

### Preliminary communication

---

## SELEKTIVE KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON BUTINDIOL ZU BUTENDIOL MIT $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ IN BENZOL/TRIFLUORÄTHANOL (1/1)

WALTER STROHMEIER\* und KARIN GRÜNTNER

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. März 1975)

### Summary

Butynediol is selectively hydrogenated to 2-butene-1,4-diol, in  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  at  $-20^\circ\text{C}$  or in benzene/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (1/1) at  $0^\circ\text{C}$  with  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  as catalyst.

---

### Einleitung

Ein wichtiges Gebiet der homogenen Katalyse ist die selektive Hydrierung von Doppel- und Dreifachbindungen bei milden Bedingungen. Im allgemeinen werden Alkene mit dem Katalysator  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  in Benzol schneller hydriert als Alkine [1]. Es wurde jedoch beobachtet, dass in dem Mischlösungsmittel Benzol/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (1/1) aus einer Mischung von 1-Hexin plus 1-Octen bei  $22^\circ\text{C}$  und  $p(\text{H}_2)$  1 atm zunächst das 1-Hexin selektiv zu 1-Hexen hydriert wird, bevor 1-Octen und das gebildete 1-Hexen durchhydriert werden [1]. Dabei zeigte sich, dass die individuellen Hydrierungsgeschwindigkeiten  $r$  ( $\text{mMol l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) ein falsches Kriterium sein können für die Vorhersage, welches Substrat in einer Substratmischung schneller hydriert wird [1]. Das Substrat mit den günstigeren elektronischen Faktoren wird aus der Mischung der Substrate bevorzugt heraushydriert [1]. Uns interessierte nun die Frage, ob und unter welchen Bedingungen Butin-2-diol-1,4 selektiv mit  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  zu Buten-2-diol-1,4 unter milden Bedingungen hydriert werden kann.

### Experimentelle Ergebnisse

1.6 molare Lösungen von Butindiol bzw. Butendiol wurden in Benzol/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (1/1) oder in reinem  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  mit  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  als Katalysator ( $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{Mol l}^{-1}$ ) hydriert. Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 dargestellt. Bei  $t$   $25^\circ\text{C}$  wird in den ersten 20 min mit  $r_1 = 22 (\text{mMol l}^{-1} \text{min}^{-1})^*$  eine sehr schnelle Hydrierungsgeschwindigkeit beobachtet (Kurve 1), welche im weiteren

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

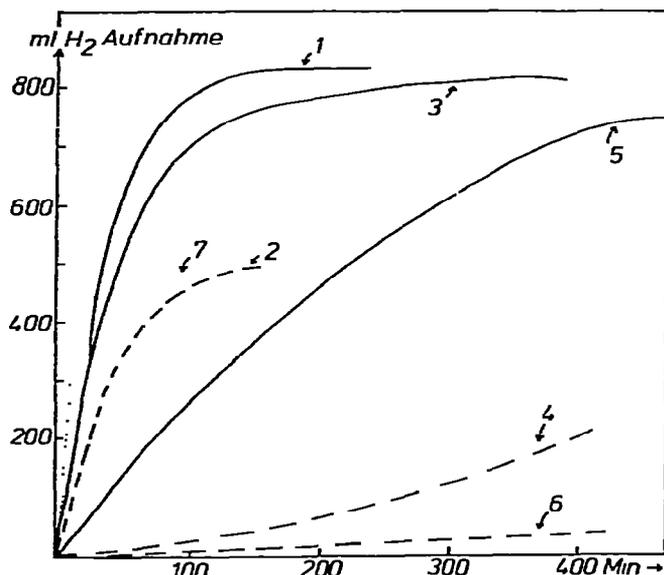


Fig. 1.  $H_2$ -Aufnahme der katalytischen Hydrierung von Butin-2-diol-1,4 (—) und *cis*-Buten-2-diol-1,4 (----) mit  $RhCl(PPh_3)_3$  als Katalysator: [Substrat] =  $1.6 \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $[Ka] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ . In Benzol/ $CF_3CH_2OH$  (1/1): Kurve 1 und 2 bei  $25^\circ C$ ; Kurve 3 und 4 bei  $0^\circ C$ ; Kurve 7 (.....) bei  $0^\circ C$  aber [Butindiol] =  $0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ . In reinem  $CF_3CH_2OH$  bei  $-20^\circ C$ : Kurve 5 und 6. Reaktionsvolumen: 25 ml.

Verlauf der Hydrierung jedoch abnimmt. Nach 240 min wurde keine  $H_2$ -Aufnahme mehr beobachtet. Die  $H_2$ -Aufnahme (in mMol  $H_2$  pro mMol Butindiol) betrug 87 %, der Anteil an Butandiol betrug nur 6 Mol % (siehe Tab. 1, Nr. 1). Die Hydrierung verläuft somit selektiv obwohl, wie die Kurve 2 der Fig. 1 zeigt, die Hydrierungsgeschwindigkeit von Butendiol in den ersten 20 min mit  $r_2 = 14$  nur um den Faktor 0.64 kleiner ist als die Hydrierungsgeschwindigkeit des Butindiols. Es wird somit zuerst der überwiegende Teil des Butindiols hydriert, bevor das Butendiol angegriffen wird. Da die Hydrierungsgeschwindigkeit des Butindiols wie die Kurve 4 der Fig. 1 zeigt, bei Erniedrigung der Temperatur auf  $0^\circ C$  extrem abnimmt ( $r_3 = 2$ ) wurde die Hydrierung des Butindiols bei  $0^\circ C$  durchgeführt. Die Anfangshydrierungsgeschwindigkeit ist mit  $r_3 = 22$  innerhalb des Messfehler genau so gross wie bei  $25^\circ C$ , nimmt aber nach 30 min dann schneller ab (Kurve 3) als bei dem analogen Ansatz der Kurve 1 bei  $25^\circ C$ . Der Umsatz betrug in 380 min 86 %, wobei nur 2 Mol % Butandiol gebildet wurden (Tab. 1, Nr. 2).

Wir versuchten daher die selektive Hydrierung von Butindiol noch bei  $-20^\circ C$ , wobei aus Gründen der Löslichkeit reines  $CF_3CH_2OH$  als Solvens verwendet werden musste. Die Hydrierungsgeschwindigkeit des Butindiols fällt jetzt auf  $r_5 = 4.8$  und die des Butendiols auf  $r_6 = 0.15$  ab (Kurve 5 und 6). Bei  $-20^\circ C$  wurde in reinem  $CF_3CH_2OH$  das Butindiol zu 80 % in 480 min selektiv zu Butandiol hydriert. In der Reaktionslösung konnte kein Butandiol nachgewiesen werden (Tab. 1, Nr. 3).

Um eine höhere Ausbeute an Butandiol zu erzielen, wurden noch Hydrierungen bei  $0^\circ C$  in Benzol/ $CF_3CH_2OH$  (1/1) bei [Butindiol] =  $0.8 \text{ Mol l}^{-1}$  durchgeführt. Die Anfangshydrierungsgeschwindigkeit des Butindiols ist mit  $r_7 = 57$  extrem schnell (Kurve 7) und sicher durch die Lösungsgeschwindigkeit

TABELLE 1

PRODUKTZUSAMMENSETZUNG BEI DER SELEKTIVEN HYDRIERUNG VON BUTINDIOL IN BENZOL/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  MIT DEM KATALYSATOR  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  ALS FUNKTION DES UMSATZES DER TEMPERATUR  $t$  UND DER REAKTIONSZEIT

$[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$  und  $[\text{Butindiol}] = 1.6 \text{ Mol l}^{-1}$

Nr.	Benzol/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Temp. $t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zeit (min)	Umsatz <sup>a</sup> (Mol % $\text{H}_2$ )	Mol % Diol im Produkt			Kurve der Fig. 1
					Butin-	Buten-	Butan-	
1	1/1	25	240	87	19	75	6	1
2	1/1	0	380	86	16	82	2	3
3	0/ $\infty$	-20	480	80	20	80	0	5
4	1/1 <sup>b</sup>	0	80	100	2	94	4	7

<sup>a</sup> Mol. %/Mol.  $\text{H}_2$  aufgenommen pro Mol. Butindiol  $\times 100$ . <sup>b</sup>  $[\text{Butindiol}] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$

des  $\text{H}_2$ -Gas diffusionskontrolliert. Nach 80 min waren 100 Mol %  $\text{H}_2$ -Gas aufgenommen. Das eingesetzte Butindiol war zu 98 % hydriert bei einer Produktzusammensetzung von 94 % Butindiol und 4 % Butandiol (Tab. 1, Nr. 4).

### Experimenteller Teil

Butin-2-diol-1,4, *cis*-Buten-2-diol-1,4 und Trifluorathanol waren Produkte der Fa. Merck. Butindiol und Butendiol wurden vor jedem Ansatz im Ölpumpenvakuum destilliert.  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  wurde nicht vorbehandelt, aber im Vakuum entgast und mit Argon gesättigt.  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  wurde nach der Literatur hergestellt [2]. Die Hydrierung erfolgte in der schon beschriebenen Apparatur [3]. In das Hydriergefäß wurde unter Argon zunächst der Katalysator, dann Butindiol bzw. Butendiol und anschliessend soviel einer entgasten Mischung von Benzol/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (1/1) gegeben, dass das gesamte Volumen 25 ml betrug. Die Konzentration an Butindiol bzw. Butendiol war  $1.6 \text{ Mol l}^{-1}$  und  $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ . Die Reaktionslösung wurde sofort 3 mal entgast und nach jedem Entgasen  $\text{H}_2$ -Gas aufgegeben. Durch intensives Rühren (1500 rpm) wurde die Hydrierung gestartet. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgt durch NMR-Spektroskopie (Varian Modell 360 M) und Integration der =CH-peaks des Butendiols (5.6 ppm), der  $\text{CH}_2$ -peaks des Butandiols (1.5 ppm) und der Summe der  $\text{CH}_2\text{O}$ -peaks von Butin-, Buten- und Butandiol (3.5 bis 4.2 ppm). Die Reproduzierbarkeit der Hydrierung von Butindiol war  $\pm 10\%$ . Die abgebildeten Kurven sind die Mittelwerte aus mehreren Ansätzen. Waren die Reaktionsansätze nicht sorgfältigst entgast, sank die Anfangshydrierungsgeschwindigkeit auf einen Bruchteil der angegebenen Werte ab und die  $\text{H}_2$ -Aufnahme kam nach kurzer Zeit zum Stillstand.  $r = -\partial\text{H}_2/\partial t = -\partial[\text{S}]/\partial t$ .

### Dank

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

### Literatur

- 1 J.P. Candlin und A.R. Oldham, *Discuss. Faraday Soc.*, 46 (1968) 60.
- 2 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.
- 3 W. Strohmeier und T. Onoda, *Z. Naturforschung B*, 24 (1969) 1493.