

## PHOTOCHEMISCHE AKTIVIERUNG VON METALL-CARBONYL-KATALYSATOREN\*

W. STROHMEIER

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (B.R.D.)*

In der überwiegenden Zahl der praktisch durchgeführten katalytischen Reaktionen wird mit heterogenen Katalysatoren gearbeitet. Bis vor 10 Jahren waren nur relativ wenige homogene Katalysen bekannt. Erst die hektische Erforschung der Übergangsmetallkomplexe und insbesondere der Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe zeigte neue Möglichkeiten für homogene katalytische Reaktionen auf, da viele dieser Komplexe je nach Zentralatom und Liganden sich als potentielle Katalysatoren für die verschiedensten Reaktionstypen wie Hydrierung, Dehydrierung, Carbonylierung, Hydroformylierung u.s.w. erwiesen. Wenn nun ein homogener mit einem heterogenen Katalysator bezüglich des Einsatzes in Konkurrenz treten will, müssen an seine Eigenschaften im wesentlichen die folgenden Eigenschaften gestellt werden. 1. hohe Einheitlichkeit, 2. hohe Aktivität bei milden Bedingungen, 3. hohe Umsatzzahlen, 4. Möglichkeit der Reaktivierung, 5. hohe Selektivität, und 6. das Zentralatom sollte kein Edelmetall sein.

Zu 1. Diese Forderung ist bei den Übergangsmetallkomplexen in idealer Weise erreicht, so dass sie von diesem Gesichtspunkt speziell für stereospezifische Reaktionen den heterogenen Katalysatoren überlegen sind.

Zu 2. Milde Bedingungen sind Temperaturen zwischen 0-100°C und Drucke bei 1 atm. Hohe Aktivität ist ein relativer Begriff. Eine Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  von  $\sim 5 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1} \equiv 0.3 \text{ Mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  kann jedoch als Mass für eine gute Katalysatoraktivität akzeptiert werden.

Zu 3. Eine Umsatzzahl (UZ) von  $\geq 5000$  kann ebenfalls als befriedigend für die Praxis angesehen werden.

Zu 4. Da viele und wie die Erfahrung zeigte, gerade die aktiven homogenen Katalysatoren nach relativ kleinen Umsatzzahlen z.B.  $\text{UZ} \sim 100$  bereits an Aktivität verlieren, wäre eine Reaktivierung während der Reaktionsführung wünschenswert.

Zu 5. Läuft katalytisch eine Reaktion nach dem Schema  $A \xrightarrow{r_1} B \xrightarrow{r_2} C$  ab und ist nur das Produkt B erwünscht, so müsste  $r_1 \geq 20 \times r_2$  sein. Bei  $r_1 \sim 100 \times r_2$  kann der Umsatz von A zu B bis zu 99% erfolgen, ohne dass der Anteil an C grösser als 1% wird.

\* Plenarvortrag am "Symposium on Metal Carbonyl Chemistry" Herrn Professor Walter Hieber gewidmet, Ettal (B.R.D.), 21.-27. Juli 1974.

Zu 6. Für die technische Anwendung bei grossen Umsätzen können Komplexe mit Edelmetallen aus Gründen des Preises nur eingesetzt werden, wenn eine fast vollständige Wiedergewinnung des Katalysators ohne grossen Aufwand möglich ist, was bisher aber nur in wenigen Fällen gelang. Es ist daher dringend geboten nach homogenen Katalysatoren zu suchen, welche als Zentralatom kein Edelmetall enthalten.

Die Frage ist zunächst wie kann die Aktivität eines gegebenen Katalysatorsystems erhöht werden. Zahlreiche Untersuchungen über den Mechanismus z.B. der homogenen katalytischen Hydrierung zeigten, dass nicht der eingesetzte, sondern ein intermediärer Komplex der eigentliche Katalysator ist, welcher in einer "steady state" Konzentration vorhanden ist. Figur 1 zeigt dies für die katalytische Hydrierung eines ungesättigten Substrates S mit  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 \equiv \text{IrL}_2$ , wobei die 3 prinzipiell möglichen Reaktionswege, die ungesättigte, die hydride und intermediate route angegeben sind, welche jeweils über den aktiven Komplex IrL ablaufen. Die "Aktivität" von  $\text{IrL}_2$  (eingesetzter Katalysator) kann bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen nur erhöht werden, wenn die steady state Konzentration von IrL erhöht wird. Wir versuchten dies nun durch UV-Bestrahlung des Reaktionssystems, da bekannt ist, dass Komplexverbindungen durch UV-Bestrahlung Liganden nach Gl. 1 abspalten.



Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit der thermischen und photochemischen Hydrierung von  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Et}$  (ACAE) und dem Katalysator  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  bei  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt [1]. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 festgehalten.

*Thermische Reaktion.* Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit  $r_1 = 0.12$  ( $\text{mMol l}^{-1} \text{min}^{-1}$ )\* nur klein, was einer geringen Katalysatoraktivität entspricht.

*Photoaktivierte Reaktion.* Startet man die Hydrierung unter einer schwachen UV-Bestrahlung (Quantenfluss  $Q = 2.4$   $\text{mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$ ), so ist  $r_2$  nach 2 Min. bereits 0.7 und steigt bis auf  $r_2 = 3.3$  und fällt innerhalb 1 Min. auf  $r_2 = 0$ , wenn das System durchhydriert ist. Diese Zunahme von  $r$  bei UV-Bestrahlung als Funktion der Zeit führte uns zu der Annahme, dass nicht nur die steady state Konzentration von IrL nach Gl. 1 erhöht wird, sondern noch eine weitere aktive Katalysatorspezies entsteht. Der Ansatz wurde daher 60 Min. bestrahlt (Punkt  $t_1$ ) und dann 40 Min. thermisch weitergeführt, wobei  $r_2 = 0.7$  nach einige Min. auf  $r_3 = 0.12$  der Dunkelreaktion abfiel. Der photochemisch gebildete aktive Katalysator wird somit wieder reversibel zurückgebildet. Bei erneuter Bestrahlung wurde nach 2 Min. wieder der Wert  $r_4 = 0.7$  erreicht, welcher nach 300 Min. (Punkt  $t_2$ ) auf  $r_4 = 1.2$  anstieg. Jetzt wurde die Hydrierung wieder 40 Min. thermisch weitergeführt. Beobachtet wurde für die thermische Reaktion nun  $r_5 = 0.33$  und nicht 0.12. Es muss somit bei längerer Bestrahlung irreversibel eine 2. aktive Katalysatorspezies gebildet werden. Bei erneuter Bestrahlung wurde  $r_6 = 2.5$  erreicht. Nach Durchhydrierung (Punkt  $t_3$ ) fiel die  $\text{H}_2$ -Aufnahme schlagartig auf Null ab.

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

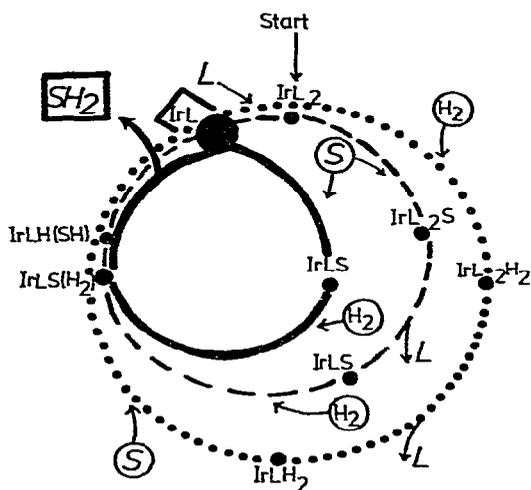


Fig. 1. Schema der Hydrierung des ungesättigten Substrates S mit dem Katalysator  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 \equiv \text{IrL}_2$ : .... hydride; ---- ungesättigte und — intermediate route. IrL = aktiver Katalysator; irreversibel ist nur der Schritt:  $\text{IrL}(\text{SH}) \rightarrow \text{IrL} + \text{SH}_2$ , die Übertragung des 2. H-Atoms [9].

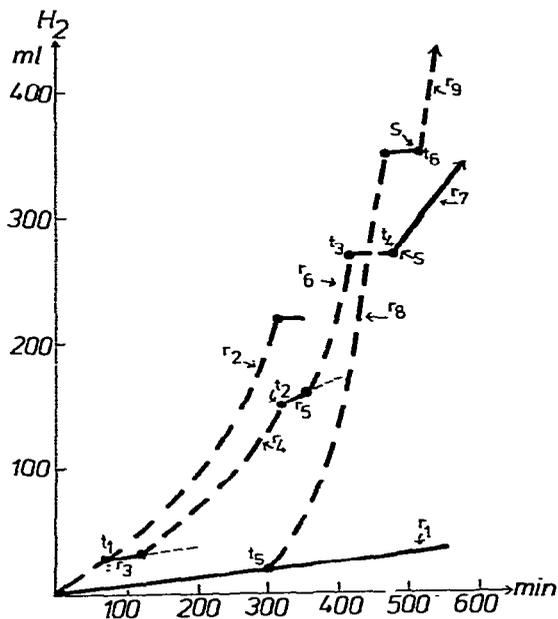


Fig. 2. (—) thermische und (---) photochemische katalytische Hydrierung von  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Et}$  (ACAE) mit  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  bei  $50^\circ\text{C}$  und  $p(\text{H}_2) = 660$  Torr.  $[\text{S}] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ ; Quantenfluss  $Q = 2.4 \text{ mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$   $r_1 = 0.12$ ;  $r_2 = 0.7\text{-}3.3$ ;  $r_3 = 0.12$ ;  $r_4 = 0.7\text{-}1.2$ ;  $r_5 = 0.33$ ;  $r_6 = 2.5$ ;  $r_7 = 2.1$ ;  $r_8 \equiv r_9 = 5 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

**Photoinduzierte Katalyse.** Gibt man zur Zeit  $t_4$  weiteres Substrat S zu diesem Reaktionsansatz, so wird das Substrat in einer thermischen Hydrierung mit  $r_7 = 2.1$  durchhydriert. Dieser Wert liegt wesentlich über dem Wert  $r_1 = 0.12$  für die rein thermische Hydrierung. Man kann somit das Katalysatorsystem photochemisch aktivieren und dann die Hydrierung in einer folgenden Dunkelreaktion mit hoher Geschwindigkeit als photoinduzierte Katalyse weiterführen, was für technische Reaktionsführungen ein Vorteil ist, da die Photoaktivierung ausserhalb des Reaktionssystems durchgeführt werden kann.

Weiterhin ist interessant, dass die Photoaktivierung auch durchgeführt werden kann, wenn der thermische Ansatz bereits läuft. So wurde der thermische Ansatz nach 300 Min. bestrahlt (Punkt  $t_5$ ). Man erhielt nun den Wert  $r_8 = 5.0$ . Nach erneuter Zugabe von Substrat zur Zeit  $t_6$  bleibt die Hydrierungsgeschwindigkeit unter Bestrahlung mit  $r_9 = 5.0$  konstant.

Die photoaktivierte und photoinduzierte katalytische Hydrierung ist nicht auf das System  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  plus ACAE beschränkt. Versuche zeigten, dass auch die Hydrierung von Cycloocten mit  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  photoaktiviert und photoinduziert werden kann [2].

**Photoaktivierte Isomerisierungen.** Katalytische Isomerisierungen mit 1-3 sigmatroper Wanderung des H-Atoms können ebenfalls photoaktiviert werden. So läuft wie Fig. 3 zeigt, die Isomerisierung von 1-Hepten mit  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

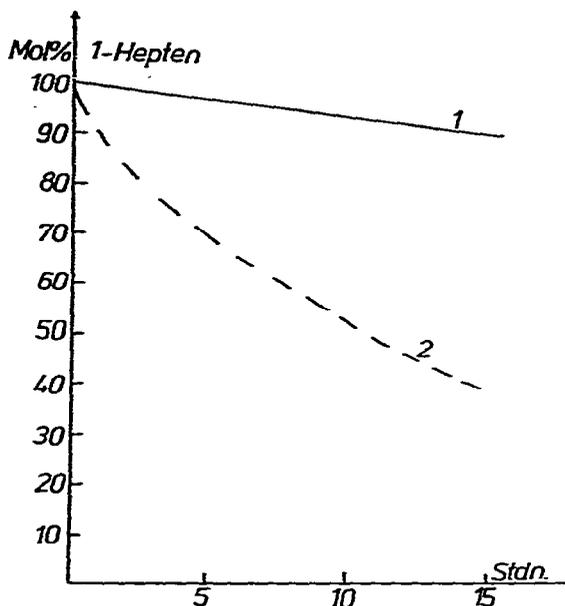


Fig. 3. (—) thermische (1) und (---) photochemische (2) katalytische Isomerisierung von 1 Hepten zu 2-cis-trans-Hepten mit  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  bei  $70^\circ\text{C}$  in Toluol.  $[\text{1-C}_7] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $[\text{Ka}] = 5 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ . Quantenfluss  $Q = 82 \text{ mMol hv h}^{-1}$ .

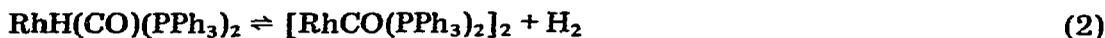
als Katalysator in Toluol bei  $70^\circ\text{C}$  unter UV-Bestrahlung wesentlich schneller als im thermischen Ansatz ab [3]. Der gleiche Effekt wurde mit dem Katalysator  $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$  erreicht [3].

#### Umsatzzahl UZ

Für die praktische Durchführung photoaktivierter Katalysen ist die erreichbare UZ (UZ = umgesetzte Mol S/Mol Katalysator) von Bedeutung. Die Ergebnisse entsprechender Versuche für die Hydrierung von ACAE mit  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  sind in Fig. 4 dargestellt. Kurve 1 gibt UZ wenn  $0.8 \text{ Mol l}^{-1} \text{ S}$  durchhydriert wurden, und dann wieder  $0.8 \text{ Mol l}^{-1} \text{ S}$  zum Reaktionsansatz gegeben wurden. UZ lag bei  $\sim 2200$ . Wird jedoch die photochemische Hydrierung bei  $[\text{S}] = \text{konstant} = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$  durchgeführt, so erhält man mit  $\text{UZ} = 3300$  einen wesentlich höheren Wert [4]. Auch bei der photoaktivierten Hydrierung von Cycloocten mit  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  in Toluol bei  $25^\circ\text{C}$  wurden bei  $[\text{S}] = \text{konstant}$  höhere UZ erreicht als bei totaler Durchhydrierung und erneuter Zugabe von S. Die UZ waren bei der photoaktivierten Hydrierung doppelt so hoch als bei dem entsprechenden thermischen Ansatz [2].

#### Photochemische Reaktivierung

Der Komplex  $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$  ist ein sehr aktiver Hydrierungskatalysator, jedoch nimmt seine Aktivität auch unter den Bedingungen der Hydrierung rasch ab (kleine UZ), da er nach Gl. 2 dimerisiert. Wir versuchten daher, ob eine photochemische Reaktivierung dieses Katalysators möglich ist [5].



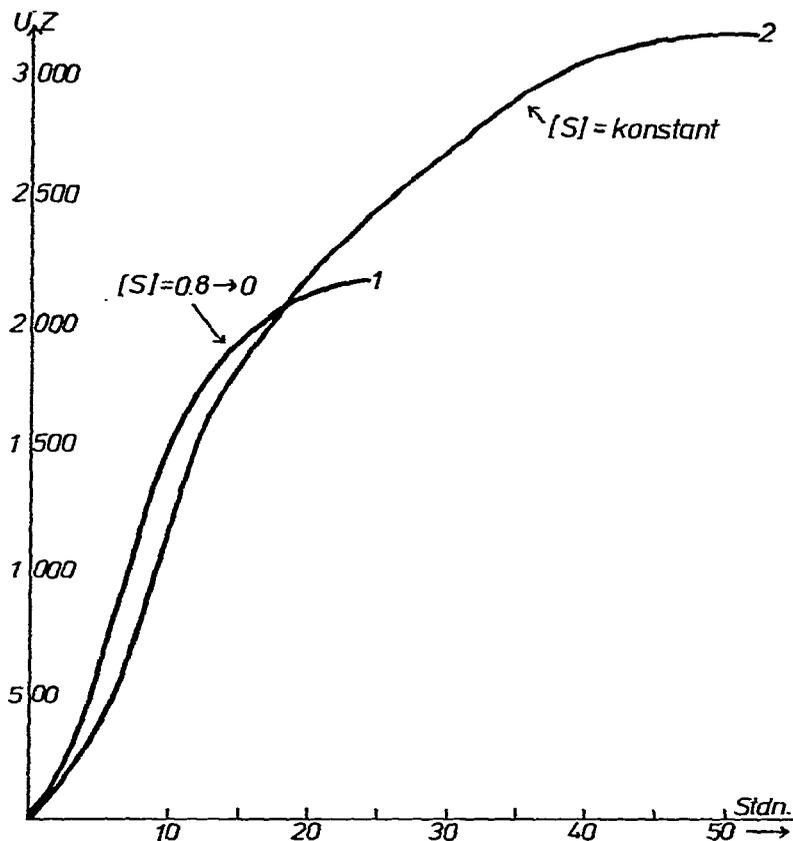


Fig. 4. Umsatzzahlen UZ bei der photochemischen katalytischen Hydrierung von ACAE mit  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{-(PPh}_3)_2$  in Toluol bei  $50^\circ\text{C}$ .  $[\text{S}]_0 = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ ; Quantenfluss  $Q = 3 \text{ mMol hv h}^{-1}$ . Kurve 1: Der Ansatz wurde durchhydriert, dann erneut S dazugegeben. Kurve 2: Durch Zutropfen von S wurde die  $[\text{S}]$  konstant auf  $0.8 \text{ Mol l}^{-1}$  gehalten.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 5 dargestellt. Die Hydrierungskurven 1, 2 und 3 wurden erhalten, wenn die Lösung des feinstgepulverten Katalysators in Toluol plus ACAE vor der Hydrierung unter  $\text{N}_2$ -Gas 8, 15 und 60 Min. gerührt wurden. Die Desaktivierung des Katalysators nimmt mit der Zeit des Rührens unter  $\text{N}_2$  stark zu. Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  zu Beginn der Hydrierungen sind  $r_{01} = 26$ ,  $r_{02} = 14$  und  $r_{03} = 8$ . Wie Kurve 1 zeigt, wird der Katalysator auch während der Hydrierung stark desaktiviert, da nach Durchhydrierung und Zugabe weiteren Substrates zur Zeit  $t_1$  anstelle von  $r_{01} = 26$  nur noch  $r_{1a} = 1.9$  erhalten wird. Bestrahlt man jedoch nach thermischer Reaktionsführung und teilweiser Desaktivierung des Katalysators die Ansätze der Kurven 2 und 3 zur Zeit  $t_2$  bzw.  $t_3$ , so nimmt die Aktivität des Katalysators stark zu, und bleibt bis zur Durchhydrierung konstant (Kurve 2a und 3a). Gibt man zum Ansatz der Kurve 3a zur Zeit  $t_4$  weiteres Substrat, so bleibt die Hydrierungsgeschwindigkeit unter UV-Bestrahlung mit  $r_{3a} \equiv r_{3b} = 4.8$  konstant. Im Gegensatz zum thermischen Ansatz der Kurven 1 und 1a tritt unter UV-Bestrahlung während der Hydrierung keine Desaktivierung des Katalysators innerhalb des untersuchten Zeit-

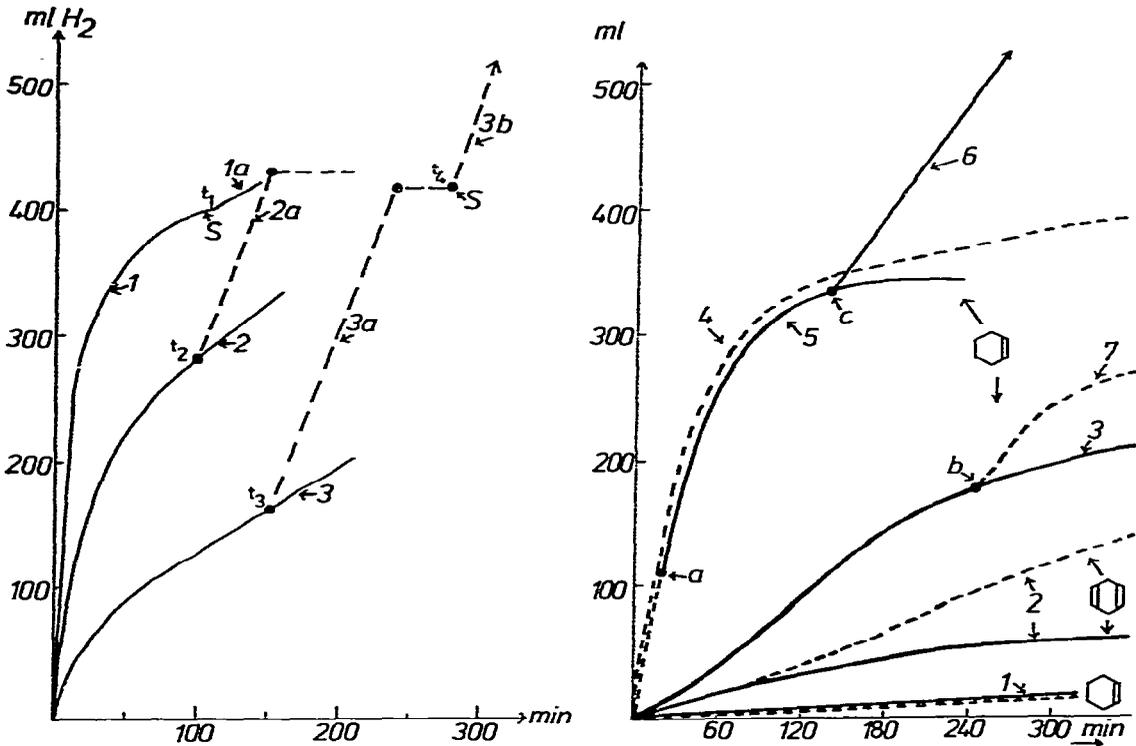


Fig. 5. Photochemische Reaktivierung des Katalysators  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  bei der Hydrierung von ACAE in Toluol bei  $25^\circ\text{C}$ .  $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$   $[\text{ACAE}] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ . (—) Thermische und (---) photochemische Hydrierung. Kurve 1, 2 und 3: Der Katalysator wurde vor der Hydrierung 8, 15 und 60 Min. unter  $\text{N}_2$ -Gas gerührt. Zur Zeit  $t_1$  und  $t_4$  wurde nochmals ACAE zum Reaktionsansatz gegeben. Zur Zeit  $t_2$  und  $t_3$  wurden die thermischen Ansätze bestrahlt (Quantenfluss:  $2.4 \text{ mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$ ).

Fig. 6. Thermische (—) und photochemische (---) katalytische Hydrierung von Cyclohexen, 1,3- und 1,4-Cyclohexadien (CHD) in Toluol bei  $50^\circ\text{C}$  und  $p(\text{H}_2) = 660 \text{ Torr}$  mit  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ . Quantenfluss  $Q = 3.5 \text{ mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$ .  $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ .  $[\text{S}] = 0.66 \text{ Mol l}^{-1}$ : Kurve 1, 2 und 3: Cyclohexen, 1,4- und 1,3-CHD. Kurve 4: 1,3-CHD photochemisch hydriert. Kurve 5: 1,3-CHD Ansatz photochemisch 20 Min. hydriert und dann thermisch (Punkt a) weiterhydriert. Kurve 6: Zum Ansatz der Kurve 5 wurden nach 140 Min. 2 ml 1,3-CHD gegeben, (Punkt c) und thermisch weiterhydriert. Kurve 7: Der Ansatz der Kurve 3 wurde nach 240 Min. (Punkt b) bestrahlt.

intervalles ein, und die Umsatzzahl UZ ist unter UV-Bestrahlung wesentlich höher.

### Photoaktivierung und Selektivität

Am Beispiel der thermischen und photochemischen Hydrierung von Cyclohexadienen  $\xrightarrow{r_1}$  Cyclohexen  $\xrightarrow{r_2}$  Cyclohexan mit  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  als Katalysator wurde untersucht [6], ob sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_1/r_2$  für die selektive Hydrierung der Cyclohexadiene  $\rightarrow$  Cyclohexen unter UV-Bestrahlung gegenüber der thermischen Reaktionsführung vergrößern lässt, was eine höhere Selektivität ergeben würde. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt. Bei  $50^\circ\text{C}$  wird Cyclohexen (Kurve 1) thermisch und photochemisch langsam und mit gleicher Geschwindigkeit  $r_1 = 0.1$  hydriert. Für 1,4-Cyclohexadien (1,4-

TABELLE 1

PHOTOCHEMISCHE HYDRIERUNG VON CYCLOHEXEN UND CYCLOHEXADIENEN MIT  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ :  $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $[\text{1,3-CHD}] = [\text{1,4-CHD}] = 0.66 \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ ; Solvent: Toluol; Quantenfluss =  $3.5 \text{ mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$ .

Nr.	Substrat	Zeit (h)	Umsatz <sup>a</sup> (%)	Produktzusammensetzung (Mol %)			
				$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	1,3-CHD	1,4-CHD
1	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	6	5.5	5.5	94.5		
2	1,4-CHD	6	35	0	35		65
3	1,3-CHD	3	92	0	92	8	
4	1,3-CHD	5	98	<0.5	98	1.5	
5	1,3- + 1,4-CHD	3	100	0	100	10	90
6	1,3- + 1,4-CHD	5	120	3	114	4	79

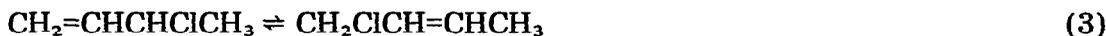
<sup>a</sup> Bezogen auf die  $\text{H}_2$ -Aufnahme pro Mol.

CHD) liegt die Hydrierungsgeschwindigkeit mit  $r_2 = 0.27$  etwas höher (Kurve 2). Sie ist für den thermischen und photochemischen Ansatz bis zu 90 Min. Reaktionszeit identisch, wird dann aber für den photochemischen Ansatz grösser. Für 1,3-CHD ist zu Beginn der Hydrierung  $r_3 = 1.0$  (Kurve 3), während für die photoaktivierte Hydrierung  $r_4 = 10.8$  (Kurve 4) und somit wesentlich grösser als im thermischen Ansatz ist. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten für die photoaktivierte Hydrierung des 1,3-CHD und des Cyclohexens liegt mit  $10.8/0.1$  um eine Zehnerpotenz günstiger als für die entsprechenden thermischen Hydrierungen mit  $1.0/0.1$ . Wie Tab. 1 Nr. 4 zeigt, kann somit 1,3-CHD photochemisch streng selektiv bis zu 98% Umsatz zu Cyclohexen hydriert werden. Die Konzentration von Cyclohexan im Produkt war  $< 0.5 \text{ Mol } \%$ .

Fig. 6 zeigt weiterhin, dass die thermische Hydrierung von 1,3-CHD auch noch nach 240 Min. photoaktiviert werden kann (Punkt b und Kurve 7), und dass die photochemische Hydrierung (Kurve 4) nach 20 Min. Bestrahlung (Punkt a) thermisch als photoinduzierte Katalyse mit nur unwesentlich geringerer Geschwindigkeit weitergeführt werden kann (Kurve 5). Gibt man am Punkt c weiteres 1,3-CHD zum Ansatz, so wird auch dieses in einer photoinduzierten Katalyse mit hoher Geschwindigkeit (Kurve 6) durch die photochemisch, irreversibel gebildete, aktive Spezies des Katalysators hydriert.

### Photoaktivierung von Katalysatoren deren Zentralatom kein Edelmetall ist

Es ist bekannt, dass Isomerisierungsreaktionen mit Komplexverbindungen der Edelmetalle als Katalysatoren durchgeführt werden können. Uns interessierte nun die katalytische Isomerisierung von 3-Chlor-1-Buten nach Gl. 3 zum 1-Chlor-2-Buten mit Wanderung des Heteroatoms Chlor.



Diese Isomerisierung kann bei  $75^\circ\text{C}$  mit  $\text{IrHCO}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  oder  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  durchgeführt werden, jedoch sind bei  $75^\circ\text{C}$  auch gewisse Cu- und Co-Salze gute Katalysatoren [7]. Es wurde nun bei  $25^\circ\text{C}$  untersucht, ob z.B. auch der Isomerisierungskatalysator  $\text{CuCl}_2$  photoaktiviert werden kann [8]. Das Ergebnis ist in Fig. 7 dargestellt.  $\text{CuCl}_2$  isomerisiert bei  $25^\circ\text{C}$  in Dioxan 3-Chlor-1-

Mol % 1-Cl-2-Bu

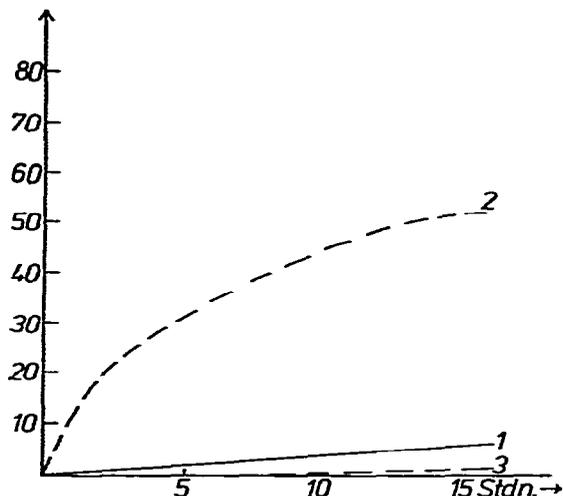


Fig. 7. Thermische (—) und photochemische (---) katalytische Isomerisierung von 3-Chlor-1-Buten in Dioxan bei 25°C mit  $\text{CuCl}_2$  als Katalysator.  $[\text{Ka}] = 5 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $[\text{3-Cl-1-Bu}] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ . Kurve 3: Blindwert der Isomerisierung unter UV-Bestrahlung ohne Katalysator.

Buten nur sehr langsam (Kurve 1). Unter UV-Bestrahlung (Quantenstrom  $Q = 82 \text{ mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$ ) erfolgt die Isomerisierung wesentlich schneller (Kurve 2). Das gleiche Ergebnis wurde mit Kupfer(II)-acetat als Katalysator erhalten. Dass es sich um eine echte Photoaktivierung des Katalysators handelt, zeigt Kurve 3, welche den Blindwert der Isomerisierung unter UV-Bestrahlung ohne Katalysator wiedergibt. Die Isomerisierung lässt sich mit GLC erst nach 8 Stunden nachweisen und erfolgt extrem langsam.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Photoaktivierung von Katalysatoren nicht auf Komplexe mit Edelmetallen als Zentralatom beschränkt ist.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieser ersten Untersuchungen, dass gewisse homogene Katalysatoren photoaktiviert und photoreaktiviert werden können, und dass photoaktivierte Katalysen als photoinduzierte Reaktionen thermisch weitergeführt werden können. Durch Photoaktivierung und auch durch Photoinduzierung kann die Selektivität einer Reaktion und die Umsatzzahl erhöht werden. Diese Effekte sind nicht auf homogene Katalysatoren der Komplexverbindungen mit einem Edelmetall als Zentralatom beschränkt.

## Literatur

- 1 W. Strohmeier und G. Csontos, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 277.
- 2 W. Strohmeier und E. Hitzel, wird publiziert.
- 3 W. Strohmeier, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C60.
- 4 W. Strohmeier und E. Hitzel, nicht publiziert.
- 5 W. Strohmeier und G. Csontos, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) C27.
- 6 W. Strohmeier und L. Weigelt, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 7 W. Strohmeier und E. Eder, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 280.
- 8 W. Strohmeier und E. Eder, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 282.
- 9 W. Strohmeier und W. Diehl, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 207.