

Preliminary communication

PHOTOAKTIVIERTE SELEKTIVE HYDRIERUNG VON BUTINDIOL ZU BUTENDIOL MIT DEM KATALYSATOR $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

WALTER STROHMEIER* und KARIN GRÜNTNER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 4. März 1975)

Summary

Under a weak UV irradiation butynediol is selectively hydrogenated to butenediol with $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ as the catalyst in toluene/trifluoroethanol (1/1) at 60 °C.

Einleitung

Intensive Forschungen auf dem Gebiete der homogenen katalytischen Hydrierungen haben gezeigt, dass es eine Vielzahl von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle gibt, welche bereits bei milden Bedingungen gute Hydrierungskatalysatoren sind [1]. Dem gegenüber ist jedoch die Zahl der bekannten selektiven homogenen Hydrierungskatalysatoren gering, obwohl gerade vom präparativen Standpunkt aus die selektive Hydrierung von z.B. Dienen zu Monoenen oder von Alkinen zu Alkenen von grossem Interesse ist. Eine effektive selektive Hydrierung setzt voraus, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit r_1 für z.B; Dien \rightarrow Monoen wesentlich grösser ist als r_2 für Monoen \rightarrow Alkan. Am Beispiel der Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien $\xrightarrow{r_1}$ Cyclohexen $\xrightarrow{r_2}$ Cyclohexan mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ konnten wir zeigen, dass $r_1 \sim 10 \times r_2$ ist [2]. Die Hydrierung ist selektiv aber nicht effektiv, da auch das gebildete Cyclohexen langsam zum Cyclohexan hydriert wird. Führt man diese homogene Hydrierung jedoch als photoaktivierte Katalyse durch, so erhält man $r_1 \sim 100 \times r_2$ [2]. Unter diesen Bedingungen wird nun 1,3-Cyclohexadien zu 98% zu Cyclohexen hydriert, wobei der Anteil an Cyclohexan $< 0.5\%$ ist. Die Hydrierung verläuft somit streng selektiv. Wir untersuchten daher die photoaktivierte selektive Hydrierung von Butindiol zu Butendiol, nachdem Vorversuche ergaben, dass beide Verbindungen mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator thermisch nur sehr langsam hydriert werden.

Experimentelle Ergebnisse

Die Standardansätze waren 0.8 molar bezüglich Butindiol bzw. Butendiol.

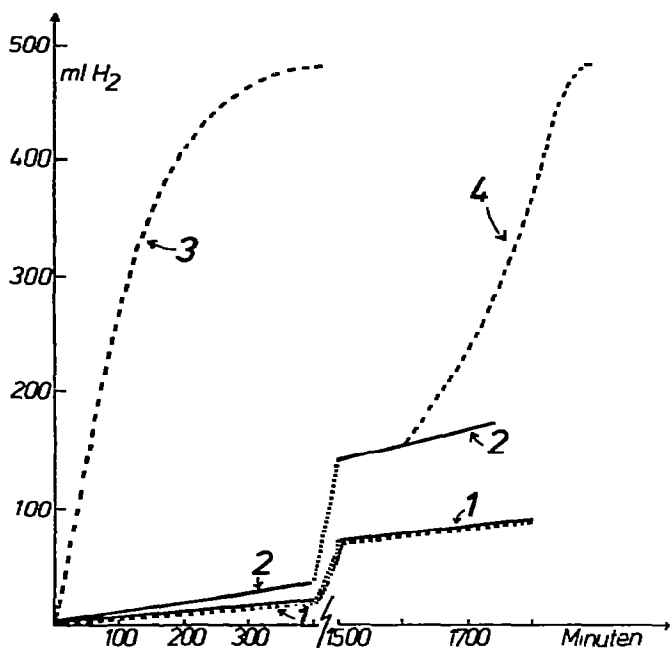


Fig. 1. Katalytische, thermische (—) und photoaktivierte Hydrierung (---) von Butandiol (Kurve 1) und Butindiol (Kurve 2 und 3). Kurve 4: der thermische Ansatz der Kurve 2 wurde nach 1600 Minuten bestrahlt. Solvens: Toluol/Trifluoräthanol (1/1); totales Reaktionsvolumen: 25 ml; [Substrat] = 0.8 Mol l^{-1} ; Katalysator: $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$; $[\text{Ka}] = 4 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$; Reaktionstemperatur: 60°C ; $p(\text{H}_2)$ 500 Torr. Quantenfluss $\phi = 3 \text{ mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$.

Bei einer Katalysatorkonzentration $[\text{Ka}] = 4 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ wurde als Solvens ein Gemisch von Toluol/Trifluoräthanol (1/1) verwendet. Die Reaktionstemperatur war $t 60^\circ \text{C}$.

Wie die Kurve 1 der Fig. 1 zeigt, wird Butandiol thermisch mit der Hydrierungsgeschwindigkeit $r_1 = 0.0_7 \text{ (mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1})$ nur extrem langsam hydriert*. Nach 54 Stunden konnten 30 Mol% Butandiol isoliert werden. Führt man die Hydrierung von Butandiol unter einer schwachen UV-Bestrahlung durch, so wird innerhalb der Fehlergrenze die Hydrierungskurve 1 reproduziert. Die Hydrierung kann photochemisch nicht aktiviert werden (Kurve 1 - - -). Die thermische Hydrierung von Butindiol (Kurve 2) verläuft mit $r_2 = 0.1_5$, etwas schneller als die von Butandiol, aber auch noch sehr langsam. Führt man jedoch die Hydrierung von Butindiol unter UV-Bestrahlung durch, so erfolgt eine sehr schnelle Hydrierung mit $r_3 = 5.0$ zu Butandiol (Kurve 3). Mit zunehmender H_2 -Aufnahme fällt die Hydrierungsgeschwindigkeit dieser photoaktivierten Katalyse langsam ab. Nachdem 97 Mol% H_2 -Gas, bezogen auf Mole eingesetztes Butindiol, aufgenommen waren, konnte im Reaktionsprodukt 97 Mol% Butandiol, 3 Mol% Butindiol aber kein Butandiol nachgewiesen werden. Die photoaktivierte Hydrierung des Butindiols verläuft streng selektiv, da für die Reaktion r_3 mir 5.0 etwa 70 mal grösser ist als für die thermische Reaktion und die thermische Hydrierung von Butandiol nicht photoaktiviert werden kann. Die gleiche Beobachtung wurde bei

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

der photoaktivierten selektiven Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien zu Cyclohexen gemacht, bei der ebenfalls nur der erste Schritt der Hydrierung photoaktiviert wird, während die langsame Hydrierung zum Cyclohexan nicht photoaktiviert wird [2].

Die Hydrierung des Butindiols kann auch nach langer thermischer Reaktionsführung noch photoaktiviert werden. So wurden Ansätze thermisch 1600 Minuten hydriert (Kurve 2) und dann bestrahlt. Die H₂-Aufnahme wird sofort wesentlich grösser und der Ansatz wird sehr schnell hydriert (Kurve 4). Nachdem die H₂-Aufnahme auf 1 ml pro 10 Minuten abgefallen war, enthielt der Reaktionsansatz 98% Butendiol, 2% Butindiol und kein Butandiol. Auch diese photoaktivierte Hydrierung verlief somit streng selektiv.

Versuchsteil

Die apparative Anordnung zur Durchführung photoaktivierter katalytischer Hydrierungen kann einer früheren Arbeit entnommen werden [3]. Butin-2-diol-1,4 und *cis*-Buten-2-diol-1,4 waren Produkte der Firma Merck, welche vor jedem Ansatz im Ölpumpen-Vakuum destilliert wurden. Nachdem der Katalysator, das entgaste Lösungsmittel (Toluol/1,1,1-Trifluoräthanol 1/1) und das Substrat unter Argon in das Hydriergefäss gegeben waren (totales Volumen 25 ml), wurde das System noch mehrmals entgast und nach Zugabe von H₂-Gas die Hydrierung durch Rühren (1500 rpm) gestartet. Wird das System nicht mehrmals sorgfältig entgast, so startet die photoaktivierte Hydrierung nicht oder die H₂-Aufnahme fällt nach 10 bis 20 Minuten auf die Geschwindigkeit des thermischen Ansatzes ab. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch NMR-Spektroskopie (Varian Modell M 360) und Integration der =C-H peaks des Butindiols (5.6 ppm; Standard Si(CH₃)₄), der CH₂-peaks des Butindiols (1.5 ppm) und der Summen der CH₂O-peaks von Butin-, Buten- und Butandiol (3.5-4.2 ppm). Die abgebildeten Kurven sind die Mittelwerte aus mehreren Ansätzen.

Dank

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

Literatur

- 1 Literaturzusammenfassung z.B. bei B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, John Wiley & Sons, London, 1973.
- 2 W. Strohmeier und L. Weigelt, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 417.
- 3 W. Strohmeier und G. Csontos, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 277.