

## Selektive homogenkatalytische Hydrierung von Alkinen und Diolefinen in Gegenwart von Palladium(II)-Komplexen

Attila Sisak und Ferenc Ungváry\*

Institut für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie,  
Schönherz Z. u. 12, H-8200 Veszprém, Ungarn

Eingegangen am 18. Juni 1975

---

Palladium(II)-chlorid in Dimethylformamid katalysiert die Hydrierung von Alkinen und konjugierten Diolefinen in homogener Lösung. Die Reduktion führt selektiv zu Monoolefinen.

### Homogeneous Catalytic Selective Hydrogenation of Alkynes and Diolefins in the Presence of Palladium(II) Complexes

Palladium(II)-chloride in dimethylformamide catalyses the hydrogenation of alkynes and conjugated diolefins in homogeneous solution. Monoolefins are formed selectively.

---

Über die Eigenschaften von Palladiumkomplexen als Hydrierkatalysatoren ist wenig bekannt<sup>1)</sup>. Dicyclopentadien und Chinone konnten mit PdCl<sub>2</sub>, gelöst in Dimethylformamid (DMF), hydriert werden<sup>2)</sup>.

Es gelang uns, Alkine und konjugierte Diolefine in DMF oder Dimethylacetamid in Gegenwart von gelöstem Palladium(II)-chlorid oder PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> mit Wasserstoff katalytisch zu Monoolefinen zu hydrieren. Die Reduktion fand in einer hell orange-farbenen oder gelbgrünen homogenen Lösung statt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und 20–30 at Wasserstoffdruck in einem Glasautoklav durchgeführt. Die Tabelle zeigt die Produktzusammensetzung für den Fall, daß die Hydrierung bei der Monoolefinstufe abgebrochen wurde.

Aus den Diolefinen wurden alle möglichen Olefinisomere gebildet, aber das Isomerenverhältnis änderte sich während der Reaktion nicht. Der Katalysator wirkt also auf Olefine nicht isomerisierend. Auch im Falle der Alkine konnte praktisch keine nachträgliche Isomerisierung der Produkte festgestellt werden. Aus einer innenständigen Dreifachbindung bildete sich hauptsächlich das *cis*-Olefin. Die Hydrierung der Alkine wurde von einer geringen Oligomerisation der Ausgangsverbindungen<sup>3)</sup> begleitet. Nach dem vollständigen Erreichen der Olefinstufe fiel Palladium aus der Lösung aus, und die Hydrierung lief mit ständig sinkender Geschwindigkeit weiter. Durch Zugabe von mehrzähligen Komplexbildnern, wie z. B. 2,2'-Äthylenbis(nitrilomethylidin)diphenol (Salen)<sup>4)</sup>, konnte zwar das

---

<sup>1)</sup> P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Bd. II, S. 145, Academic Press, New York 1971; B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, S. 319 und 440, J. Wiley, New York 1973.

<sup>2)</sup> P. N. Rylander, N. Himmelstein, D. Steele und J. Kreidl, *Engelhard Ind. Tech. Bull.* 3, 61 (1962).

<sup>3)</sup> P. M. Maitlis, *Pure Appl. Chem.* 33, 489 (1973).

<sup>4)</sup> G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.* 86, 561 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 13, 549 (1974).

Ausfallen des Palladiums verhindert werden, die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkin- und Diolefin-Hydrierung wurde aber stark vermindert.

Homogene Hydrierung in Gegenwart von Pd<sup>II</sup>-Verbindungen<sup>a)</sup>

Ausgangsverbindung	Hydrierungsprodukt <sup>b)</sup>		Reaktionszeit <sup>c)</sup> (min)
	Ungesättigtes Produkt	Gesättigtes Produkt	
1-Heptin <sup>d)</sup>	1-Hepten	> 99 %	25
	2-Hepten	Spuren	
2-Pentin <sup>d)</sup>	<i>cis</i> -2-Penten	98.2 %	10
	<i>trans</i> -2-Penten	1.8 %	
2-Methyl-1,3-butadien	3-Methyl-1-buten	29 %	10
	2-Methyl-1-buten	25 %	
	2-Methyl-2-buten	46 %	
2,3-Dimethyl-1,3-butadien	2,3-Dimethyl-1-buten	59 %	10
	2,3-Dimethyl-2-buten	41 %	
1,3-Cyclohexadien	Cyclohexen	100 %	20

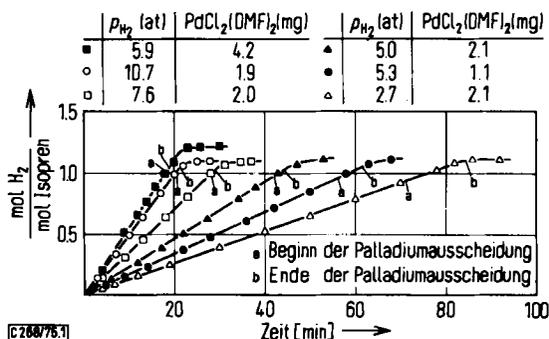
<sup>a)</sup> 5.0-ml-Glasautoklav, 2.0 mmol Ausgangsverbindung,  $p_{H_2} = 25$  at, Lösungsmittel 2.5 ml DMF, Katalysator 0.31 Mol-% PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>, Temperatur 25°C.

<sup>b)</sup> Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung.

<sup>c)</sup> Reaktionszeit bis zur Monoolefinstufe.

<sup>d)</sup> Katalysator: 0.5 Mol-% PdCl<sub>2</sub>.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Isopren war unabhängig von der Isoprenkonzentration, änderte sich aber nach erster Ordnung mit der Wasserstoff- und mit der PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>-Konzentration.



Zeitlicher Verlauf der Isoprenhydrierung in Anwesenheit von PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> bei verschiedenem konstantem Wasserstoffdruck bei 25°C (0.20 ml Isopren in 2.5 ml DMF, Glasautoklav).

$$d[H_2]/dt = k_{sch} [Isopren]^0 [H_2][PdCl_2(DMF)_2]$$

$$k_{sch}^{25^\circ C} = 0.23 \pm 0.02 \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Das kinetische Zeitgesetz steht im Einklang mit der Annahme, daß der Katalysator als einkerniger Palladium-Komplex in der Lösung vorliegt, und daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Aktivierung des Wasserstoffs ist.

Wir danken Herrn Prof. L. Markó für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Die Alkine und Diolefine sowie die Lösungsmittel Dimethylformamid und Dimethylacetamid wurden in Argonatmosphäre frisch vor dem Gebrauch destilliert. In einen 5.0-ml-Schüttelautoklav aus Glas wurden 2.0 mmol zu hydrierende Substanz, 2.5 ml Lösungsmittel, 2.0 mg  $\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2$  oder 1.8 mg  $\text{PdCl}_2$  eingewogen und bei Raumtemp. mit Wasserstoff aufgepreßt und die Druckabnahme verfolgt. Nach Erreichen der Monoolefinstufe wurde der Autoklav abgeblasen und die Zusammensetzung der Lösung gaschromatographisch untersucht, (10%  $\beta,\beta'$ -Oxydipropionitril auf 60–80 mesh Chromosorb P, 25 °C). Bei den kinetischen Messungen wurde der Wasserstoffdruck durch ein Kleinraum-Hochdruck-Reservoir konstant gehalten und die Menge des absorbierten Wasserstoffs über den Druckabfall auf der Hochdruckseite ermittelt.

[268/75]

---