Tris(methylseleno)boran

Zu 1,66 g (43,5 mmol) LiAlH_4 in 250 ml Diäthyläther werden langsam 16,4 g (87,5 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ in 25 ml Diäthyläther getropft, wobei H_2 -Entwicklung auftritt. Nach 4-tägigem Rühren bei Raumtemperatur werden 8,3 g (58,3 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ addiert und 3 h am Rückfluß erhitzt. Die Destillation ergab 1,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ bei $40^\circ\text{C}/12$ Torr und 10,8 g (63%) $\text{B}(\text{SeCH}_3)_3$ bei $48\text{--}51^\circ\text{C}/0,1$ Torr.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{BSe}_3$ (292,8)

Ber. C 12,3 H 3,09,
Gef. C 12,5 H 2,53.

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Tris(dimethylamino)boran

In die Suspension von 1,7 g (44,8 mmol) LiAlH_4 in 100 ml Diäthyläther wird $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ eingeleitet, wobei es zu einer heftigen H_2 -Entwicklung kommt. Nach ca. 3 h wird die $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Einleitung unterbrochen, 6,8 g (44,7 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ in 10 ml Diäthyläther addiert und ca. 5 h am Rückfluß erhitzt. Es wird filtriert und 4,5 g (70%) $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ bei $46\text{--}47^\circ\text{C}/12$ Torr destilliert.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BN}_3$ (143,0)

Ber. C 50,4 H 12,7 N 29,4,
Gef. C 49,8 H 13,1 N 29,0.

¹ J. GOUBEAU und H. W. WITTMER, Z. Anorg. Allg. Chem. **270**, 16 [1952].

² M. SCHMIDT und H. D. BLOCK, J. Organometal. Chem. **25**, 17 [1970].

³ B. M. MIKHAILOV und YU. N. BUBNOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, **1962**, 1378.

⁴ M. SCHMIDT und W. SIEBERT, Angew. Chem. **78**, 607 [1966].

⁵ W. SIEBERT und A. OSPICI, Chem. Ber. **105**, 454 [1972].

⁶ E. WIBERG und K. SCHUSTER, Z. Anorg. Allg. Chem. **213**, 77 [1933].

⁷ W. M. GERRARD, M. F. LAPPERT und C. A. PEARCE, J. Chem. Soc. **1957**, 381.

⁸ H. NÖTH und S. LUKAS, Chem. Ber. **95**, 1505 [1962].

⁹ H. NÖTH, Z. Naturforsch. **16b**, 618 [1961].

¹⁰ J. K. RUFF, J. Org. Chem. **27**, 1020 [1962].

¹¹ A. B. BURG und C. L. RANDOLPH, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 953 [1951].

¹² A. DORNOW und H. H. GEHRT, Z. Anorg. Allg. Chem. **294**, 81 [1958].

¹³ Y. W. ANDERSON und Y. E. DRAKE, Inorg. Nucl. Chem. Letters **7**, 1007 [1971].

¹⁴ D. KLAYMAN und T. S. GRIFFIN, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 197 [1973].

¹⁵ R. C. ARNOLD, A. P. LIEN und R. M. ALM, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 731 [1950].

**Selektive katalytische Hydrierung von
1,3-Cyclohexadien zu Cyclohexen
mit dem Katalysator-System NiCl_2 plus NaBH_4
in Dimethylformamid**

Selective Catalytic Hydrogenation of 1,3-Cyclohexadiene to Cyclohexene with the Catalyst System NiCl_2 plus NaBH_4 in Dimethylformamide

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

(Z. Naturforsch. **30b**, 643–644 [1975]; eingegangen am 14. April 1975)

Selective Hydrogenation, Catalysis, 1,3-Cyclohexadiene

With a catalyst, prepared by reaction of NiCl_2 with NaBH_4 in dimethylformamide, 1,3-cyclohexadiene is selectively hydrogenated to cyclohexene without formation of cyclohexane.

Einleitende Bemerkungen

Bei der gezielten Synthese neuer Substanzen oder technischer Produkte werden oft Zwischen-

produkte erhalten, die für die weitere Synthese zum Beispiel eine Doppelbindung zu viel enthalten, welche dann selektiv hydriert werden muß. Eine effektive selektive Hydrierung ist nur möglich, wenn die individuelle Hydrierungsgeschwindigkeit der Doppelbindung, welche nicht angegriffen werden soll, mindestens um einen Faktor 20 kleiner ist als die der zu hydrierenden¹. Am Beispiel des 1,3-CHDI konnte gezeigt werden, daß eine streng selektive homogene Hydrierung mit dem Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ unter milden Bedingungen erreicht wird, wenn die Reaktion als photoaktivierte oder photoinduzierte Katalyse durchgeführt wird¹.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Hydrierungen mit Katalysatoren aus der Reihe der Komplexverbindungen, welche kein Edelmetall als Zentralatom enthalten, untersuchten wir die optimalen Bedingungen der Herstellung eines Katalysators für das System NiCl_2 bzw. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ plus NaBH_4 in DMF als Solvent². Mit Acrylsäureäthylester als

Abkürzungen: min: Minute; DMF: Dimethylformamid; CHDI: Cyclohexadien; CHE: Cyclohexen; CHA: Cyclohexan.

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

Tab. I. Produktzusammensetzung bei der selektiven Hydrierung von 1.3-Cyclohexadien (0,5 molar) in DMF mit dem Katalysator Ni-Salz plus NaBH_4 . Einwaage an Ni-Salz: $8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$.

Nr.	Ni-Salz	Ni/ NaBH_4	Temp. °C	Umsatz Mol %*	Produktzusammensetzung in Mol %				Kurve d. Abb.
					1.3-CHDI	1.4-CHDI	CHE	CHA	
1	NiCl_2	1:1	25	85	12	3	85	0	1
2	NiCl_2	1:1	40	95	3	2	95	0	2
3	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	1:2,5	40	84	0	20	76	4	3

* Bezogen auf mMol H_2 -Gas aufgenommen pro mMol 1.3-CHDI.

Substrat konnten dabei Hydrierungsgeschwindigkeiten r bis zu 20 ($\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) erhalten werden². Da bekannt war, daß ein aus NiCl_2 plus NaBH_4 hergestellter Katalysator CHE extrem langsam aber 1.3-CHDI schneller hydriert³, untersuchten wir, ob mit der von uns gefundenen optimalen Herstellung des Katalysators aus Ni-Salz plus NaBH_4 eine streng selektive Hydrierung des 1.3-CHDI möglich ist.

Experimentelle Ergebnisse

Eine 0,5 molare Lösung von 1.3-CHDI in DMF wurde bei 25 °C hydriert (Einwaage an NiCl_2 und NaBH_4 je $8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die Hydrierungsgeschwindigkeit r in den ersten 20 min ist $r_1 = 3,5$ ($\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) und fällt mit zunehmender Reaktionszeit ab (Abb. Kurve 1). Nachdem 85% H_2 -Gas (bezogen auf mMole H_2 pro mMole Cyclohexadien) in 360 Min. aufgenommen wurden, ist der Katalysator inaktiv. Wie Tab. I, Nr. 1 zeigt, wurde kein Cyclohexan gebildet. Da wir die Beobachtung machten², daß dieses Katalysatorsystem bei $t = 40$ °C wesentlich schnellere Umsätze ergibt, wurde 1.3-CHDI bei 40 °C hydriert (Abb. Kurve 2).

Abbildung. H_2 -Aufnahme einer 0,5 molaren Lösung von 1.3-Cyclohexadien in DMF. Katalysatoreinwaage: je $8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NiCl_2 und NaBH_4 . Kurve 1 bei $t = 25$ °C. Kurve 2 bei $t = 40$ °C. Kurve 3: Katalysatoreinwaage: $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und NaBH_4 (8 und $20 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$); $t = 40$ °C. -O- $\equiv$ Zugabe von neuem 1.3-CHDI.

Die Hydrierungsgeschwindigkeit war mit $r_2 = 5,5$ größer als bei 25 °C und der Ansatz nahm 95% H_2 -Gas auf. Es bildete sich (Tab. I, Nr. 2) 95% CHE, 2% 1.4-CHDI, aber kein CHA. Die Hydrierung verlief wieder streng selektiv.

Eine weitere Steigerung der Hydrierungsgeschwindigkeit war mit dem Katalysatorsystem $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ (1:2,5) bei 40 °C zu erwarten², was wie Kurve 3 zeigt auch beobachtet wurde ($r_3 = 17$). Das 1.3-CHDI wurde vollständig hydriert, aber gleichzeitig trat stärkere Isomerisierung des 1.3-CHDI zu 1.4-CHDI ein (Tab. I, Nr. 3) und 4% CHA wurden gebildet. Mit diesem wesentlich aktiveren Katalysatorsystem ist die Hydrierung nicht mehr streng selektiv. Wurde am Punkt O der Kurve 3 nochmals die gleiche Menge 1.3-CHDI dazugegeben, so konnte die Hydrierungskurve reproduziert werden. Die Aktivität des Katalysator-Systems wird unter den Bedingungen der Hydrierung nicht wesentlich verringert, was auch bei den Versuchen mit Acrylsäureäthylester beobachtet wurde².

Experimenteller Teil

Apparatur und Herstellung der Katalysatoren wurde bereits mitgeteilt². 1.3-CHDI (Fluka) wurde vor jeder Messung destilliert, dann entgast und mit Argon gesättigt. Zum jeweiligen Ni-Salz wurde unter Argon (25 — x ml) entgastetes DMF gegeben, dann die entsprechende Menge NaBH_4 (siehe Tab. I), das System nochmals entgast, Argon aufgegeben und gerührt bis die Lösung tief-braun war. Dann wurde Argon durch H_2 -Gas ersetzt, und x ml 1.3-CHDI dazugegeben, so daß sie $[\text{1.3-CHDI}] = 0,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ betrug. Die angegebene Hydrierungsgeschwindigkeit $r = -\delta \text{H}_2 / \delta t$ wird nur erhalten, wenn das System sorgfältig entgast wurde. Die Produktzusammensetzung konnte durch g.l.c. (Carbowax-Säule, Varian 2800) bestimmt werden.

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

¹ W. STROHMEIER und LUISE WEIGELT, J. Organomet. Chem. **82**, 417 [1974].

² W. STROHMEIER und HANNELORE STEIGERWALD, Z. Naturforsch. **30b**, 468 [1975].

³ A. G. HINZE und D. J. FROST, J. Catalysis **24**, 541 [1972].