

Preliminary communication

PHOTOINDUZIERTE, HOMOGENE UND SELEKTIVE HYDRIERUNG VON 1,3-CYCLOHEXADIEN IN SUBSTANZ MIT $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ BEI UMSATZ-ZAHLEN UZ BIS 100 000.

WALTER STROHMEIER und HANNELORE STEIGERWALD

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg, Markusstrasse 9-11, D 87 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 24. November 1976)

Summary

1, 3-Cyclohexadiene is selectively hydrogenated without solvent to cyclohexene with $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ as catalyst in a photoinduced, homogeneous reaction. The ratio of substrate to catalyst was 100 000 to 1, the mean catalytic activity $\bar{a}$ was 196 and the turnover number (UZ) 96 260.

Einleitende Bemerkungen

Die photoaktivierte homogene Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien zu Cyclohexen verläuft in Toluol mit extremer Selektivität [1]. Das gleiche Ergebnis wurde bei photoinduzierter Reaktionsführung erreicht, wobei der Ansatz nur 20 Minuten bestrahlt und anschliessend die Hydrierung in einer Dunkelreaktion weitergeführt wurde [1]. Weiterhin zeigten Untersuchungen zum Quantenfluss Φ und zur Aktivität der durch Photoinduktion erzeugten aktiven Katalysatorspezies, dass bei kleinem Quantenfluss und kurzer Bestrahlungszeit die günstigste Zeit-Umsatzkurve erzeugt werden konnte [2]. Andererseits ergaben aber gezielte Versuche über die erreichbaren Aktivitäten $\bar{a}$ (mMol Produkt/mMol Katalysator min) und Umsatzzahlen UZ (mMol Produkt/mMol Katalysator) bei homogenen Hydrierungen in Lösung wesentlich kleinere Zahlenwerte als bei heterogenen Hydrierungen [3]. Nur für die homogene Hydrierung von Substraten ohne Solvens mit $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ bei $p(\text{H}_2)$ 10–15 atm konnten mittlere Aktivitäten $\bar{a}$ und UZ erhalten werden, welche wesentlich günstiger liegen [3]. Es wurde daher im Rahmen unserer Arbeiten über maximale $\bar{a}$ und UZ bei der homogenen Hydrierung die selektive, photoinduzierte, homogene Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien ohne Solvens bei 10 atm Gesamtdruck untersucht.

Experimentelle Ergebnisse

Die Tabelle 1 gibt aus einer Reihe von Versuchen für die günstigste Reaktionsführung die Werte für a_0 , $\bar{a}_t$ und UZ der thermischen und photoinduzierten, homogenen Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien zu Cyclohexen mit $\text{IrClCO}(\text{PPh}_2)_3$ bei $p(\text{H}_2)$ 10 atm in Substanz wieder. Bei 70°C verläuft bereits die thermische Hydrierung mit der mittleren Aktivität $\bar{a}_t = 136$ sehr schnell (Tab.1, Nr. 1). Da 5% Cyclohexan gebildet werden, ist die Hydrierung nicht streng selektiv. Bei photoinduzierter Reaktionsführung (Tab.1, Nr. 2) ist $\bar{a}_t$ mit 232 wesentlich grösser und somit die Umsatzzeit kleiner. Es wurden nur 0.3% Cyclohexan gebildet. Dies erklärt sich aus der schon früher festgestellten Beobachtung [1], dass nur die Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien zu Cyclohexen durch Photoinduktion beschleunigt wird aber nicht die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan. Da bei Versuch Nr. 2 bereits eine UZ = 16.200 erreicht wurde, sollte in dem wesentlich grösseren Ansatz (Tab.1, Nr. 3) festgestellt werden, welche maximale $\bar{a}$ und UZ bei gleicher Katalysatoreinwaage zu erreichen ist. Der Ansatz Nr. 3 der Tabelle entspricht einem Verhältnis von Katalysator zu Substrat 1 : 100 000 und ergab bei photoinduzierter Reaktionsführung bei streng selektiver Hydrierung (0.1 % Cyclohexan) Werte von $\bar{a} = 196$ und UZ = 96 260.

Solche extrem hohen mittleren Aktivitäten und Umsatzzahlen wurden nach unserer Kenntnis in der homogenen Hydrierung bisher weder bei thermischer noch photoaktivierter Reaktionsführung gefunden. Die Werte liegen in der gleichen Grössenordnung wie für den sehr aktiven heterogenen Hydrierungskatalysator Rh/SiO_2 . Dieses Ergebnis zeigt, dass mit speziellen homogenen Hydrierungskatalysatoren und Substraten prinzipiell die gleichen Katalysatorleistungen erhalten werden können wie mit heterogenen Katalysatoren und dass auch in der homogenen Katalyse mit sehr günstigem Katalysator/Substrat Verhältnis bei gleichzeitiger hoher Raum-Zeit-Ausbeute gearbeitet werden kann.

Versuchsteil

Verwendet wurde die schon beschriebene kombinierte Metall-Glas-Apparatur [4], um sicherzustellen, dass die Reaktion homogen abläuft. Der Kata-

TABELLE 1

AKTIVITÄT a_0 (30 Min. nach Start), MITTLERE AKTIVITÄT $\bar{a}_t$ UND UMSATZZAHL UZ_t IN DER REAKTIONSZEIT t DER THERMISCHEN UND PHOTOINDUZIERTEN SELEKTIVEN HYDRIERUNG VON 1,3-CYCLOHEXADIEN MIT 0.00625 mmol $\text{IrClCO}(\text{PPh}_2)_3$ BEI 70°C UND DEM GESAMTDRUCK $p = 10$ atm.

Nr.	1,3-C ₆ H ₄ (mmol)	$\bar{a}_0$	t (min)	$\bar{a}_t$	UZ _t	Produktverteilung (Mol %)			
						1,3-C ₆ H ₄	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₁₂	1,4-C ₆ H ₈
1 ^a	105	190	110	136	14 950	4	89	5	2
2 ^b	105	285	70	232	16 200	0.4	96.5	0.3	2.7
3 ^b	640	318	490	196	96 260	4.3	94	0.1	1.6

^a Thermisch. ^b Photoinduziert, 10 Min. bestrahlt, dann thermische Reaktionsführung.

lysator wurde ins Reaktionsgefäß gegeben, dieses an die Metallapparatur angesetzt, evakuiert, N_2 aufgegeben, und 105 bzw. 640 mMol frisch destilliertes 1,3-Cyclohexadien in das Reaktionsgefäß gesaugt [4], 3 Min. bei offenem Hahn zur Aussenluft gerührt, da die photoinduzierte Katalyse nur mit einer Spur Sauerstoff reproduzierbar startet [2]. Dann wurde evakuiert, H_2 -Gas aufgegeben, das Heizbad an den bereits aufgeheizten Thermostaten angeschlossen und die thermische Reaktion gestartet. Bei der photoinduzierten Reaktionsführung befand sich parallel zum Reaktionsgefäß im Heizbad ein Hg-Hochdruckbrenner (Tauschlampe TQ 150, Hanau). Das Einbrennen der Lampe erfolgte ausserhalb des Heizbades. Nach 10 Minuten Bestrahlung des Reaktionsansatzes wurde der Hg-Brenner abgeschaltet und die Reaktion als photoinduzierte Katalyse thermisch weitergeführt. In den 10 Minuten Bestrahlungszeit wurde in die Reaktionslösung bei der Einwaage von 105 mMol Substrat 0.3 mMol $h\nu$ und bei 640 mMol Substrat 6 mMol $h\nu$ eingestrahlt. Diese Bestimmung erfolgte mit dem Uranyloxalat-Actinometer [5] bei gleicher geometrischer Anordnung und Füllhöhe der Actinometerlösung wie bei dem entsprechenden Ansatz der katalytischen Hydrierung. Die Produkt-Analyse erfolgte durch GLC (Varian 2800, Carbowax-Säule).

Dank

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

Literatur

- 1 W. Strohmeier und L. Weigelt, *J. Organometal Chem.*, 82 (1974) 407.
- 2 W. Strohmeier, H. Steigerwald und L. Weigelt, *J. Organometal Chem.*, im Druck.
- 3 W. Strohmeier und M. Lukács, *J. Organometal Chem.*, im Druck.
- 4 W. Strohmeier und A. Kaiser, *J. Organometal Chem.*, 114 (1976) 273.
- 5 G.S. Probes und W.G. Leighton, *J. Amer., chem. Soc.*, 52 (1930) 3150.