Homogene katalytische Hydrierung mit dem System NiCl_2 und CoCl_2 plus NaBH_4 in Dimethylformamid und Dimethylacetamid unter milden Bedingungen

Homogeneous Catalytic Hydrogenation
with the System NiCl_2 and CoCl_2 plus NaBH_4
in Dimethylformamide and Dimethylacetamide
under Mild Conditions

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

(Z. Naturforsch. **32b**, 111–113 [1977]; eingegangen am 1. Oktober 1976)

Homogeneous Hydrogenation, Dimethylformamide

A homogeneous catalytic hydrogenation system can be prepared by reaction of $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ with NaBH_4 in dimethylformamide or dimethylacetamide. This system is a quite efficient catalyst for hydrogenation of unsaturated compounds under mild conditions but it is very sensitive to traces of air. Reaction rates r up to $15 \text{ (mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ were observed. 1,3-Cyclohexadiene is very selectively hydrogenated to cyclohexene in dimethylacetamide.

Einleitende Bemerkungen

Während eine Vielzahl von Komplexverbindungen der Edelmetalle bekannt sind, welche bei milden Bedingungen ungesättigte Verbindungen in homogener Katalyse hydrieren, gibt es nur wenige Beispiele für die gleiche effektive Hydrierung mit Verbindungen des Nickels oder Kobalts¹, obwohl *homogene* Katalysen mit Nicht-Edelmetall-Verbindungen von besonderem Interesse wären. Nachdem bekannt war, daß 1-Hexen mit dem Katalysatorsystem aus $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ² bzw. NiCl_2 plus NaBH_4 , bei milden Bedingungen in DMFA als Solvens hydriert wird, haben wir diesen Effekt näher untersucht und konnten zeigen, daß auch ungesättigte

Abkürzungen:

S: Substrat; ACAE: Acrylsäureäthylester; MDME: Maleinsäuredimethylester; MESI: Mesityloxid; CHDI: 1,3-Cyclohexadien; Ä-HEX-AL: 2-Äthyl-2-hexen-1-al; DMFA: Dimethylformamid; DMAA: Dimethylacetamid; min: Minuten.

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

Verbindungen mit funktionellen Gruppen wie z.B. ACAE^{4a} mit dem Katalysatorsystem $\text{NiCl}_2 + \text{NaBH}_4$ in DMFA hydriert werden. Weiterhin gelang mit diesem System die selektive Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien^{4b}, 1,3- und 1,5-Cyclooctadien^{4c}, sowie anderer ungesättigter Substrate^{4d}. Bei 60 °C können auch einige Aldehyde und Ketone, wenn auch langsam, hydriert werden^{4d}. Diese Untersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit weitergeführt, wobei geprüft werden sollte, ob die Verwendung von DMAA als Solvens höhere Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt und eventuell auch das System $\text{CoCl}_2 + \text{NaBH}_4$ ein homogener Hydrierungskatalysator ist. Diese homogenen Katalysatorsysteme, hergestellt aus Metallsalzen plus NaBH_4 sind auch noch für den interessanten Vergleich homogener und heterogener Katalyse bei identischen Metallatomen von Bedeutung. Das „homogene“ System, erzeugt aus $\text{NiCl}_2 + \text{NaBH}_4$ in DMFA, steht sicher an der Grenze zwischen homogener und heterogener Katalyse, da aus $\text{NiCl}_2 + \text{NaBH}_4$ in Äthanol sofort heterogene Hydrierungskatalysatoren erhalten werden^{5,6}, während das stark basische Solvens DMFA die Bildung von „Boriden“ gerade noch verhindert, wenn absolut luftfrei gearbeitet wird. Wahrscheinlich ist der eigentliche „homogene“ Katalysator eine Cluster-Verbindung.

Experimentelle Ergebnisse

Wenn nichts anderes erwähnt, wurden Standard-Ansätze von 25 ml verwendet mit $[\text{S}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{Me}^{++}] = 8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und NaBH_4 Einwaage = $20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der Hydrierung in DMAA mit dem Katalysatorsystem $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} +$

Abb. 1. H_2 -Aufnahme-Zeit-Kurven der homogenen katalytischen Hydrierung von Substraten bei $t = 25^\circ\text{C}$ (—) und 60°C (---) mit dem Katalysatorsystem: $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ in DMAA bei 25°C und $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. $[\text{Ni}^{++}] = 8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; NaBH_4 -Einwaage = $20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{S}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beim Start; O $\equiv$ Zugabe von neuem Substrat. 1 $\equiv$ ACAE; 2 $\equiv$ Styrol; 3 $\equiv$ CHDI; 4 $\equiv$ MDME; 5 $\equiv$ MESI; 6 $\equiv$ Ä-HEX-AL; 7, 8, 9 und 10 $\equiv$ Heptanal, Cyclohexanon, Benzaldehyd und Methylisobutylketon.

Tabelle. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit r in den ersten 20 min sowie der Umsatzzahlen UZ in der Umsatzzeit t (in min) bei der homogenen katalytischen Hydrierung von Substraten S mit dem homogenen Katalysatorsystem $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. CoCl_2 in DMAA und DMFA bei $[\text{S}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beim Start.

Nr.	S	t [°C]	r im Solvens		UZ t		UZ t	
			DMAA	DMFA	in DMAA		in DMFA	
System: [NiCl ₂ · 6 H ₂ O] = 8 mmol · l ⁻¹ ; NaBH ₄ = 20 mmol · l ⁻¹								
1	ACAE ¹	25	15,8	15	65	45	65	50
1a	ACAE	25	16	15	130	90	130	100
2	Styrol ¹	25	8,4	15	65	65	65	50
2a	Styrol	25	7,5	5	130	155	125	300
2b	Styrol	25	2,1	—	178	340	—	—
3	1.3-CHDI ¹	25	7,1	14	65	85	65	65
3a	1.3-CHDI	25	7,1	12,5	116	160	130	125
3b	1.3-CHDI	25	7,0	—	170	250	—	—
3c	1.3-CHDI	25	5,8	—	230	360	—	—
4	MDME	25	8,4	15	65	65	65	50
4a	MDME ¹	25	5	5	120	300	130	180
5	MESI	25	3,8	2,5	63	320	45	250
6	Ä-HEX-AL	60	2,1	4,5	30	250	45	250
7	Heptanal	60	1	1,5	15	250	20	250
8	Cyclohexanon	60	1	0,8	15	250	14	250
9	Benzaldehyd	60	1	0,5	15	250	10	250
10	Methylisobutylketon	60	1	0,1	15	250	3	250
System [CoCl ₂ · 6 H ₂ O] = 16 mmol · l ⁻¹ ; NaBH ₄ = 20 mmol · l ⁻¹								
11	Styrol	25	7,1	3,8 ²	32	100	20	100
12	ACAE	25	4,2	—	30	230	—	—
13	1.3-CHDI	25	4,2	—	30	230	—	—
14	MDME	25	2,8	2,1 ²	15	250	38	250

¹ Nr. a, b, c nach erneuter Zugabe von Substrat; ² Hydrierung verläuft heterogen.

NaBH_4 . Wie die Kurven 1, 2, 3 und 4 der Abb. 1 zeigen, werden auch in DMAA die Substrate: ACAE, Styrol, MDME und 1,3-CHDI bei 25 °C schnell durchhydriert. Das Katalysatorsystem ist für diese Substrate auch nach weiterer Zugabe von Substrat aktiv (siehe Abb. -O- und Tab. Nr. a, b und c). Die Reaktionsgeschwindigkeiten r (Dimension immer: $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) im Solvens DMAA und DMFA sind der Tabelle zu entnehmen. Die Hydrierung von 1,3-CHDI zu Cyclohexan verläuft in DMAA mit der gleichen strengen Selektivität wie in DMFA bei 25 °C. In beiden Fällen war, nachdem die UZ = 130 erreicht war, der Anteil an Cyclohexan im Reaktionsprodukt kleiner 0,5 Mol-%.

Die Substrate MESI und Ä-HEX-AL werden in DMAA, analog wie in DMFA wesentlich langsamer als die vorgenannten Substrate hydriert und die Hydrierung der in der Tabelle angegebenen Ketone und Aldehyde erfolgt nur sehr langsam, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionsdauer, wie die Abb. 1 zeigt, abnimmt, so daß bei 60 °C und 1 atm Gesamtdruck eine präparative Hydrierung der C=O-Gruppe in angemessenen Zeiten uninteressant ist.

Vergleicht man für das Katalysatorsystem $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ sämtliche in der Tab. angegebenen experimentell erhaltenen Werte, so erkennt man, daß die Verwendung von DMAA als Solvens gegenüber DMFA keine gravierenden Unterschiede bringt. Umsatzzahlen UZ, Umsatzzeiten

und Reaktionsgeschwindigkeiten r liegen in beiden Lösungsmitteln in der gleichen Größenordnung.

Orientierende Versuche zur homogenen Hydrierung von Styrol mit dem Katalysatorsystem $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ in DMAA zeigten zunächst, daß sie im Prinzip möglich ist. Gute Reaktionsgeschwindigkeiten wurden erhalten, wenn die $[\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}] = 16 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei einer NaBH_4 -Einwaage = $20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ war. Wie die Tabelle und die Abb. 2 zeigen, werden außer Styrol auch ACAE und 1,3-CHDI schnell hydriert, während bei MDME die Hydrierungsgeschwindigkeit mit der Zeit stark abnimmt.

Die Umsatzzahlen sind bei der angegebenen relativ hohen Katalysatorkonzentration jedoch bescheiden. Die entsprechenden Versuche, Styrol und MDME mit dem Katalysator, erhalten aus $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$, in DMFA homogen zu hydrieren, führten zu der Beobachtung, daß die Hydrierung, wie Abb. 2 zeigt, sofort einsetzt, das System wird jedoch nach ~10 min heterogen und hydriert dann heterogen die Substrate durch. Dieser heterogene Katalysator wurde nicht näher untersucht, es ist jedoch bekannt, daß aus Ni- und Co-Salzen mit NaBH_4 in Äthanol „Boride“, welche Wasserstoff enthalten und für welche die Formel $(\text{Ni}_2\text{B})_2\text{H}_3$ bzw. $(\text{Co}_2\text{B})_3\text{H}_3$ vorgeschlagen wurden, hergestellt werden können⁵. Der Nickel-Boride-Komplex ist ein guter heterogener Katalysator für die Hydrierung von z. B. Alkinen zu *cis*-Olefinen⁶.

Wird die Reaktion des Metallsalzes mit NaBH_4 nicht in Äthanol, sondern in einem stark basischen Lösungsmittel, das gleichzeitig ein guter Komplexbildner wie DMFA oder DMAA ist, durchgeführt, so können lösliche Komplexe, welche (BH_4^-) und DMFA als Liganden enthalten, gebildet werden. So entsteht aus $(\text{Pyridin})_3\text{RhCl}_3$ in DMFA mit NaBH_4 der lösliche Komplex

der ein sehr aktiver Hydrierungskatalysator ist. Ein weiterer Grund für den beobachteten Effekt, daß bei Verwendung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in DMFA oder DMAA bei absolutem Luftausschluß keine „Boride“ ausgeflockt werden, könnte in dem Befund liegen, daß NaBH_4 in DMFA sehr stark dissoziiert und in diesem Solvens nur ein relativ schwaches Reduktionsmittel ist⁸.

Abb. 2. H_2 -Aufnahme-Zeit-Kurven der homogenen (—) und heterogenen (---) Hydrierung von Substraten bei 25 °C mit dem Katalysator-System: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ in DMAA und DMFA; $p_{\text{H}_2} = 1\text{ atm}$; $[\text{Co}^{++}] = 16\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; NaBH_4 -Einwaage = $20\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{S}] = 0,5\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ beim Start; O $\equiv$ Zugabe weiteren Substrates; 11 $\equiv$ Styrol; 12 $\equiv$ ACAE; 13 $\equiv$ CHDI; 14 $\equiv$ MDME.

Ausblick

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß es neben der Vielzahl der homogenen Hydrierungskatalysatoren, die ein Edelmetall als Zentralatom bzw. Reaktionszentrum haben, auch homogene Hydrierungs-Katalysatoren gibt, welche kein Edelmetall enthalten, und trotzdem ungesättigte Verbindungen sehr schnell hydrieren. Nach unserer

Erfahrung ließen sich die Versuche mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ plus NaBH_4 in stark basischen Lösungsmitteln wie DMFA oder DMAA sicher noch optimieren. Andererseits sind aber diese homogenen Katalysatorsysteme aus Ni- bzw. Co-Salz und NaBH_4 an der Grenze zwischen homogener und heterogener Katalyse angesiedelt, sie sind extrem luftempfindlich und stellen hohe Anforderungen an die Geschicklichkeit des Experimentators und an die Reinheit des zur Hydrierung verwendeten Wasserstoffes. So wird man für präparative Hydrierungen wohl doch auf die einfacher zu handhabenden homogenen Katalysatoren mit einem Edelmetall als Zentralatom zurückgreifen. Auch die bis jetzt erreichten Umsatzzahlen UZ von maximal 230 sind für eine technische Anwendung noch viel zu gering.

Versuchsteil

Die Hydrierungen wurden in der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt⁹. Die Herstellung des Katalysatorsystems aus $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und NaBH_4 kann einer vorhergehenden Arbeit entnommen werden^{4d}. Da $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bereits im festen Zustand mit NaBH_4 reagiert, wurde der Katalysator nach folgender Methode unter strengstem Ausschluß von Luft hergestellt: unter Argon wurde in das Hydriergefäß zunächst das $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt, das NaBH_4 auf einen Löffel gegeben, der in das Hydriergefäß ragte und über einen Schliff gedreht werden konnte. Das System wurde evakuiert, Argon aufgegeben, das entgaste und mit Argon gesättigte Solvens (25 ml-x ml) im Argon-Gegenstrom eingespritzt ohne mit dem NaBH_4 in Berührung zu kommen, evakuiert, Argon aufgegeben, das $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch Rühren mit dem Magnetrührer gelöst und das NaBH_4 durch Drehen des Löffels im Schliff und/oder Schütteln in die Lösung gebracht. Der Katalysator bildete sich innerhalb einiger Minuten, wobei die Lösung schwarz wurde. Anschließend wurde evakuiert, H_2 -Gas aufgegeben und x ml des entgasten und mit Argon gesättigten Substrates eingespritzt, evakuiert, H_2 -Gas aufgegeben und die Hydrierung durch Rühren gestartet. Gemessen wurde die Geschwindigkeit der H_2 -Aufnahme mit $r = -\partial\text{H}_2/\partial t$. Die Produkte wurden durch g.l.c. (Varian Aerograph 2800) an Carbowax bzw. Apiezon-Säulen nachgewiesen.

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

¹ Literaturzusammenfassung z.B. bei B. R. JAMES, „Homogeneous Hydrogenation“, Verlag John Wiley & Sons, London 1973.

² P. ABLEY u. F. J. McQUILLIN, J. Catalysis **24**, 536 [1972].

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

⁴ a) W. STROHMEIER u. H. STEIGERWALD, Z. Naturforsch. **30b**, 468 [1975];

b) **30b**, 643 [1975];

c) **30b**, 816 [1975];

d) **31b**, 1149 [1976].

⁵ P. C. MAYBURY, R. W. MITSCHALL u. M. F. HAWTHORNE, Chem. Commun. **1974**, 534.

⁶ C. A. BROWN u. V. K. ANUJA, Chem. Commun. **1973**, 553.

⁷ I. JARDINE u. F. J. McQUILLIN, Chem. Commun. **1969**, 477.

⁸ H. NÖTH, Angew. Chem. **73**, 373 [1961].

⁹ W. STROHMEIER u. T. ONODA, Z. Naturforsch. **24b**, 1493 [1969].