

Homogene katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit H_2PtCl_6 plus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in *iso*-Propanol

Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Compounds with $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in *iso*-Propanol

WALTER STROHMEIER und LUISE WEIGELT
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Würzburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 387–389 [1976]; eingegangen am 17. Oktober 1975)

Catalysis, Hydrogenation, Unsaturated Compounds

A catalytical system for homogeneous hydrogenation of unsaturated compounds, operating under mild conditions can be prepared with $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and the additives HBr and H_2O in *iso*-propanol. Reaction rates up to $32 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ were observed. After hydrogenation of one batch new substrate can be injected several times without noticeable desactivation of the system. Hydrogenation rate of 2-tr-*cis*-hexene is only 0,5 times less than of 1-hexene. Mesityloxyde is selectively hydrogenated regarding the double bond.

Einleitung

Für die präparative Anwendung homogener Hydrierungskatalysatoren bei milden Bedingungen muß der Katalysator neben hoher Reaktionsgeschwindigkeit r und großer Umsatzzahl UZ auch eine entsprechende Lebensdauer besitzen. Weiterhin sollte der Katalysator Selektivität gegenüber speziellen Typen von Doppel- oder Dreifachbindungen aufweisen, um in Konkurrenz mit heterogenen Katalysatorsystemen treten zu können¹. Da sehr viele Untersuchungen über die heterogene Hydrierung mit Pt-Katalysatoren vorliegen, aber nur wenig über die homogene Hydrierung bei milden Bedingungen bekannt ist, sollte ein homogenes System näher untersucht werden. Durch die Arbeiten von CRAMER *et al.*² wurde erstmals gezeigt, daß mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in Methanol, aus einer Äthylen- H_2 -Mischung bei 20 °C und $\text{pH}_2 = 1 \text{ atm}$ quantitativ Äthan erhalten wird². Weiterhin können mit diesem Katalysator-System höhere Alkene³ und in *iso*-Propanol auch Cyclohexen⁴ hydriert werden. Wir untersuchten nun in

iso-Propanol als Solvens, ob auch ungesättigte Verbindungen, welche funktionelle Gruppen enthalten, hydriert werden können, welche Lebensdauer das Katalysator-System unter Hydrierbedingungen in *iso*-Propanol aufweist, welche Reaktionsgeschwindigkeiten r und Umsatzzahlen UZ erreicht werden können und inwieweit selektive Hydrierungen möglich sind.

Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Standardansätze von 25 ml mit *iso*-Propanol als Solvens verwendet. Die *iso*-Propanollösung hatte in Anlehnung an Lit.⁴ die Konzentration $[\text{Pt}] = 8 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{Sn}] = 48 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{HBr}] = 0,15 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $[\text{S}] = 1,6$ bzw. $3,2 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Hydrierungen wurden bei 25 °C und $\text{pH}_2 = 700 \text{ Torr}$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. I zusammengestellt. Die Hydrierungsgeschwindigkeit r ($\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) bezieht sich auf die ersten 30 Min. nach dem Start der H_2 -Aufnahme.

Tab. I. Vergleich der Hydrierungsgeschwindigkeit r für ungesättigte Verbindungen in *iso*-Propanol bei $t = 25 \text{ °C}$ bei $\text{pH}_2 = 700 \text{ Torr}$ mit dem Standardansatz des Katalysatorsystems $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Nr. Substrat S	r ($\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	
	$[\text{S}] = 1,6$	$[\text{S}] = 3,2 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$
1 Acrylsäureäthylester	32	11
2 Styrol	26	10
3 1-Hexen	26	21
4 <i>cis</i> -2-Hexen	14	11
5 Cyclohexen	14	17
6 tr-2-Hexen	14	11
7 Butendiol	8	6
8 α -Methacrylsäuremethylester	5,5	11
9 Cyclohepten	5,5	11
10 Mesityloxyd	4,5	4,5 (6,5)*
11 Maleinsäuredimethylester	0,7	2
12 Cycloocten	0	0
13 Acrylnitril	0	0

* Bei 50 °C.

Tab. I zeigt, daß für die Substrate 1–9 das Katalysatorsystem $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ des Standardansatzes sowohl bei $[\text{S}] = 1,6$ und $3,2 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ein sehr aktiver homogener Hydrierungskatalysator ist, da $r \geq 5$ ($\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ist¹. Interessant ist, daß dieses homogene Katalysatorsystem die 2-Hexene im Vergleich zu 1-Hexen ebenfalls sehr schnell hydriert. In der Regel werden die 2-Alkene von homogenen Katalysatoren wesentlich langsamer als die entsprechenden 1-Alkene hydriert. Für $[\text{S}] = 1,6 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist der zeitliche Verlauf der Hydrierung in Abb. 1a dargestellt. Für die Substrate 1–6 und 9 (Tab. I) kann, nachdem der Ansatz zu etwa 90% durchhydriert ist noch mehrmals neues

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STROHMEIER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Markussstraße 9–11, BRD.

Abkürzungen: S: Substrat.

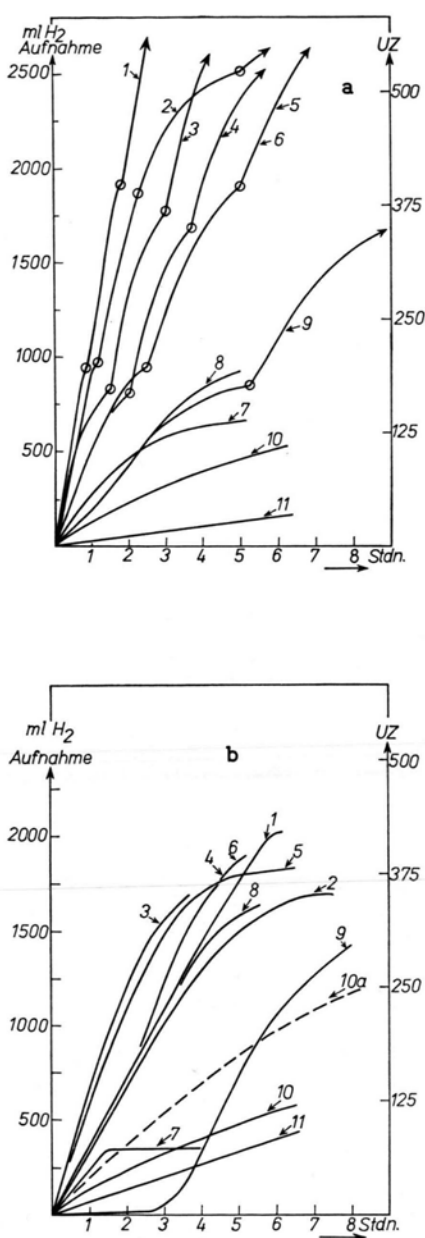


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der homogenen katalytischen Hydrierung von Substraten S bei $[S] = 1,6$ Mol \cdot l $^{-1}$ (Abb. 1a) und $[S] = 3,2$ Mol \cdot l $^{-1}$ (Abb. 1b) bei $t = 25$ °C und $p_{H_2} = 700$ Torr in *iso*-Propanol. Im Standardansatz war $[H_2PtCl_6] = 8$ mMol \cdot l $^{-1}$; $[SnCl_2 \cdot 2 H_2O] = 48$ mMol \cdot l $^{-1}$; $[HBr] = 0,15$ Mol \cdot l $^{-1}$ und $[H_2O] = 1$ Mol \cdot l $^{-1}$. (O) \equiv Zugabe weiteren Substrates.

1: Acrylsäureäthylester; 2: Styrol; 3: 1-Hexen; 4: 2-*cis*-Hexen; 5: Cyclohexen; 6: 2-*tr*-Hexen; 7: Butendiol; 8: α -Methacrylsäuremethylester; 9: Cyclohepten; 10: Mesityloxid, 10a: Mesityloxid bei $t = 50$ °C; 11: Maleinsäuredimethylester.

Substrat in den Reaktionsansatz eingespritzt werden (Abb. 1: bei -O-), das dann mit nur unwesentlich kleinerer Geschwindigkeit ebenfalls durchhydriert wird. Das Katalysatorsystem wird durch diese Substrate unter den Hydrierbedingungen nicht desaktiviert. Die erreichten Umsatzzahlen UZ (mMol S umgesetzt pro mMol Pt) sind größer als 500.

Wie Abb. 1b zeigt, können die Substrate auch noch bei einer Startkonzentration von $[S] = 3,2$ Mol \cdot l $^{-1}$ hydriert werden. Aus Tab. I ist jedoch ersichtlich, daß dann bei einer Anzahl von Substraten die Hydriergeschwindigkeit r kleiner wird. Nur mit Cyclohexen, Cyclohepten und Maleinsäuredimethylester wurde r bei $[S] = 3,6$ Mol \cdot l $^{-1}$ größer als bei $1,6$ Mol \cdot l $^{-1}$ gefunden. Bei der Hydrierung von Cyclohepten wurde bei $[S] = 3,2$ Mol \cdot l $^{-1}$ eine längere Inkubationszeit beobachtet, nach der die Hydriergeschwindigkeit laufend zunahm, bis sie nach Stunden den maximalen Wert erreichte. Dieser Effekt ist auch bei $[S] = 1,6$, wenn auch nur schwach, angedeutet (Abb. 1a, Kurve 9). Visuell konnte beobachtet werden, daß sich die Farbe des Reaktionsansatzes in der Inkubationszeit leicht aufhellte. Cycloocten wurde auch nach 28 Stunden nicht hydriert, obwohl sich die Farbe des Reaktionsansatzes in dieser Zeit ebenfalls aufhellte.

Cyclohexen wurde nur hydriert, wenn es peroxidfrei ist.

Die Hydrierung des Mesityloxides verläuft streng selektiv an der Doppelbindung. Als Produkt konnte nur Methylisobutylketon nachgewiesen werden.

Da Mesityloxid nur mit mäßiger Geschwindigkeit hydriert wird, wurde bei $[S] = 3,2$ Mol \cdot l $^{-1}$ die Hydrierung bei 50 °C untersucht. Wie zu erwarten, verläuft die Hydrierung mit Erhöhung der Temperatur wesentlich schneller (Abb. 1b, Kurve 10a).

Diese vorläufigen Untersuchungen zeigen, daß mit dem homogenen Katalysatorsystem bestehend aus $H_2PtCl_6 + SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ und den Additiven HBr und H_2O , gelöst in *iso*-Propanol, ungesättigte Verbindungen mit zum Teil sehr hohen Geschwindigkeiten hydriert werden können. Die erreichten Umsatzzahlen UZ (umgesetzte Mole Substrat pro Mol Katalysator) waren für ACAE 1350 und 1-Hexen 970. Für Styrol, Cyclohexen, 2-*tr* und 2-*cis* Hexen lag UZ bei ~ 550 . Diese UZ-Werte wurden in 400 bis 500 Min. Reaktionszeit erreicht.

Diskussion

Eine Antwort auf die Frage, warum H_2PtCl_6 , das bei milden Bedingungen kein Hydrierungskatalysator ist, bei Zugabe von $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ jedoch Äthylen hydriert, wurde durch die Isolierung von Pt-Komplexen mit $SnCl_3^-$ -Liganden gegeben, deren Anionen z. B. die Formel $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ besitzen^{4,5}. Durch Reaktion von H_2PtCl_6 mit $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ in Methanol wird Pt(IV) zu Pt(II) reduziert und zwei Cl-Liganden werden durch die Liganden $SnCl_3^-$ ersetzt, wobei die Bildung von *trans*- $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$

kinetisch begünstigt ist⁵. Die starke *trans*-Aktivierung der SnCl_3 -Liganden ist für die katalytische Aktivität des Platin als Reaktionszentrum verantwortlich⁶. Weiterhin wurde festgestellt, daß in der Lösung des Systems, hergestellt aus H_2PtCl_6 plus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mehrere untereinander abhängige Gleichgewichte bestehen⁷, so daß die Gleichgewichtskonzentration der einzelnen Spezies sowohl von der Einwaage des H_2PtCl_6 und des SnCl_2 als auch weiterer zugegebener Additive z. B. Halogen-Ionen abhängt. Damit erklärt sich der interessante Befund, daß die Geschwindigkeitskonstante k der Hydrierung von Cyclohexen in *iso*-Propanol bei einer $[\text{Pt}] = 8 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ mit $\text{Pt}/\text{Sn} = 1/6$ und $[\text{H}_2\text{O}] = 0,15 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei $k = 0,05 \text{ (sec}^{-1} \cdot 10^4)$ liegt, aber durch Zugabe des weiteren Additives HBr ($0,15 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf 2,3 erhöht werden konnte. Wird die Konzentration des H_2O noch auf $1,00 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ eingestellt, so erhält man $k = 10,0$, was einer Steigerung der Aktivität des Systems um den Faktor $100/0,05 = 2000$ entspricht⁴. In der vorliegenden Arbeit wurden diese optimalen Konzentrationen der Additive aus Lit.⁴ übernommen, da hier gezeigt werden sollte, daß auch Substrate mit funktionellen Gruppen mit diesem Katalysator-System homogen hydriert werden können. Es ist aber durchaus denkbar, daß für verschiedene Substrate mit unterschiedlicher π -Acceptorstärke der Doppelbindung durch gezielte Variation der Additive und deren Konzentration noch optimalere Reaktionsgeschwindigkeiten r als diejenigen, welche in der Tab. I angegeben sind, erhalten werden können.

Experimenteller Teil

Es wurden zunächst Stammlösungen von HBr in Wasser mit $[\text{HBr}] = 8,3 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und H_2PtCl_6 in *iso*-Propanol mit $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hergestellt.

In das Reaktionsgefäß wurden zu $(25-x)/2 \text{ ml}$ *iso*-Propanol 270 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($= 1,2 \text{ mMol}$) und 0,45 ml der HBr -Stammlösung gegeben, die Lösung entgast und mit Argon gesättigt. In einem zweiten Kolben mit seitlichem Ansatz wurden 0,2 ml der H_2PtCl_6 Stammlösung zu $(25-x)/2 \text{ ml}$ *iso*-Propanol gegeben, die Lösung entgast, mit Argon gesättigt, die Lösung auf eine Spritze aufgezogen und im Argon-Gegenstrom ins Reaktionsgefäß gegeben. Die vereinten Lösungen wurden nochmals entgast, Argon aufgegeben und 1 Stunde unter Argon gerührt, entgast und H_2 -Gas aufgegeben. Dann wurden mit einer Spritze im H_2 -Gegenstrom $x \text{ ml} \equiv 40$ bzw. 80 mMol Substrat ins Reaktionsgefäß gegeben, evakuiert, H_2 -Gas aufgegeben und die Hydrierung durch intensives Rühren (1500 rpm) gestartet. Die Substrate wurden vor der Hydrierung bei Normaldruck destilliert.

Die Hydrierung erfolgte in der schon beschriebenen Apparatur⁸. Die Analyse der Produkte erfolgte durch g.l.c. (Varian Aerograph 2800) an Carbowax- bzw. Apiezon-Säulen. Gemessen wurde die H_2 -Aufnahme als Funktion der Zeit mit

$$r = -\partial\text{H}_2/\partial t = -\partial[\text{S}]/\partial t \text{ (mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}.$$

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

¹ Siehe z. B. W. STROHMEIER, J. Organomet. Chem. **91**, 373 [1975].

² R. D. CRAMER, E. L. JENNER, R. V. LINDSEY (Jr.) und U. G. STOLBERG, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1691 [1963].

³ R. CRAMER und R. V. LINDSEY, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3534 [1966]; G. C. BOND und M. HELLIER, Chem. Ind. **1965**, 35; J. Catal. **7**, 217 [1967].

⁴ H. VAN BEKKUM, J. VAN GOGH und G. VAN MINNEN-PATHUIS, J. Catal. **7**, 292 [1967].

⁵ R. PIETROPAOLO, M. GRAZIANI und U. BELLUCO, Inorg. Chem. **8**, 1506 [1969].

⁶ R. V. LINDSEY (Jr.), G. W. PARSHALL und U. G. STOLBERG, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 658 [1965].

⁷ J. F. YOUNG, R. D. GILLARD und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. **1964**, 5176.

⁸ W. STROHMEIER und T. ONODA, Z. Naturforsch. **24b**, 1493 [1969].