Homogene katalytische Hydrierung ungesättigter Carbonsäureester mit $H_2PtCl_6 + SnCl_2$ in *iso*-Butanol

Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Carboxylic Acid Esters with $H_2PtCl_6 + SnCl_2$ in *iso*-Butanol

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

(Z. Naturforsch. **32b**, 597–598 [1977]; eingegangen am 4. Februar 1977)

Catalysis, Hydrogenation, Unsaturated Esters

The catalytical system, prepared from $H_2PtCl_6 + SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ and the additives HBr and H_2O in *iso*-butanol is very efficient for homogeneous hydrogenation of unsaturated esters under mild conditions. Reaction rates r up to 40 mMol · l^{-1} · min^{-1} and turnover numbers UZ higher than 1.600 are observed.

In einer vorhergehenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß ungesättigte Verbindungen in homogener Katalyse mit $H_2PtCl_6 + SnCl_2$ in *iso*-Propanol bei milden Bedingungen (25 °C und 1 atm H_2) hydriert werden[1]. So wird z.B. ACAE mit der hohen Reaktionsgeschwindigkeit r = 32 (mMol · l^{-1} · min^{-1}) hydriert. Im Gegensatz dazu verläuft jedoch die homogene Hydrierung von MDME bei 25 °C nur sehr träge mit r = 0,7. Für präparative Arbeiten sollte jedoch r > 5 sein[2]. Natürlich kann durch Erhöhen der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert werden, bei einem niedrig siedenden Solvens wie *iso*-Propanol (Sdp.: 82 °C) steigt dann aber der Partialdruck des Solvens stark an, so daß, wenn bei 1 atm Gesamtdruck hydriert werden soll, der H_2-Partialdruck entsprechend abnimmt, wodurch r wieder verlangsamt wird. Es wurde daher untersucht, ob die Kombination von $H_2PtCl_6 + SnCl_2$ mit den angegebenen Additiven auch in *iso*-Butanol (Sdp.: 108 °C) ein effektives Katalysator-System ist, mit dem dann ungesättigte Carbonsäureester bei höherer Temperatur, z.B. 60 °C, homogen durchhydriert werden können.

Abkürzungen: S: Substrat; MDME: Maleinsäuredimethylester; ACAE: Acrylsäureäthylester; FDME: Fumarsäuredimethylester; CRAE: Crotonsäureäthylester; MMAC: α-Methylacrylsäuremethylester; MAAH: Maleinsäureanhydrid; min: Minuten; Reaktionsgeschwindigkeit: r (Dimension immer mMol · l^{-1} · min^{-1}).

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

Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Standardansätze von 25 ml mit den Konzentrationen [S] = 1,6 Mol · l^{-1}; [Pt] = 8 mMol · l^{-1}; [Sn] = 48 mMol · l^{-1}; [HBr] = 0,15 Mol · l^{-1} und $[H_2O]$ = 1 Mol · l^{-1} verwendet. In Abb. 1 sind zum Vergleich die experimentell gemessenen Zeit-Umsatzkurven der homogenen Hydrierung der Substrate in *iso*-Propanol bei 25 °C (- - -) und in *iso*-Butanol bei 60 °C (—) angegeben. Die entsprechenden r-Werte sind in Tab. I zusammengestellt. Aus der Tab. und der Abb. erkennt man die drastische Abnahme von r beim Übergang von den ungesättigten Monocarbonsäureestern (Nr. 1–3 der Tab. I) über die Dicarbonsäureester (Nr. 4, 5) zu dem Säureanhydrid (Nr. 6) für die

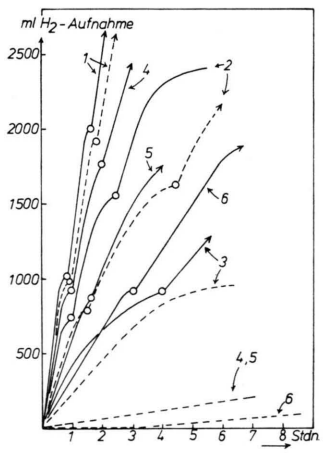

Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der homogenen katalytischen Hydrierung von Substraten S bei [S] = 1,6 Mol · l^{-1} in *iso*-Propanol bei 25 °C (- - -) und *iso*-Butanol bei 60 °C (—); Katalysator: $[H_2PtCl_6]$ = 8 mMol · l^{-1}; $[SnCl_2 \cdot 2\,H_2O]$ = 48 mMol · l^{-1}; [HBr] = 0,15 Mol · l^{-1}; $[H_2O]$ = 1 Mol · l^{-1}. Ansatz: 25 ml.
(O) ≡ Zugabe weiteren Substrates.
Kurven: 1 ≡ ACAE; 2 ≡ CRAE; 3 ≡ MMAC; 4 ≡ MDME; 5 ≡ FDME; 6 ≡ MAAH.

Tab. I. Vergleich der Hydrierungsgeschwindigkeit r* für ungesättigte Carbonsäureester und MAAH in *iso*-Propanol bei 25 °C und *iso*-Butanol bei 60 °C. Reaktionsbedingungen siehe Legende der Abb. 1.

Nr.	Substrat	r (mMol · l^{-1} · min^{-1}) in *iso*-Propanol (25 °C)	*iso*-Butanol (60 °C)
1	ACAE	35	40
2	CRAE	19	30
3	MMAC	$6,_6$	10
4	MDME	$0,_7$	32
5	FDME	$0,_7$	$9,_5$
6	MAAH	$0,_3$**	$9,_5$

* Mittelwert für die ersten 30 min nach Start der Hydrierung.
** Nach der Inkubationszeit.

Hydrierung in *iso*-Propanol. Führt man die katalytische Hydrierung jedoch bei 60 °C unter den gleichen Bedingungen in *iso*-Butanol durch, so erhält man, wie Tab. I zeigt, auch für die Hydrierung der ungesättigten Dicarbonsäureester und MAAH hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Aus der Abb. 1 (Kurven: —) entnimmt man weiterhin, daß das Katalysatorsystem, nach dem die Ansätze in *iso*-Butanol zu ungefähr 90% durchhydriert sind, bei weiterer Substratzugabe seine Aktivität nicht vermindert. Die Zeit-Umsatzkurven werden reproduziert[3].

So konnte zum Beispiel im Versuch Nr. 1 (Tab. I) zum Ansatz noch 7-mal weiterer ACAE dazugegeben werden, ohne daß das Katalysatorsystem desaktiviert wurde, obwohl die Lösung bereits eine hohe Konzentration an Produkt enthielt. Die erreichbaren Umsatzzahlen UZ (≡ mMol Substrat umgesetzt/mMol Katalysator) waren in diesem Falle > 1,600.

Mit Ausnahme von CRAE wurde keine Umesterung während der Hydrierung beobachtet. Der hydrierte CRAE enthielt jedoch 84 Mol% Buttersäureäthylester und 16% Buttersäure-*iso*-butylester. Beim MAAH bestand das hydrierte Produkt zu 10% aus Bernsteinsäureanhydrid und je 45% Bernsteinsäure-*iso*-butylester und Bernsteinsäure-di-*iso*-butylester.

Experimenteller Teil

Die Hydrierung erfolgte in der schon beschriebenen Apparatur[4]. Die Herstellung der Standardansätze und die Versuchsdurchführung wurden bereits mitgeteilt[1]. Die Analyse erfolgte durch g.l.c. (Varian Aerograph 2800) an Carbowax- bzw. Apiezon-Säulen sowie durch destillative Trennung der Produkte und Identifizierung durch Siedepunkt und NMR. Gemessen wurde die H_2-Aufnahme als Funktion der Zeit mit

$$r = -\partial H_2/\partial t \equiv -[S]/\partial t \; (\mathrm{mMol} \cdot \mathrm{l}^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1}).$$

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

[1] W. Strohmeier und Luise Weigelt, Z. Naturforsch. **31b**, 387 [1976].
[2] W. Strohmeier, J. Organometal. Chem. **94**, 273 [1975].
[3] W. Strohmeier und E. Hitzel, J. Organometal. Chem. **87**, 257 [1975].
[4] W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforsch. **24b**, 1493 [1969].