

**Hydrierung von ungesättigten Verbindungen,
Aldehyden und Ketonen mit dem
Katalysatorsystem $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$
in Dimethylformamid
unter milden Bedingungen**

Hydrogenation of Unsaturated Compounds,
Aldehydes and Ketones with Catalyst-System
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ in Dimethylformamide
under Mild Conditions

WALTER STROHMEIER
und HANNELORE STEIGERWALD
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 1149–1150 [1976]; eingegangen am 25. Mai 1976)

Hydrogenation, Catalysis, Unsaturated Compounds

With a catalyst-system, prepared by reaction of $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and NaBH_4 in dimethylformamide a number of unsaturated compounds are hydrogenated under mild conditions quite efficiently. At 25 °C hydrogenation of unsaturated ketones like mesityloxide is selectively regarding the double bond. Aldehydes are hydrogenated at 25 °C and some ketones at 60 °C very slowly.

Einleitende Bemerkungen

1-Hexen kann mit dem Katalysatorsystem NiCl_2 plus NaBH_4 (1:1) in DMF bei milden Bedingungen (25 °C und 1 atm H_2) hydriert werden¹. In DMF ist auch das System $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ plus NaBH_4 (1:2,5) ein aktiver Katalysator, wie am Beispiel der Hydrierung von Methyl-Lineolat gezeigt wurde². Im Zuge unserer Arbeiten über homogene Hydrierungskatalysatoren, welche kein Edelmetall enthalten, untersuchten wir mit Acrylsäureäthylester als Substrat die optimalen Bedingungen für die Präparation der aktiven Katalysatorspezies und konnten zeigen, daß der Katalysator nach Durchhydrierung eines Ansatzes bei weiterer Substratzugabe dieses mit der gleichen Geschwindigkeit hydriert. Erst nach mehrmaliger Substratzugabe nimmt die Katalysatoraktivität ab³. Weiterhin können mit diesem Katalysatorsystem 1–3 Cyclohexadien, sowie 1–3 und 1–5 Cyclooctadien selektiv zu den entsprechenden Cyclomononen hydriert werden^{4,5}.

Es wurde im folgenden nun untersucht, ob auch substituierte Olefine, sowie gesättigte und ungesättigte Ketone und Aldehyde mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Abkürzungen: DMF: Dimethylformamid.

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

plus NaBH_4 unter milden Bedingungen hydriert werden können, um die Grenzen des präparativen Einsatzes von homogenen Nicht-Edelmetall-Katalysatoren aufzuzeigen.

Experimentelle Ergebnisse

Für alle Hydrierungen wurden Standardansätze von 25 ml einer DMF-Lösung verwendet mit der $[\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}] = 8 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{NaBH}_4] = 20 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $[\text{S}] = 0,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Die Ergebnisse der katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen sind in Tab. I aufgeführt. Die Hydrierungsgeschwindigkeit ($\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)* bezieht sich auf die ersten 30 Minuten nach Start der Hydrierung. Für Acrylsäureäthylester, Styrol, 1–3 Cyclohexadien und Mesityloxid war innerhalb der experimentellen Reproduzierbarkeit $r = 15$. 1-Hexen wird mit $r = 7$ langsamer hydriert.

Die Hydrierung von 1–3 Cyclohexadien zu Cyclohexen verläuft streng selektiv, da Cyclohexen unter den angegebenen Bedingungen nicht hydriert wird. Auch die Hydrierung des Mesityloxides verläuft bezüglich der C=C-Doppelbindung streng selektiv. Als Produkt wurde nur Methylisobutylketon nachgewiesen.

Bei der Hydrierung von 2-Äthyl-2-hexen-1-al wurde jedoch neben dem Hydrierungsprodukt 2-Äthylhexan-1-al auch 3 Molprozent 2-Äthylhexan-1-ol gefunden, was beweist, daß auch die Aldehydgruppe sehr langsam von dem Katalysatorsystem hydriert wurde. Wie Tab. I Nr. 5 zeigt, verläuft bei $t = 60$ °C die Hydrierung des 1-Äthyl-2 hexen-1-al

Tab. I. Vergleich der Hydrierungsgeschwindigkeit r für ungesättigte Verbindungen, sowie Aldehyden und Ketonen in DMF mit dem Katalysatorsystem: $\text{NaBH}_4 + \text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei $[\text{Ni}^{++}] = 8 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 20 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{S}] = 0,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $p_{\text{H}_2} = 760 \text{ Torr}$.

Nr. Substrat	$r(\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ bei	
	$t = 25$ °C	$t = 60$ °C
1 a Acrylsäureäthylester	15	
1 b Maleinsäuredimethylester	15	
1 c Styrol	15	
1 d 1–3 Cyclohexadien	15	
2 1-Hexen	7	
3 Acrylnitril	3,3	
4 Mesityloxid	2,5	
5 2-Äthyl-2-hexen-1-al	1,1	4,5
6 Heptanal	0,2	1,5
7 Cyclohexanon	0	0,8
8 Benzaldehyd	0	0,5
9 Methylisobutylketon	0	0,1
10 Methyläthylketon	0	0

* Im folgenden hat r immer die Dimension ($\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

wesentlich schneller, der Anteil des 2-Äthylhexan-1-ol im Produkt war jetzt ungefähr 5 Molprozent. Somit wird bei höheren Temperaturen auch die Aldehydgruppe schneller hydriert. Wir haben daher die Hydrierung einiger Aldehyde und Ketone getrennt untersucht. Wie Tab. I Nr. 6 bis 10 zeigt, wird Heptanal bereits bei 25 °C sehr langsam und bei 60 °C etwas schneller zum Heptanol hydriert. Benzaldehyd, Cyclohexanon und Methylisobutylketon werden bei 25 °C nicht und bei 60 °C sehr langsam hydriert, während Methyläthylketon auch bei 60 °C nicht hydriert wird.

Bei der Hydrierung der Substrate Acrylsäure-äthylester, Maleinsäuredimethylester, Styrol, 1-3 Cyclohexadien und 1-Hexen, welche schnell hydriert werden, kann nach 95-proz. Durchhydrieren dem Ansatz nochmals die gleiche Menge Substrat eingespritzt werden, die dann mit nur unwesentlich geringerer Geschwindigkeit ebenfalls durchhydriert wird. Wie bereits früher am Beispiel des Acrylsäureäthylesters gezeigt wurde³ nimmt auch in den hier untersuchten Fällen die Hydriergeschwindigkeit erst nach der 3. Zugabe von Substrat ab. Da das Katalysatorsystem über 500 Minuten hydriert, ohne daß es an Aktivität verliert, vermuten wir, daß bei dem wiederholten Einspritzen von Substrat doch minimale Luftmengen eingeschleppt werden, denn auch bei diesen Untersuchungen wurde, wie schon

in den vorhergehenden Arbeiten³⁻⁵, festgestellt, daß dieses Katalysatorsystem extrem empfindlich gegen Spuren von Luft ist. Wenn jedoch streng anaerob gearbeitet wird, können mit diesem Katalysatorsystem, das kein Edelmetall enthält, spezielle Substrate, wie Tab. I zeigt, bei milden Bedingungen sehr schnell hydriert werden.

Experimenteller Teil

Die Hydrierungen wurden in der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt⁶. Die Herstellung des Katalysatorsystems kann früheren Arbeiten entnommen werden^{4,5}. Die Substrate wurden vor der Hydrierung im Vakuum destilliert und mit Argon gesättigt. Gemessen wurde die Geschwindigkeit der H₂-Aufnahme $r = -\delta H_2/\delta t = -\delta[S]/\delta t$. Die Produkte wurden durch g.l.c. (Varian Aerograph 2800) an Carbowax- bzw. Apiezon-Säulen nachgewiesen. Die Reproduzierbarkeit der Hydrierkurven war $\pm 10\%$. Falls ein Substrat keinen Wasserstoff aufnahm, wurde nach einiger Zeit in den Ansatz Acrylsäureäthylester eingespritzt, um sicherzustellen, daß das Katalysatorsystem nicht durch Luftspuren desaktiviert war.

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

¹ A. G. HINZE und D. J. FROST, *J. Catalysis* **24**, 541 [1972].

² P. ABLEY und F. J. MCQUILLIN, *J. Catalysis* **24**, 536 [1972].

³ W. STROHMEIER und H. STEIGERWALD, *Z. Naturforsch.* **30b**, 468 [1975].

⁴ W. STROHMEIER und H. STEIGERWALD, *Z. Naturforsch.* **30b**, 643 [1975].

⁵ W. STROHMEIER und H. STEIGERWALD, *Z. Naturforsch.* **30b**, 816 [1975].

⁶ W. STROHMEIER und T. ONODA, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1493 [1969].