

## PRELIMINARY COMMUNICATION

HYDRIERUNG VON 1-HEPTEN MIT  $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$  ALS FUNKTION VON X UND L

W. STROHMEIER und W. REHDER-STIRNWEISS

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 7. Juli 1969)

Ungesättigte Verbindungen können in homogener Phase unter milden Bedingungen mit dem homogenen Katalysator  $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  hydriert werden<sup>1,2</sup>. Weitere Untersuchungen zur Hydrierung mit den Katalysatoren vom Typ  $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$  (X = Halogen; L = phosphorhaltiger Ligand) zeigten, dass bei gewissen Katalysatoren eine Induktionsperiode beobachtet wird und reproduzierbare Hydrierungskurven nur nach einer "Voraktivierung" (Katalysator + ungesättigte Verbindung, gelöst in Toluol werden unter  $\text{N}_2$  5 Stunden auf  $90^\circ$  gehalten) erhalten werden<sup>2</sup>.

Im Zuge unserer Untersuchungen über die Änderung der Elektronendichte am Zentralatom homogener Katalysatoren durch geladene und ungeladene Liganden X und L und die Reaktivität dieser Katalysatoren haben wir die Hydrierungsgeschwindigkeit von 1-Hepten mit  $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$  (X = Cl, Br, J und L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ) in Toluol bei  $70^\circ$  nach Voraktivierung für die Bruttogleichung (1) untersucht. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1a und 1b graphisch dargestellt.



Die Fig. 1a zeigt, dass unter gleichen Bedingungen und über einen längeren Zeitraum (z.B. 5 Stunden) die mit  $\text{RhX}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  als Katalysator gebildete Menge Heptan für X = Cl > Br > J ist, während aus Fig. 1b folgt, dass für  $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$  die gebildete Menge Heptan für L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  >  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  >  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  ist.

Eine quantitative Auswertung dieser kinetischen Versuche war jedoch nicht möglich, da, wie weitere Untersuchungen an diesem System zeigten<sup>3</sup>, unter den Bedingungen der Hydrierung gleichzeitig eine Isomerisierung des 1-Hepten zu *cis*- und *trans*-2-Hepten stattfindet, welche ebenfalls, aber wesentlich langsamer, hydriert werden. In dem System laufen somit im Prinzip 3 Hydrierungsreaktionen und mindestens zwei Isomerisierungsreaktionen ab. Sicher hängt die Geschwindigkeitskonstante jeder dieser Reaktionen von den Liganden X und L ab, und die experimentell gemessene Bildungsgeschwindigkeit des Heptans ist die Summe dieser Effekte, die im einzelnen noch unbekannt sind. Somit kann die Hydrierungsgeschwindigkeit des 1-Heptens mit den Katalysatoren  $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$  nicht sinnvoll als Funktion der Änderungen der Elektronendichte am Rhodium durch die Liganden X und L diskutiert werden.

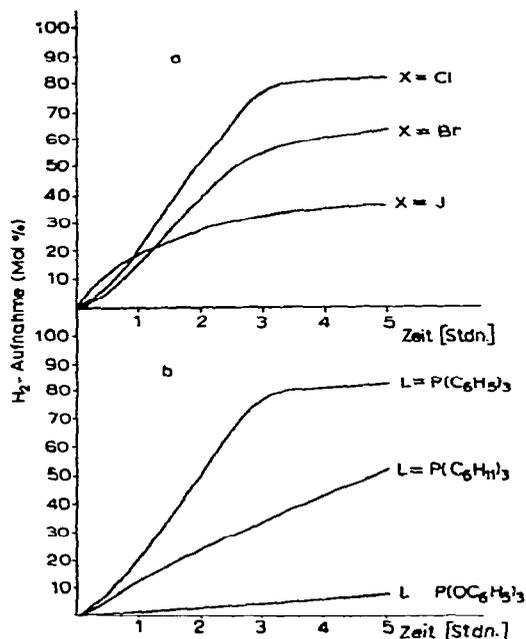


Fig. 1.  $H_2$ -Aufnahme in Mol-% (= Mol-% gebildetes Heptan) bei der Hydrierung von 1-Hepten mit  $RhX(CO)L_2$  in Toluol bei  $70^\circ$  nach Voraktivierung als Funktion der Zeit.  $[RX(CO)L_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $[\text{Hepten}] = 1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; Reaktionslösung: 50 ml. (a) als Funktion von X in  $RhX(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ ; (b) als Funktion von L in  $RhCl(CO)L_2$ .

## DANK

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

## LITERATUR

- 1 L. Vaska und J.W. Rhodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4970.
- 2 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *Z. Naturforsch.*, 24b (1969) im Erscheinen.
- 3 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.