungsapparatur kann einer früheren Arbeit entnommen werden [4]. Die Substrate wurden im Vakuum destilliert, nochmals entgast und mit Stickstoff gesättigt. Es wurden 25 ml Ansätze hydriert. Gemessen wurde die H₂-Aufnahme mit $r = -\partial \text{H}_2 / \partial t = -\partial [\text{S}] / \partial t$. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch GLC mit einer Apiezonssäule (Varian Aerograph 2800).

Dank

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

Literatur

- 1 Literaturzusammenfassung z.B. bei B.R. James, Homogeneous Hydrogenation, John Wiley & Sons, London, 1973.
- 2 W. Strohmeier und E. Hitzel, J. Organometal. Chem., 91 (1975) 373.
- 3 W. Strohmeier und E. Hitzel, J. Organometal. Chem., 110 (1976) 389.
- 4 W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforschung B, 24 (1969) 1493.