

## Preliminary communication

### Selektivität des homogenen Hydrierungskatalysators $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ als Funktion der Liganden X und L

WALTER STROHMEIER und ROBERT FLEISCHMANN

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

(Eingegangen den 1. April 1971)

Sowohl von theoretischen Aspekten, wie auch von der praktischen Anwendung her, ist die Beantwortung der Frage, wie die Liganden X und L eines homogenen Katalysators vom Typ  $\text{MX}_m\text{L}_x$  (M = Zentralatom, X = geladener und L = ungeladener Ligand) die Selektivität der Katalyse beeinflussen. Wir haben diese Frage am Beispiel des homogenen Hydrierungskatalysators  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  gegenüber verschiedenen Substraten S unter streng vergleichbaren Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengestellt.

#### *Einfluss von X auf r*

Die Zeilen 2–4, 6–8 und 10–12 der Tabelle I zeigen, dass bei festgehaltenem Liganden L durch Variation der geladenen Liganden X die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  zwar variiert werden kann, die relative Abstufung von  $r$  gegenüber den Substraten S bleibt jedoch erhalten. Die Selektivität des Katalysators wird somit durch Variation des Liganden X im Prinzip nicht geändert.

#### *Einfluss von L auf r*

Variiert man jedoch die Liganden L, so wird die relative Abstufung von  $r$  gegenüber dem Substrat S prinzipiell geändert, wie ein Vergleich der Zeilen 1, 5 und 9 der Tabelle zeigt. Dieser Effekt ist unabhängig vom Liganden X.

Diese ersten Versuche geben den Hinweis, dass die Selektivität des Katalysators  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  für die Hydrierung nur durch Variation der ungeladenen Liganden L geändert werden kann.

#### EXPERIMENTELLES

Die Methode der Hydrierung wurde bereits mitgeteilt<sup>1</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r = -\Delta H_2 / \Delta t$ .

TABELLE 1

SELEKTIVITÄT DES KATALYSATORS  $K_a = IrX(CO)_2$  FÜR DIE HOMOGENE KATALYTISCHE HYDRIERUNG UNGESÄTTIGTER VERBINDUNGEN S ALS FUNKTION DER LIGANDEN X UND L  
 $[K_a]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \Gamma^{-1}$ ;  $[S]_0 = 0.8 \text{ Mol} \cdot \Gamma^{-1}$ ;  $r = 80^\circ$ ; Solvent: Toluol;  $r_{rel}$  bedeutet, dass jeweils  $r$  für 1-Hepten zu 100 gesetzt wurde.

Nr.	Katalysator $IrX(CO)_2$	Abnahme von $r_{rel}$ für die Substrate S	$r$ für 1-C <sub>7</sub> (mmol $\cdot$ l <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )
1	L	S = MA* r = 315	
2		X Cl > 1-C <sub>7</sub>	
3	P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	r = 183	
4		Br 100	
		I 100	
		> ACAE > MDME > PhC≡CH	6.35
			5.35
			5.35
5		S = ACAE > 1-C <sub>7</sub>	
6		r = 112	
7	P(Ph) <sub>3</sub>	r = 135	
8		I 100	
		> MA > MDME > PhC≡CH	8.92
			3.30
			1.60
9		S = 1-C <sub>7</sub>	
10		r = 100	
11	P(OPh) <sub>3</sub>	r = 100	
12		I 100	
		> ACAE > MDME > PhC≡CH > MA	9.82
			1.78
			0.18

\*MA = Maleinsäureanhydrid, ACAE = Acrylsäureäthylester, MDME = Maleinsäuredimethylester, 1-C<sub>7</sub> = 1-Hepten.

DANK

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

BIBLIOGRAPHIE

1 W. Strohmeier und T. Onoda, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 461.

*J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) C39–C41