

NOTIZEN

Reaktivität der Hydrierungskatalysatoren $MCl(P\Phi_3)_3$ ($M = Ir$ und Rh)

Reactivity of Hydrogenation Catalysts $MCl(P\Phi_3)_3$
($M = Ir$ and Rh)

WALTER STROHMEIER und ROBERT ENDRES

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 26 b, 730 [1971]; eingegangen am 22. April 1971)

Die Reaktivität von homogenen Hydrierungskatalysatoren des Types MX_mL_x mit $M =$ Zentralatom, $X =$ geladener und L ungeladener Ligand, hängt nicht nur von der geeigneten Wahl der Liganden X und L ab, sondern auch vom Reaktionszentrum M^1 . Ist nun M ein Metall der 8. Gruppe des Periodischen Systems, so erhebt sich die Frage, ob bei gleichen Liganden X und L und gleicher Struktur der Komplexe MX_mL_x ein Zusammenhang zwischen der Stellung des Metalls M im Periodischen System und der Reaktivität und Selektivität des Katalysators besteht. Wir haben daher die Reaktionsgeschwindigkeit r der homogenen katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen S mit den Katalysatoren $IrCl(P\Phi_3)_3$ und $RhCl(P\Phi_3)_3$ unter streng vergleichbaren Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse der Tab. 1 zeigen, daß in allen Fällen der Komplex $RhCl(P\Phi_3)_3$ der aktivere Katalysator ist, da die Reaktionsgeschwindigkeit r mit $IrCl(P\Phi_3)_3$ bei gleichem Substrat bis zum Faktor 100 geringer ist (z. B. Tab. 1, Nr. 7). Im Gegensatz zu anderen Beobachtungen² fungiert der Komplex $IrCl(P\Phi_3)_3$ in *Toluol* sehr wohl als homogener Hydrierungskatalysator. Man kann ihn allerdings im Vergleich zu $RhCl(P\Phi_3)_3$ als keinen guten Katalysator bezeichnen³.

Analoge Untersuchungen⁴ mit den Komplexen $IrH(CO)(P\Phi_3)_3$ und $RhH(CO)(P\Phi_3)_3$ zeigten ebenfalls, daß der Rhodiumkomplex der aktivere Katalysator ist, so daß sichergestellt ist, daß bei gleicher Struk-

tur und gleichen Liganden der Komplexe das Zentralatom einen eindeutigen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Experimentelles

Die Hydrierungsapparatur wurde bereits beschrieben⁶. $IrCl(P\Phi_3)_3$ wurde nach der Literatur hergestellt². Die Reaktionsgeschwindigkeit $r = -\Delta H_2/\Delta t_2$ bezieht sich auf den Anfang der katalytischen Reaktion und ist der Mittelwert für 0,5–5 Prozent Umsatz an Substrat S . In diesem Gebiet war der Umsatz proportional der Zeit. Die Reproduzierbarkeit von r war ± 5 Prozent.

Nr.	Substrat S	r ($mMol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$) für $IrCl(P\Phi_3)_3$ $RhCl(P\Phi_3)_3$ ⁵	
1	1-Hepten	0,65	5,66
2	2-cis-Hepten	0,031	1,56
3	2-trans-Hepten	0,015	0,049
4	3-trans-Hepten	0,035	0,027
5	Styrol	0,156	7,80
6	ω -Bromstyrol	0,039	0,14
7	1-Hexin	0,028	2,45
8	Phenylacetylen	0,023	1,03
9	Acrylsäureäthylester	0,782	8,62
10	Maleinsäuredimethylester	0,273	5,32
11	Fumarsäuredimethylester	0	3,97

Tab. 1. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit r der homogenen katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen S mit den Katalysatoren $Ka \equiv IrCl(P\Phi_3)_3$ und $RhCl(P\Phi_3)_3$. $[Ka]_0 = 2 \cdot 10^{-3} Mol \cdot l^{-1}$; $[S] = 0,8 Mol \cdot l^{-1}$; Solvent: *Toluol*; $t = 25^\circ C$; $p_{H_2} = 735 mm$.

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STROHMEIER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Markusstraße 9–11.

¹ W. STROHMEIER, *Structure and Bonding*, Vol. V, S. 96, Springer-Verlag, Heidelberg 1968.

² M. A. BENNETT u. D. L. MILNER, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 6983 [1969].

³ M. A. BENNETT u. D. L. MILNER, *Chem. Commun.* **1967**, 581.

⁴ W. STROHMEIER u. S. HOHMANN, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 1309 [1970].

⁵ W. STROHMEIER u. R. ENDRES, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 1068 [1970].

⁶ W. STROHMEIER u. TAKERU ONODA, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 461 [1969].