

Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 74 [1] Elektroreduktive Hydrierungen an Raney-Nickel-Pulver als Kathode

Studies on the Occurrence of Hydrogen Transfer, 74 [1]

Electroreductive Hydrogenation Using Raney-Nickel-Powder as a Cathode

L. Horner* und Ch. Franz

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Postfach 3980, D-6500 Mainz

Herrn Kollegen R. Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 808–813 (1985); eingegangen am 31. Januar 1985

Heterogenous Hydrogenation Electrocatalysis, Electroreductive Hydrogenation, Raney-Nickel-Powder

Cathodically pretreated Raney-nickel-powder with a potential of -900 to -1000 mV (vs SCE) shows a positive potential shift of 200 to 300 mV in the presence of a hydrogen acceptor (coumarine or 1-ethinylcyclohexanol (**1**)). Pyridine and quinoline do not have any strong influence on the potential but retard the hydrogenation of coumarine.

Acetylene derivatives as 1-ethinylcyclohexanol are hydrogenated in two steps applying a potential down to -1050 mV. At -1150 mV the selectivity is lost. With Raney-nickel-powder pretreated with pyridine or hydrogensulfide the two-step selectivity of the hydrogenation of **1** is preserved applying also a potential of -1200 mV.

Einleitung

Raney-Nickel, einer der häufigst verwendeten technischen Hydrierkatalysatoren, überrascht den präparativ orientierten Chemiker durch eine Vielfalt von Reaktionen, für deren Verständnis auch heute noch schlüssige Erklärungen fehlen.

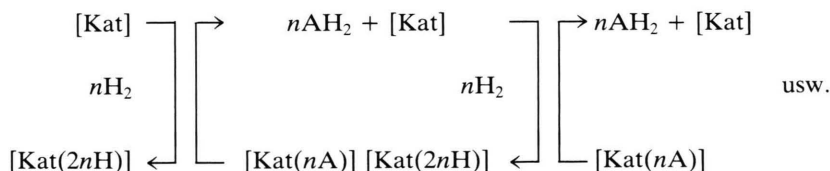
Anknüpfend an frühere Untersuchungen [2] haben wir mit einer präparativen Zielsetzung eine Reihe elektrochemischer Untersuchungen an Raney-Nickel-Pulver-Kathoden unter Variation der elektrochemischen Parameter und der organischen Substrate durchgeführt. Eine wichtige Größe für den Übergang von Elektronen auf Elektronenacceptoren ist das Ruhepotential. Eine Methode zur Messung des Ruhepotentials eines Metallpulvers gegen eine

Bezugselektrode in der gleichen Lösung wurde erstmalig von Müller und Schwabe [3] beschrieben. Diese Methode wurde verbessert von Sokolskii [4], Schlygin [5], Gerischer *et al.* [6] und Beck [7].

Ergebnisse und Diskussion

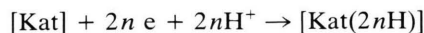
Vorstellungen zum Reaktionsablauf der elektroreduktiven Hydrierung an Raney-Nickel-Pulver

Bei der konventionellen Hydrierung mit Raney-Nickel [Kat] wird molekularer Wasserstoff an der Grenzfläche des Katalysators „aktiviert“, [Kat($2nH$)] und auf das chemisorbierte ungesättigte Substrat [Kat(nA)] übertragen [8].



Bei der elektroreduktiven Hydrierung wird der Wasserstoff nicht aus dem Gasraum entnommen. Der Zustand [Kat($2nH$)] wird vielmehr elektro-

reduktiv, d. h. durch Aufnahme von Elektronen und Protonen erzeugt.



[Kat($2nH$)] bindet analog der Normalhydrierung das ungesättigte Substrat A durch Chemisorption und überführt es in die hydrierte Form AH_2 . Die

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Horner.

elektroreduktive Methode bietet gegenüber der Normalhydrierung den Vorteil, daß man sowohl die Chemisorption von Wasserstoff als auch die des Wasserstoffacceptors an einer Potentialverschiebung erkennen kann.

Elektroreduktive Hydrierung von Cumarin in Ab- und Anwesenheit von Pyridin und Chinolin

Diese Untersuchungen wurden in einer Apparatur mit nicht stationärem Raney-Nickel-Pulver durchgeführt (Abb. 7). Folgende Vorgänge können messend verfolgt werden:

- a) Das Ruhepotential des pulverförmigen Raney-Nickels kann ohne und nach Wechselwirkung mit Wasserstoff und organischen Substraten bestimmt werden.
- b) Am Raney-Nickel können im präparativen Maßstab elektroreduktive Hydrierungen vorgenommen werden.

Hierzu werden an der Grenzfläche des Raney-Nickels kathodisch Protonen entladen. Der am Raney-Nickel chemisorbierte Wasserstoff kann wie bei der üblichen Hydrierung auf ungesättigte Substrate übertragen werden. Der Hydrierungsverlauf wird kontrolliert durch gaschromatographische Bestimmung der Hydrierungsprodukte. Das beim Hydriervorgang am Raney-Nickel anliegende Potential kann jederzeit abgegriffen werden.

Hydrierung von Cumarin bei Abwesenheit von Pyridin bzw. Chinolin

Wechselnde Mengen an Cumarin: a) 200 mg (1,4 mmol), b) 500 mg (3,5 mmol) und c) 800 mg (5,5 mmol) wurden mit jeweils 500 mg Raney-Nickel in jeweils 7 ml 0,1 N Kaliumchloridlösung in Methanol/Wasser 9:1 in der Apparatur nach Abb. 7 zusammengebracht und sowohl die zeitliche Änderung des Potentials verfolgt als auch die Abnahme an Cumarin und die Zunahme an Dihydrocumarin gaschromatographisch bestimmt. Das Potential verschob sich im Versuch a) innerhalb von 10 min von -880 mV auf -750 mV, im Versuch b) auf -730 mV, im Versuch c) nach 20 min auf -700 mV, nach 80 min auf -680 mV.

Die Wasserstoffaufnahme war im Versuch a) nach 18 min, im Versuch b) nach 60 min und im Versuch c) nach 90 min zu Ende. Auch die Zugabe von 200 mg (1,4 mmol) 3,4-Dihydrocumarin verschob

das Potential in gleicher Weise wie im Versuch a) mit 200 mg Cumarin.

Abb. 1 zeigt repräsentativ die zeitliche Veränderung des Potentials (Kurve (a)) und die Bildung von Dihydrocumarin (Kurve (d)) in Abhängigkeit von der Zeit.

Hydrierung von Cumarin in Gegenwart von Pyridin bzw. Chinolin

Gab man zum Ansatz a) 4 mg (0,06 mmol) Pyridin, dann verschob sich das Potential nach 20 min von -880 mV auf den konstanten Wert von -800 mV (Kurve (b)); die Hydrierung von Cumarin war jedoch stark verzögert und blieb mit 10 mg (0,13 mmol) ganz aus. Auch 17 mg (0,13 mmol) Chinolin inhibierten die Wasserstoffübertragung praktisch vollständig.

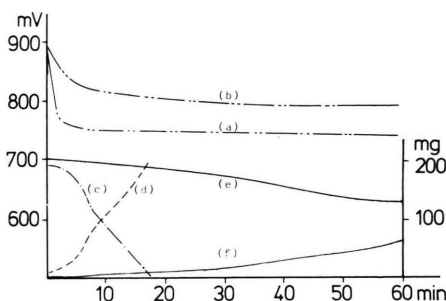


Abb. 1. Elektroreduktive Hydrierungen mit jeweils 500 mg Raney-Nickel in 7 ml 0,1 N Kaliumchloridlösung in Methanol/Wasser (9:1) mit Messung der zeitlichen Veränderung des Potentials sowie gaschromatographischer Analyse; 1) von 200 mg (1,4 mmol) Cumarin (Kurve (c)) zum Dihydrocumarin (Kurve (d)); Potentialverlauf (Kurve (a)); 2) analog zu 1), aber unter Zusatz von 4 mg (0,06 mmol) Pyridin. Cumarin (Kurve (e)) und Dihydrocumarin (Kurve (f)); Potentialverlauf (Kurve (b)).

Die elektroreduktive Zweistufenhydrierung von Acetylderivaten

Diese Versuche wurden in einer elektrochemischen Zelle mit einer stationären Raney-Nickel-Pulver-Elektrode nach Abb. 8 durchgeführt. Diese Meßanordnung ist besonders für präparative Untersuchungen geeignet, deren Verlauf elektrochemisch und gaschromatographisch verfolgt werden soll.

Erwartungsgemäß äußerte sich die verstärkte Chemisorption von Acetylderivaten in einer erhöhten Verschiebung des Potentials am Raney-Nickel zu po-

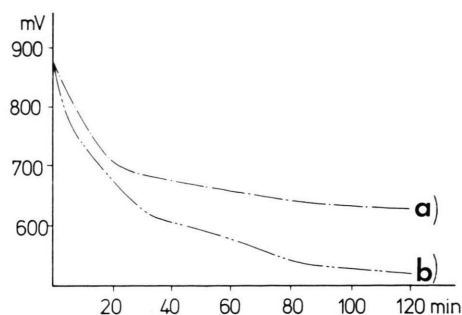


Abb. 2. Zeitliche Veränderung des Potentials bei der elektroreduktiven Hydrierung von 1,4-Butindiol mit 500 mg Raney-Nickel in 7 ml 0,1 N Kaliumchloridlösung in Methanol/Wasser (9:1); a) mit 60 mg (0,7 mmol) 1,4-Butindiol; b) mit 120 mg (1,4 mmol) 1,4-Butindiol.

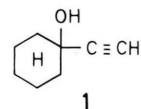
sitiveren Werten. Dies zeigt Abb. 2 am Beispiel des 1,4-Butindiols.

Daß Acetylderivate auch elektroreduktiv wie bei der üblichen Hydrierung auf Grund der überlegenen Chemisorption der C—C-Dreifachbindung zunächst selektiv zum Olefin hydriert werden, demonstriert Abb. 3 am Beispiel des Propargylalkohols. Nach 70 bis 80 min erreichte der Allylalkohol mit ca. 85% sein Maximum, nach weiteren 50 min war die Zweithydrierung zu *n*-Propanol zu Ende. Das Ruhepotential stieg von ursprünglich –860 mV (SCE) im Laufe von 20 min auf –630 mV an und behielt diesen Wert bis zum Ende der Hydrierung bei. Ein Knick in der Potentialkurve, der dem Übergang von chemisorbiertem Acetylderivat einerseits und

chemisorbiertem Olefin andererseits zugeordnet werden könnte [7], wurde nicht beobachtet.

Die potentialgesteuerte elektroreduktive Hydrierung eines Acetylderivates

Diese Versuche sollen darüber orientieren, ob und gegebenenfalls welchen Einfluß das dem Raney-Nickel aufgeprägte Potential auf den Hydrierungsverlauf unter Standardbedingungen ausübt. Als Modellverbindung wurde 1-Ethynylcyclohexanol (**1**) verwendet.



1 ist im Katholyt (0,1 m KCl in Methanol/Wasser 9:1) noch ausreichend löslich und kann gaschromatographisch noch mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Die Abbn 4 und 5 zeigen, daß die elektroreduktive Hydrierung der C—C-Dreifachbindung selektiv, d. h. zweistufig verläuft, wenn das Potential positiver als –1050 mV (vs SCE) ist. Bei einem angelegten Potential von negativer als –1150 mV geht die Selektivität verloren (Abb. 5).

Dieser potentialbedingte Selektivitätsverlust kann unterdrückt werden, wenn man das Raney-Nickel mit Pyridin bzw. Schwefelwasserstoff vorbehandelt hat. Selbst bei –1200 mV bzw. –1275 mV (vs SCE) bleibt dann die Selektivität erhalten, wie Abb. 6 zeigt.

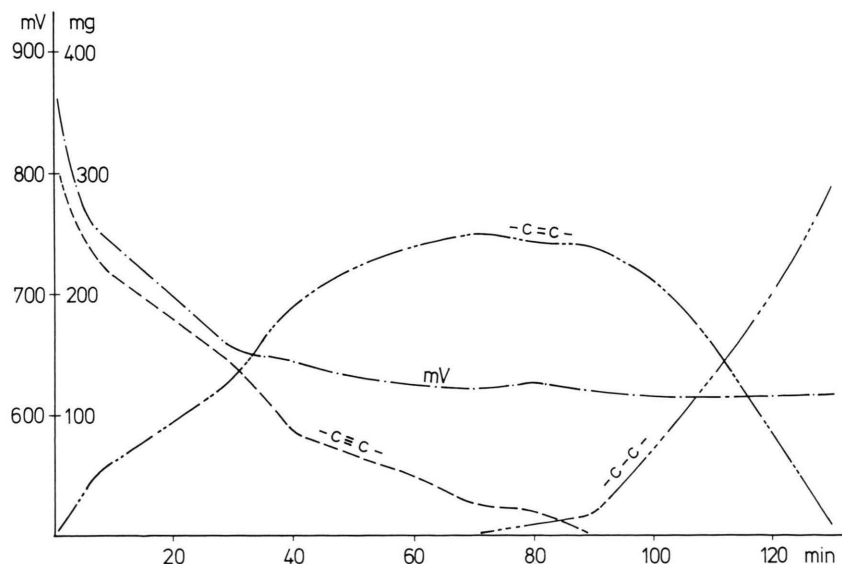


Abb. 3. Verlauf der elektroreduktiven Hydrierung von 300 mg (5,4 mmol) Propargylalkohol mit 500 mg Raney-Nickel in 7 ml 0,1 N Kaliumchloridlösung in Methanol/Wasser (9:1) mit zeitlicher Veränderung des Potentials. Abnahme Propargylalkohol: Kurve $-C\equiv C-$; Zunahme und Abnahme des Allylalkohols: Kurve $-C=C-$; Zunahme Propylalkohol: Kurve $-C-C-$; Potentialverlauf: Kurve mV.

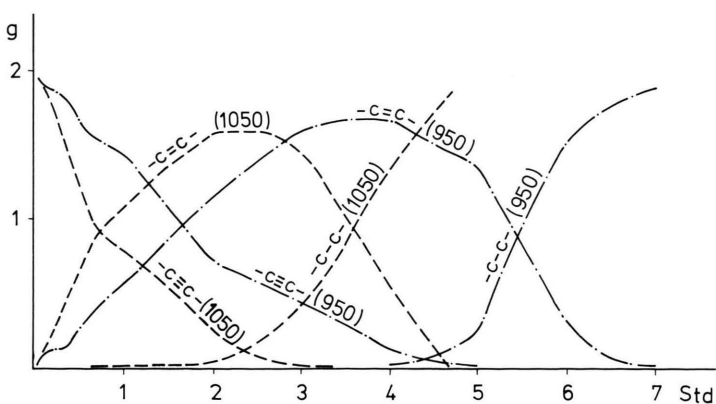


Abb. 4. Verlauf der potentiostatischen Elektrodreduktion von 2 g 1-Ethynylcyclohexanol **1** mit 2 g Raney-Nickel in 25 ml 0,1 N Kaliumchloridlösung in Methanol/Wasser (9:1); 1) beim Potential von -950 mV gegen SCE und einem Strom von ca. 250 mA (Kurvenbezeichnung 950); 2) beim Potential von -1050 mV gegen SCE und einem Strom von ca. 500 mA (Kurvenbezeichnung 1050).

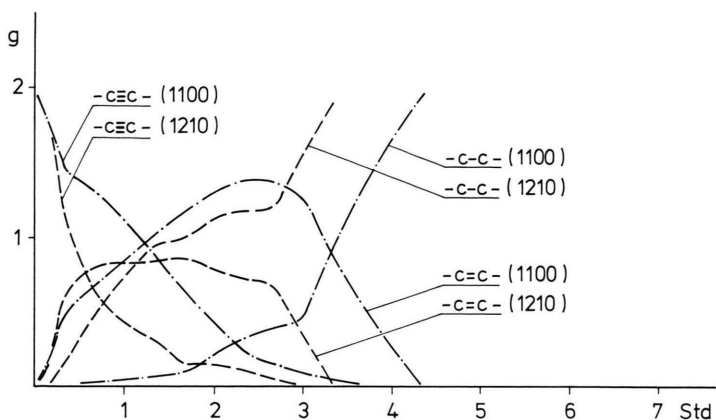


Abb. 5. Verlauf der potentiostatischen Elektrodreduktion von 2 g 1-Ethynylcyclohexanol **1** mit 2 g Raney-Nickel in 25 ml 0,1 N Kaliumchloridlösung in Methanol/Wasser (9:1); 1) beim Potential von -1100 mV gegen SCE und einem Strom von ca. 600 mA (Kurvenbezeichnung 1100); 2) beim Potential von -1210 mV gegen SCE und einem Strom von ca. 800 mA (Kurvenbezeichnung 1210).

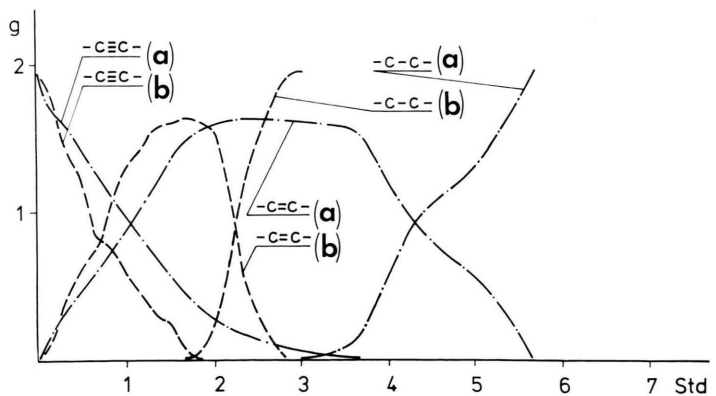


Abb. 6. Potentiostatische elektroreduktive Hydrierung mit gaschromatographischer Analyse von 2 g **1** mit 2 g Raney-Nickel; a) mit 16 mg (0,24 mmol) Pyridin; b) mit Schwefelwasserstoff vorbehandelt, in 25 ml 0,1 N Kaliumchloridlösung in Methanol/Wasser (9:1). Potential a) -1200 mV (vs SCE); Potential b) -1275 mV (vs SCE), Strom: ca. 900 mA.

Wie Abb. 5 zeigt, geht bei elektroreduktiver Bereitstellung von Wasserstoff und bei sehr negativen Potentialen die Selektivität der Hydrierung von **1** verloren. Um festzustellen, ob hierfür das negative Potential oder eventuell eine irreversible Veränderung des Raney-Nickels verantwortlich ist, haben wir

dem Kontakt bei -1050 mV (bzw. -1240 mV) ein Ruhepotential von -990 mV (bzw. -1025 mV) aufgeprägt und dann in üblicher Weise bei Normaldruck die Hydrierung von **1** durchgeführt. Die Selektivität der Wasserstoffübertragung bleibt in beiden Ansätzen erhalten. Der Ansatz mit Raney-Nickel mit dem

negativen Potential (-1025 mV) ist etwas aktiver als die Probe mit dem Ruhepotential von -990 mV (SCE). Aus diesen Versuchen geht hervor, daß für den Selektivitätsverlust lediglich das hohe negative Potential verantwortlich ist. Wir nehmen an, daß die bei positiveren Ruhepotentialen dominant bevorzugte Adsorption der Acetylenverbindung bei negativeren Potentialen verringert wird.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Hydrierung von **1** mit Hydrazinhydrat als Wasserstoffdonator und ohne kathodische Belastung zweistufig, d. h. selektiv verläuft.

Experimenteller Teil

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Shimadzu GC-3BT-Gerät durchgeführt.

Als Säulenmaterialien dienten: Methylsilikon (SE-30), Methylphenylsilikon (OV-17), Methylcyanoethylsilikon (XE-60) und Polyethylenglykol 20000.

Zur Durchführung der potentiostatischen Elektrolysen wurde der High Power Potentiostat Wenking HP 72, als Potentialmeßgerät das Präzisions-Potentialmeter Wenking PPT 70 der Firma G. Bank, Göttingen, verwendet.

Raney-Nickel wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von 6 N Natronlauge auf Nickel-Aluminium-Legierungen 1:1 hergestellt.

Abb. 7 zeigt die Apparatur mit nicht stationärem Raney-Nickel-Pulver, in der die elektroduktive Hydrierung von Cumarin durchgeführt wurde. In der

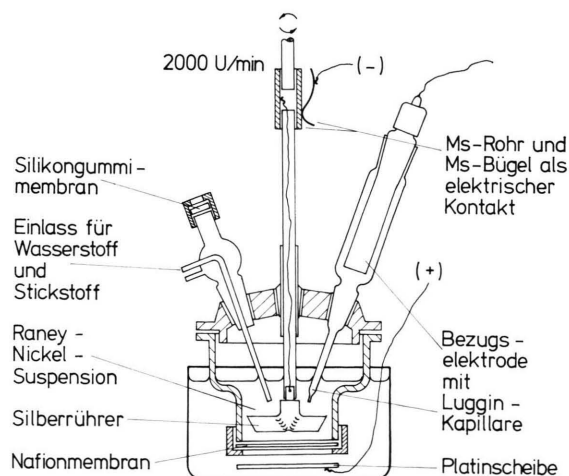


Abb. 7. Apparatur mit nicht stationärem Raney-Nickel-Pulver.

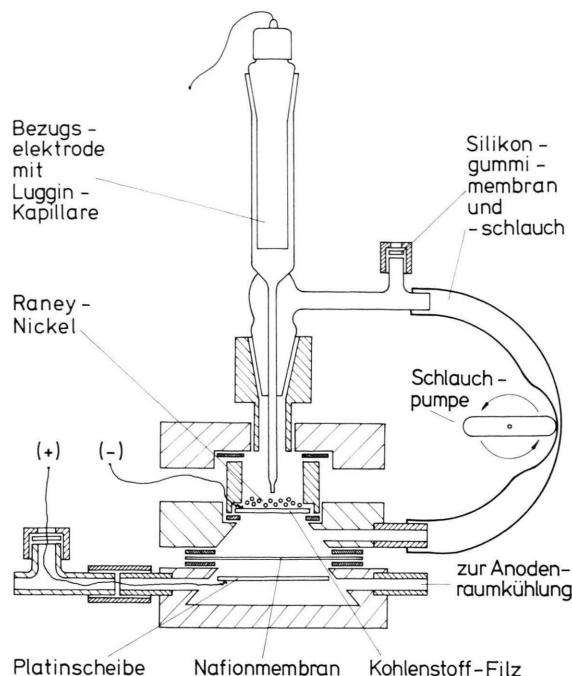


Abb. 8. Apparatur mit stationärem Raney-Nickel-Pulver.

Apparatur nach Abb. 8 mit stationärem Raney-Nickel-Pulver und Umpumpvorrichtungen für den Kathoden- und Anodenraum wurde der Verlauf der Hydrierung von Acetylderivaten studiert.

Die Potentialmeßzelle war ausgestattet mit einer Rührvorrichtung, Gaseinleitungsrohr und Gasauslaß, Luggin-Kapillare mit Bezugselektrode (SCE) sowie einer Silikon-Gummimembran zum gasdichten Einspritzen der Lösungen von elektroaktiven Verbindungen. Der Glasschlifführer trug am unteren Ende einen Propeller aus Silbermetall, der elektrisch leitend mit einem Schleifring am oberen Ende des Rührers verbunden war. Dort wurde über einen an dem Schleifring angepreßten Messingbügel das Ruhepotential abgegriffen, welches das Katalysatorpulver beim Aufprall auf den Silberpropeller dem Silbermetall aufprägte. Bereits bei einer Mindestrührgeschwindigkeit von ca. 600 bis 800 U/min trifft das Metallpulver so häufig auf den Silberpropeller, daß der Silberrührer das Potential des unedleren Raney-Nickels annimmt. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Nafionmembran durchlässig für Kationen getrennt. Als Anode diente eine Platinscheibe.

Nach jedem Versuch wurde der Silberpropeller mechanisch gereinigt. Der Rührer berührte fast den Zellenboden und hatte eine Rührgeschwindigkeit von 2000 U/min. Damit wurde verhindert, daß sich

Raney-Nickel am Zellenboden absetzte und damit der Messung entzog.

Als Grundlektrolyt wurden jeweils 5 ml 0,1 M Kaliumchloridlösung in Methanol/Wasser 9:1 verwendet. Der Katholyt wurde intensiv mit Wasserstoff und Stickstoff gespült. Das Ruhepotential veränderte sich bei der Begasung mit Wasserstoff von anfangs -750 bis -770 mV auf einen konstanten Wert zwischen -870 bis -890 mV gegen SCE. Spritzte man die elektroaktive Verbindung gelöst in 2 ml der Elektrolytlösung ein, dann verschob sich das Potential zu positiveren Werten. Zur Verfolgung der Wasserstoffübertragung auf die ungesättigte Verbindung wurden mit einer Spritze durch die Silikongummimembrane Proben (0,05 ml) entnommen und in ein kleines Gefäß gegeben. Die Katalysatorkörner wurden mittels eines Magnets an einer Stelle gehalten, so daß mit der feinen Gaschromatographiespritze ohne Verstopfungsgefahr Proben entnommen werden konnten.

Das Raney-Nickel wurde wegen seiner pyrophoren Eigenschaften unter Wasser eingewogen. Zu den Potentialmessungen wurden Proben von jeweils 0,5 g Raney-Nickel eingesetzt.

In der Elektrolysezelle wurden sowohl die Kathodenraumlösung als auch getrennt davon die Anodenraumlösung umgepumpt, um eine optimale Abführung der Stromwärme zu gewährleisten und Ansammlungen von Gasblasen in der Zelle zu verhindern.

Als Anolyt wurden 100 ml 0,1 M einer wäßrigen Kaliumsulfatlösung eingesetzt. Das Volumen des Kathodenraumes einschließlich des Umpumpschlauches betrug nur 25 cm^3 , um die gaschromatographische Produktanalyse nicht durch einen zu großen Lösungsmittelüberschuß zu erschweren. Über eine Silikongummimembran konnten mit der Gaschromatographiespritze direkt Proben entnommen werden.

Kathoden- und Anodenraum waren durch eine Nafion-Kationenaustauschermembran getrennt. Die Kathode bestand aus Kohlenstoff-Filz Sigratherm KFB 2 der Firma Sigri Elektrographit GmbH Meitingen bei Augsburg. Der elektrisch gut leitende Kohlenstoff-Filz wurde von außen lösungsmittel- und gasdicht mit einem Platindraht verbunden. Auf dem Filz waren jeweils 2 g Raney-Nickel aufgeschüttet. Durch die poröse Kathode wurde der Elektrolyt von einer Schlauchquetschpumpe von oben nach unten gepumpt. Die Durchflußgeschwindigkeit war etwa 60 ml pro Minute. Auf diese Weise lag das Raney-Nickel immer kompakt auf dem Filz auf, so daß jedes Raney-Nickel-Korn von außen auf ein gewünschtes Potential gebracht werden konnte.

Die Geometrie zwischen Kathode und Anode war optimal. In einem konischen Zelleninnenraum stand als Anode eine flächengrößere Platinscheibe der scheibenförmigen Kathode auf 1 cm gegenüber. Die Luggin-Kapillare war verschiebbar angebracht, um das Potential an der Raney-Nickel-Aufschwemmung besser abgreifen zu können.

Die Bauteile der Zelle wurden aus Polypropylen und Silikongummi gefertigt und waren gegen die hier angewandten Medien resistent. Nach Optimierung der Zell-Leistung konnten störungsfrei Mengen von 2 g Raney-Nickel über mehrere Stunden als Kathode eingesetzt und mit bis zu $-1,275$ V gegen SCE und 0,9 A betrieben werden. Der Strom zeigte Schwankungen, die auf Unregelmäßigkeiten des Umpumpens zurückgeführt werden. In der Durchströmungsapparatur nach Abb. 8 wurden die Hydrierungen mit Hydrazinhydrat als Wasserstoffdonator durchgeführt. Der Umlauflösung wurde eine wäßrige Hydrazinhydratlösung zugetropft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

-
- [1] 73. Mitteilung, L. Horner und U. Kaps, Phosphorus and Sulfur, im Druck.
- [2] L. Horner, Ann. N. Y. Acad. Sci. **158**, 456 (1969); L. Horner und W. Heupt, Phosphorus **5**, 139 (1975); L. Horner und G. Doms, Phosphorus and Sulfur **4**, 259 (1978).
- [3] K. Schwabe und A. Stasko, J. Electroanal. Chem. **11**, 308 (1966); E. Müller und K. Schwabe, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **34**, 170 (1928); K. Schwabe, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, 744 (1957).
- [4] D. W. Sokolskii, Hydrierung in Lösung, Akademii Nauk, Kasakskoi SSR, Alma Ata 1962.
- [5] J. A. Podvyazkin und A. I. Schlygin, Nachrichten Moskauer Universität **12**, 131 (1957); C. A. **51**, 17370 (1957); J. A. Podvyazkin und A. I. Schlygin, J. Phys. Chem. **31**, 1305 (1957); C. A. **52**, 134 (1958); J. M. Tjurin und A. I. Schlygin, J. Phys. Chem. **32**, 2487 (1958); C. A. **53**, 13843 (1959).
- [6] H. Gerischer, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 164 (1963); H. Gerischer und J. Held, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 921 (1963).
- [7] F. Beck, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 199 (1965).
- [8] F. Beck, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 504 (1961).