

NOTIZEN

Zur Frage, ob $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ ein Hydrierungs-katalysator ist

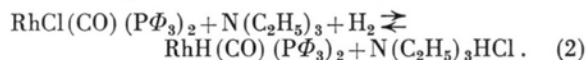
W. STROHMEIER, W. REHDER-STIRNWEISS
und R. FLEISCHMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. **25 b**, 1480 [1970]; eingegangen am 7. Oktober 1970)

Mit dem Rhodiumkomplex $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ kann 1-Penten hydroformyliert werden. Die Reaktion zeigt jedoch eine Induktionsperiode, welche durch Zugabe von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ aufgehoben wird¹. Es wurde gezeigt, daß sich nach Gl. (1) aus dem eingesetzten „Katalysator“ $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ der Hydridkomplex $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ bildet, der als der eigentliche Hydroformylierungs-Katalysator anzusehen ist¹.



Zugabe von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ verschiebt nach Gl. (2) das Gleichgewicht nach rechts. Die Konzentration an $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ ist dann bei Beginn der Reaktion bereits so groß, daß die Reaktion sofort startet¹.



Eigene Versuche² zur katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen M mit $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ zeigten ebenfalls, daß die Hydrierung erst nach einer Induktionsperiode anspringt. Wird der Rh-Komplex jedoch unter N_2 5 Stdn. bei 90° zusammen mit dem Olefin gerührt (voraktiviert), so startet die Hydrierung sofort und die Hydrierungskurven sind reproduzierbar². Wir vermuteten, daß sich in der Induktionsperiode nach Gl. (1) der Hydridkomplex $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ bildet, der als der eigentliche Hydrierungskatalysator fungiert. Um diese Vermutung abzusichern, führten wir die Hydrierung unter Zugabe von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ durch. Das Ergebnis ist aus Abb. 1 zu ersehen. Bei Zugabe der Base tritt keine Induktionsperiode auf und die H_2 -Aufnahme erfolgt sehr schnell. Wir schließen daraus, daß unter den angegebenen Bedingungen ($t = 70^\circ\text{C}$) und $p_{\text{H}_2} = 540$ Torr) der Rhodiumkomplex $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ kein oder nur ein sehr schlechter Hydrierungskatalysator ist. Die Hydrierung erfolgt vermutlich durch den nach Gl. (1) gebildeten Hydridkomplex $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ von dem man weiß, daß er

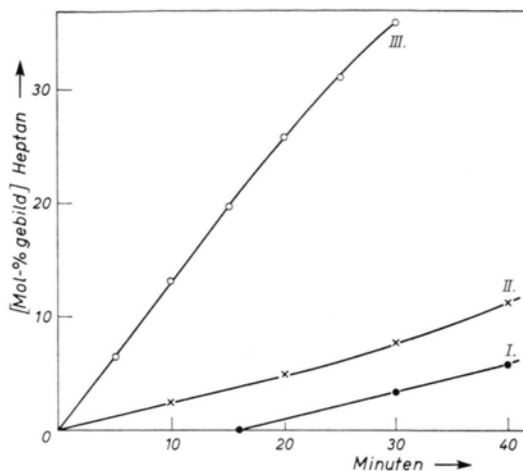


Abb. 1. Hydrierungsgeschwindigkeit von 1-Hepten mit $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$ ohne Voraktivierung (I); mit Voraktivierung (II); und bei Zugabe von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (III); $t = 70^\circ\text{C}$; $[\text{1-Hepten}] = 1 \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 0,2 \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

ein sehr aktiver und selektiver Hydrierungskatalysator ist^{3,4}.

Der analoge IR-Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$, für den am Beispiel der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester der Reaktionsmechanismus untersucht wurde⁵, reagiert nicht über einen intermediär gebildeten Hydridkomplex $\text{IrH}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$, da durch Zugabe von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ die Hydrierungsgeschwindigkeit sehr stark herabgesetzt wird und bei $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 0,008 \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}$ überhaupt keine H_2 -Aufnahme mehr erfolgt.

Versuchsteil

Die Apparatur zur Hydrierung wurde bereits beschrieben⁶. Zur Voraktivierung wurde der Komplex, gelöst in Toluol, zusammen mit dem Olefin 5 Stdn. unter N_2 bei 90° gerührt, dann die Reaktionstemperatur eingestellt, der Rührer abgestellt, N_2 durch H_2 ersetzt und die Hydrierung gestartet.

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STROHMEIER, Institut f. Physikal. Chemie d. Univ. Würzburg, D-8700 Würzburg, Markusstr. 9–11.

¹ D. EVANS, J. A. OSBORN u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1968**, 3133.

² W. STROHMEIER u. W. REHDER-STIRNWEISS, Z. Naturforsch. **24**, 1219 [1969].

³ CH. O'CONNOR, G. YAGUPSKY, D. EVANS u. G. WILKINSON, Chem. Commun. **1968**, 420.

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

⁵ W. STROHMEIER u. TAKERU ONODA, Z. Naturforsch. **24 b**, 1493 [1969].

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