

Katalysatoraktivität von Iridiumkomplexen bei der homogenen Hydrierung ungesättigter Verbindungen in Substanz als Funktion der Typen der Komplexe und Substrate.

Walter Strohmeier,^{*} Hannelore Steigerwald und Maria Lukács
 Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (BRD)

(Eingegangen den 26. September 1977)

Summary

Catalytic activity of iridium complexes $\text{IrClCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$, $\text{IrCl}[\text{PPh}_3]_3$, $\text{IrHCO}[\text{PPh}_3]_3$ and $\text{IrH}_3[\text{PPh}_3]_3$ in homogeneous hydrogenation of 17 typical unsaturated substrates was investigated. Experiments were carried out between 95 and 150°C, 10 and 15 bar and without solvent. Optimal catalyst activity regarding hydrogenation of C = C bonds depends on the type of the catalyst and the type of the substrate. Under proper choice of reaction conditions activities a (mmol product/mmol cat·min) of 100 to 700 could be adjusted. The C = O bond is only hydrogenated by catalyst $\text{IrH}_3[\text{PPh}_3]_3$ with moderate activity.

Zusammenfassung

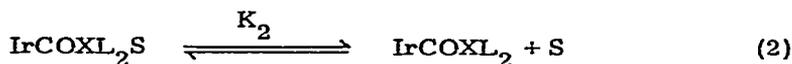
Die katalytische Aktivität der Iridiumkomplexe $\text{IrClCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$, $\text{IrCl}[\text{PPh}_3]_3$, $\text{IrHCO}[\text{PPh}_3]_3$ und $\text{IrH}_3[\text{PPh}_3]_3$ für die homogene Hydrierung von 17 typischen ungesättigten Substraten wurde untersucht. Die Experimente wurden zwischen 95° und 150°C, 10 und 15 bar ohne Solvens durchgeführt. Optimale Katalysatoraktivität bezüglich der Hydrierung der C = C Bindung hängt vom Typ des Katalysators und vom Typ des Substrates ab. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen konnten Aktivitäten a (mmol Produkt/mmol Ka·min) von 100 bis 700 eingestellt werden. Die C = O Bindung wird nur vom Katalysator $\text{IrH}_3[\text{PPh}_3]_3$ mit mäßiger Aktivität hydriert.

Einleitende Bemerkungen

Komplexverbindungen der Edelmetalle der VIII. Gruppe vom Typ MeX_nL_m sind potentielle homogene Hydrierungskatalysatoren. Eine kritische Literaturrecherche [1] und eigene Arbeiten zeigten [2, 3], daß die Katalysatoraktivität a (mMol Produkt/mMol Ka·min) vom Typ der Komplexverbindung, vom Zentralatom Me, von den geladenen und ungeladenen Liganden X und L und vom Typ des Substrates abhängt. Für die Entwicklung hochleistungsfähiger homogener Katalysatoren wäre es von grundlegendem Interesse, Zusammenhänge zwischen Katalysatoraktivität und physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators und des Substrates aufzufinden. So konnte z. B. gezeigt werden, daß für die Kinetik der Hydrierung von IrXCOL_2 nach (1) ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k_1 , der π -Acceptorstärke



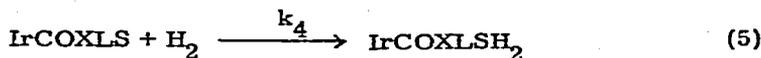
der ungeladenen Liganden L und der Elektronegativität der geladenen Liganden X besteht, und daß weiterhin die Dissoziationskonstante K_2 des Adduktes IrXCOL_3S aus Katalysator Ka und Substrat S nach (2) eine Funktion der Polarität der Bindung $\text{Ir} \leftarrow \text{X}$, der Elektronenrückgabe-Bindung in $\text{Ir} \rightarrow \text{L}$ und der π -Acceptorstärke des Substrates ist [4].



Wenn man nun der homogenen Hydrierung einen sehr einfachen Reaktionsmechanismus zugrunde legt, erhält man bereits einen komplizierten Zusammenhang (3) zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit r , den Konstanten K_1 und K_2 , der Dissoziationskonstanten K_3 für Reaktion (4) sowie

$$r = \frac{k_4 \cdot K_3 \cdot [\text{S}] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{IrXCOL}_2]_0}{K_3[\text{S}] + [\text{L}] \{K_2 + K_2[\text{H}_2]/K_1 + [\text{S}]\}} \quad (3)$$

der Geschwindigkeitskonstanten k_4 nach (5) für die Aufnahme des ge-



lösten Wasserstoffes. Nur wenn die Temperaturabhängigkeit aller Parameter in (3) als Funktion von X und L bekannt wäre, könnte abgeschätzt werden, in welcher Richtung r gezielt erhöht werden kann. Auch theoretische Überlegungen unter Einbeziehen der Ligandenfeldtheorie, der MO-Methode und von Symmetriebetrachtungen ermöglichen derzeit nicht vorherzusagen: "which metal is most effective for which catalysis situation." [6]. Allerdings zeichnen sich einige grobe Trends ab, so sind potentielle Katalysatoren für die Hydrierung von Olefinen die Komplexe des Rh, Ir und Ru, Komplexe des Co und Rh sind geeignet für die Hydroformylierung und die des Ni für die Cyclooligomerisation des Butadiens [6]. In der Praxis der homogenen Hydrierung stellt sich jedoch eine viel spezifischere Frage: Welche Doppel- oder Dreifachbindung z. B. $>C=C<$; $-C\equiv C-$; $RHC=O$; $R_2C=O$; $-C\equiv N$; $-N=N-$ kann mit welchem Katalysator bei hoher Aktivität a und bei hohen Umsatzzahlen UZ (mMol Produkt/mMol Ka) hydriert werden und wie beeinflussen weitere funktionelle Gruppen des Substrates die Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin wird von einem effektiven homogenen Katalysator gleichzeitig hohe Selektivität verlangt, da in der angewandten Katalyse bei Substraten mit mehreren Doppelbindungen meist nur die Hydrierung einer speziellen Mehrfachbindung aus präparativen Gründen erwünscht ist.

Aus eigenen Untersuchungen zum Auffinden hochaktiver homogener Hydrierungskatalysatoen ergab sich die folgende Arbeitshypothese: Wird ein Substrat in Lösung von einem vorgegebenen Katalysator mit mäßiger Geschwindigkeit hydriert, so versucht man die Reaktionsführung im reinen Substrat bei Temperaturen von 70° bis 150° C und Drucken bis zu 15 bar. Wird eine Aktivitätssteigerung beobachtet, so kann anschließend eine weitere Optimierung des Katalysators durch Variation seiner Liganden X und L erfolgen.

Aus der Tab.1 ersieht man, daß bei geeigneter Wahl der Parameter eine Steigerung der Katalysatoraktivität um den Faktor $350/0,9 = 388$ möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun untersucht, welche Katalysatoraktivität die Iridiumkomplexe $IrClCO[P(C_6H_{11})_3]_2$ (A), $IrCl[P(PPh_3)]_3$ (B), $IrHCO[PPh_3]_3$ (C) und $IrH_3[PPh_3]_3$ (D) bei der Hydrierung spezieller typischer Doppelbindungen entwickeln, und wie bei gegebenem Katalysator seine Aktivität variiert, wenn der Doppelbindung des Substrates andere

Tab.1 Mittlere Katalysatoraktivität \bar{a}_4 während der Reaktionszeit 4 Stunden bei der Hydrierung von Crotonsäureäthylester (CSAE) mit $\text{IrClCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ als Funktion der Versuchsparameter (50 ml Ansatz)

Solvens	mMole S	mMole Ka	p bar	T °C	\bar{a}_4
Toluol	50	0,05	1	80	0,9
Toluol	50	0,05	1	95	1,7
Toluol	150	0,05	1	95	3,0
Toluol	150	0,05	10	95	11
CSAE	400	0,05	10	95	31,5
CSAE	500	0,003	10	110	350

funktionelle Gruppen benachbart sind. Aus dieser Untersuchung sollte die folgende experimentelle Information erhalten werden: welcher Katalysatorstyp eignet sich optimal für die homogene Hydrierung eines speziellen Types einer ungesättigten Verbindung.

Tab.2 Mittlere Katalysatoraktivität \bar{a}_2 über die Reaktionszeit 2 Stunden bei der homogenen Hydrierung in Substanz als Funktion der Typen der Substrate, der Ir-Katalysatoren und der Temperatur. Ansatz: 200 mMol Substrat, mMole Ka siehe Text. (polym. = trotz Stabilisator tritt Polymerisation ein)

Struktureller Typ des Substrates	1	2	3	4	5	6	7	8
Verbindung	1-Hexen	Styrol	ACAE	ALLOL	2-cis-Hexen	CSAE	MDME	FDME
Katalysator	95°C			80°C			95°C	
							PH ₂ = 10 bar	
(A) $\text{IrClCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	250 ^①	530	160		0,5 ^②	175		
(B) $\text{IrCl}[\text{PPh}_3]_3$	235 ^②	120	620		0	100		
(C) $\text{IrHCO}[\text{PPh}_3]_3$	0	polym.	7		0	0		
(D) $\text{IrH}_3[\text{PPh}_3]_3$	90 ^①	55	80		0	11		
							110°C	
							PH ₂ = 10 bar	
(A) $\text{IrClCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	500 ^①	polym.		1 ^②	6 ^②	510	18 ^①	12
(B) $\text{IrCl}[\text{PPh}_3]_3$	2000 ^②	polym.		1 ^②	0,5 ^②	270	26 ^②	21
(C) $\text{IrHCO}[\text{PPh}_3]_3$	0,5 ^②	polym.		4 ^②	2,2 ^②	11	0	4
(D) $\text{IrH}_3[\text{PPh}_3]_3$	n. repr.	polym.		1 ^②	2 ^②	5	25	15
							150°C	
							PH ₂ = 15 bar	
(A) $\text{IrClCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$				755 ^②	2 ^②		74 ^②	120
(B) $\text{IrCl}[\text{PPh}_3]_3$				16 ^②			24 ^②	50
(C) $\text{IrHCO}[\text{PPh}_3]_3$				95 ^②			15 ^②	50
(D) $\text{IrH}_3[\text{PPh}_3]_3$				16 ^②	heterog.		124 ^{①②}	144 ^④

① Isomerisierung < 3% ② Isomerisierung > 3% ③ Ansatz enthält 10 mg Stabilisator ④ in 40 Minuten

Experimentelle Ergebnisse

Alle Hydrierungen wurden im reinen Substrat ohne Solvens bei $p_{H_2} = 10-15$ bar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Generell wurden 200 mMol Substrat eingesetzt. In zunächst orientierenden Versuchen betrug der Einsatz des Katalysators 0,05 mMole. Je nach der hierbei festgestellten Katalysatoraktivität wurden bei den in der Tab. 2 angegebenen Versuchen die folgende Katalysatoreinwaage für Typ A, B und C gewählt: für $\bar{a}_2 > 250$ (0,001 mMol); $\bar{a}_2 = 100$ bis 250 (0,003 mMol) $\bar{a}_2 = 50-100$ (0,01 mMol), $\bar{a}_2 = 10-50$ (0,025 mMol) und $\bar{a}_2 = 0-10$ (0,05 mMol). Für den Katalysator (D) war die Einwaage 0,06 mMol. Katalysatoraktivitäten $\bar{a}_2 < 0,5$ sind in der Tab. 2 mit 0 ausgewiesen.

Aus den Ergebnissen der Tab. 2 erhält man die folgenden Informationen:

1) Ein Olefin mit endständiger Doppelbindung wird bei 95°C bzw. 110°C und 10 bar H_2 -Druck mit den Katalysatoren (A) und (B) sehr schnell hydriert, wobei dem Katalysator (A) wegen der geringen Isomerisierung der Vorzug zu geben ist.

2) Styrol wird mit Katalysator (A) bei 95°C ebenfalls extrem schnell hydriert.

9	10	11	12	13	14	15	16	17
MAA	CAH	BEOL	BEDIOL	ACN	BAH	BEAH	MÄRON	CYH
	32 ^②							
	110 ^⑤ 2,5 10 19	6 ^② 1,3 ^⑤ 0	6 ^⑤ 0 1 0	0 3,5 0,8 3,5	0 0 0 0,5	0 0 0 0,5	0 0 0 2	58 185 0 20
410		7,3 ^②	8 ^⑥ 13 ^⑥ 12 ^⑥ 16 ^⑥	1 25 3,5 120 ^④	3 9 0,5 6	2,6 0 6 5	0,5 2 0 5,6	

⑤ selektiv bezüglich $>C=C<$ ⑥ Nebenprodukte

- 3) Ist der endständigen Doppelbindung eine Carboxylestergruppe benachbart, wie z. B. im Acrylsäureäthylester (ACAE), so wird bereits bei 80°C und 10 bar (bei 95°C tritt Polymerisation ein trotz Stabilisator) die $\text{C} = \text{C}$ Doppelbindung vom Katalysator (B) am effektivsten hydriert.
- 4) Einführung einer OH-Gruppe z. B. im Allylalkohol (ALLOL) setzt die Hydriergeschwindigkeit für die endständige Doppelbindung bei 110° im Vergleich zu 1-Hexen extrem herab. Durch Erhöhung der Temperatur auf 150°C und des Druckes auf 15 bar, erhält man jedoch wieder hohe Katalysatorleistungen, wobei Katalysator (A) eine extrem hohe Aktivität entwickelt. Bei allen Versuchen der Spalte 4 wurde Isomerisierung von Allylalkohol zu Propanal beobachtet (je nach Umsatz 6-25 Mol%).
- 5) Olefine mit innerständiger Doppelbindung wie z. B. im 2-cis Hexen werden bei 110°C von allen 4 Katalysatoren im Vergleich zu 1-Hexen nur sehr langsam hydriert. Katalysator (A) liegt mit $\bar{a}_2 = 6$ noch am günstigsten, wobei allerdings in 2 Stunden bereits 20% Isomerisierung zu 2-tr und 3-tr Hexen beobachtet wurde. Die Hydrierung von 2-tr-Hexen mit Katalysator (A) erfolgt bei 110° mit $\bar{a}_2 = 0,1$ noch wesentlich langsamer als die von 2-cis Hexen. Bei Erhöhung der Temperatur auf 150°C fällt die Hydriergeschwindigkeit von 2-cis Hexen mit Katalysator (A) ab, da nun die Isomerisierung zu 2-tr und 3-tr Hexen der Hydrierung den Rang ablauft.
- 6) Asymmetrische Polarisierung der innerständigen Doppelbindung durch eine Carboxylestergruppe wie z. B. im Crotonsäureäthylester (CSAE) aktiviert die $\text{C} = \text{C}$ Doppelbindung so stark, daß \bar{a}_2 Werte erhalten werden, welche in der Größenordnung von 1-Hexen liegen.
- 7) Symmetrische Polarisierung der Doppelbindung wie z. B. im Maleinsäuredimethylester (MDME) oder Fumarsäuredimethylester (FDME) erniedrigt bei 110°C die Hydriergeschwindigkeit gegenüber dem CSAE um etwa eine Größenordnung. (Spalte 7 und 8 sowie Spalte 6 der Tab. 2). Durch Erhöhung von Druck und Temperatur auf 15 bar bzw. 150°C erreicht man jedoch wieder sehr gute Hydriergeschwindigkeiten wobei der Katalysator (D) bevorzugt einzusetzen ist, da er MDME und FDME etwa gleich schnell hydriert, so daß die Isomerisierung keine Rolle spielt.
- 8) Geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (MAA) wird von allen 4 Katalysatoren bei 150° sehr schnell hydriert.
- 9) Asymmetrische Polarisierung der innerständigen Doppelbindung durch die Aldehydgruppe wie z. B. im Crotonaldehyd (CAH) erhöht ihre Aktivität gegenüber 2-Hexen wesentlich. Effektivster Katalysator ist (A), welcher

selektiv nur die C=C Doppelbindung hydriert, während (B), (C) und (D) auch die C=O Gruppe hydrieren. Da andererseits die isolierte C=O Gruppe im Butyraldehyd (BAH) bei 110°C von den Katalysatoren (B) und (C) nicht und von (D) nur äußerst träge (Spalte 14) hydriert wird, folgt aus der nicht selektiven Hydrierung von CAH mit den Katalysatoren (B), (C) und (D), daß die C=O Gruppe durch Konjugation mit der C=C Doppelbindung aktiviert wird. So enthielt der Ansatz von CAH mit Katalysator (D) nach 7 Stunden Reaktionszeit 62% Butyraldehyd, 37% Butanol und 1% Buten-2-ol-1, während unter den gleichen Bedingungen die Hydrierung des Butyraldehydes nur 3% Butanol ergab.

10) Die innerständige Doppelbindung wird durch eine OH-Gruppe wie z. B. im Buten-2-ol-1 (BEOL) nicht aktiviert. Für die Katalysatoren (A) und (B) liegt die Aktivität bei 110°C bezüglich der Hydrierung von BEOL etwa in der gleichen Größenordnung wie für 2-cis Hexen. Beide Katalysatoren isomerisieren unter Hydrierbedingungen Butenol zu Butanal. Aus diesem Grund wurde für Katalysator (A) keine wesentliche Aktivitätszunahme bei 150°C gefunden, da bei dieser Temperatur die Isomerisierung des BEOL schneller abläuft als seine Hydrierung.

11) Auch die symmetrische Polarisierung der Doppelbindung durch zwei OH-Gruppen wie z. B. im Buten-2-diol 1-4 (BEDIOL) aktiviert diese nicht. Mit Katalysator (A) wird wieder nur die Aktivität analog zu 2-cis Hexen erhalten. Die Hydrierung ist durch Nebenreaktionen überlagert. Druck- und Temperaturerhöhung auf 15 bar bzw. 150°C ergibt zwar höhere Hydrierungsgeschwindigkeiten für alle 4 Katalysatoren, aber auch wesentlich schnellere Bildung von Nebenprodukten, deren Anteil nach 4 Stunden Reaktionszeit bis zu 50% beträgt.

12) Die endständige Doppelbindung wird durch die Nitrilgruppe im Acrylnitril (ACN) deaktiviert. Bei 110°C entwickeln die Katalysatoren (B), (C) und (D) nur geringe Aktivität. Bei 150°C und 15 bar wird ACN jedoch mit Katalysator (B) bei $\bar{a}_2 = 25$ zügig und mit (D) bei $\bar{a}_{0,6} = 120$ sehr schnell mit 100% Umsatz hydriert.

13) Die homogene Hydrierung der C=O Doppelbindung in Aldehyden und Ketonen wäre wesentlich interessanter als die der C=C Doppelbindung, da Aldehyde und Ketone durch die Hydroformylierung großtechnisch leicht zugänglich sind. Die Ergebnisse der Spalten 14-16 zeigen, daß bei 110°C nur Katalysator (D) eine minimale Hydrierungsaktivität gegenüber den Substraten Butyraldehyd (BAH), Benzaldehyd (BEAH) und Methyläthyl-

keton (MÄKON) entfaltet. Bei 150°C und 15 bar kann die C=O Gruppe dieser Substrate jedoch mit der mäßigen Aktivität $\bar{a}_2 \sim 5-6$ durchhydriert werden. Von Bedeutung ist dieses Ergebnis nur in Bezug auf das Methyläthylketon, da für die präparative homogene katalytische Hydrierung der C=O Gruppe eines Ketons bisher kein geeigneter Katalysator bekannt ist, (mögliche Hydrierungen der C=O Gruppe von Ketonen siehe [7]), während Aldehyde in Substanz mit $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ bei hoher Katalysatorleistung hydriert werden [8].

14) Die Hydrierung von Cycloolefinen wurde am Beispiel des Cyclohexens (CYH) getestet, das bei 110°C wie Spalte 17 zeigt, am effektivsten mit Katalysator (B) hydriert wird.

Temperaturerhöhung und Aktivitätssteigerung

Wenn keine Nebenreaktionen auftreten ergibt Erhöhung der Reaktionstemperatur, wie zu erwarten, eine wesentliche Steigerung der Katalysatoraktivität. Die graduelle Steigerung der Katalysatoraktivität mit Temperaturerhöhung bei gleichem Substrat kann jedoch stark vom Typ des Katalysators abhängen. So ist z. B. bei der Hydrierung des FDME bei 110°C Katalysator (B) am aktivsten, während bei 150°C Katalysator (A) die höchste Aktivität entfaltet (Spalte 8). Weiter sollte man aus der Hydrierung des ACN (Spalte 13) bei 110°C erwarten, daß bei 150°C Katalysator (B) und (C) etwa die gleiche Aktivitätssteigerung erfahren, de facto ist aber der Katalysator (D) bei dieser Temperatur der wesentlich aktivere. Diese Befunden zeigen deutlich, daß auch die relative Steigerung der Aktivität verschiedener Katalysatoren bei Temperaturerhöhung nicht abgeschätzt werden kann. Dieser Effekt erklärt sich zwanglos aus der kinetischen Gl. (3). Nach ihr läßt sich die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit r mit der Temperatur nur voraus berechnen, wenn die Temperaturabhängigkeit der Konstanten K_1 , K_2 , K_3 und k_4 bekannt ist. Deren explicite Bestimmung als Funktion der Liganden X und L sowie des jeweiligen Substrates erfordert jedoch im Vergleich zur experimentellen Bestimmung von r einen so enormen apparativen und zeitlichen Aufwand, daß aus ökonomischen Gründen die direkte und unkomplizierte Messung von r und somit der Katalysatoraktivität a nach Gl. (6) für die nähere Zukunft das Mittel der Wahl bleiben wird.

$$a = r / [Ka] \quad (6)$$

Verhältnis Katalysator zu Substrat und Katalysatoraktivität

Wird für einen aktiven Katalysator das Verhältnis Katalysator zu Substrat (Ka:S) klein gewählt, so ist die H_2 -Aufnahme diffusionskontrolliert. Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten apparativen Anordnung trat dieser Effekt ein, wenn die H_2 -Aufnahme größer 50 ml/minute war. Wurde bei einem Ka:S gearbeitet, bei dem $\Delta H_2 < 50$ ml/min war, änderte sich die Katalysatoraktivität nur wenig ($\pm 20\%$) bei Variation von Ka:S. Bei extrem hohen Ka:S wie z. B. 1:100.000 oder noch größer kann die Katalysatoraktivität \bar{a}_2 beträchtlich absinken, Dieser Effekt hängt vom Typ des Katalysators und des jeweiligen Substrates ab. Eine mögliche Erklärung wären geringste Verunreinigungen des Substrates, welches mit dem Katalysator reagieren und bei Ka:S $\geq 1:100.000$ gravierend ins Gewicht fallen können. Die verwendeten Substrate wurden absichtlich keiner Reinigung unterzogen, da ja die Katalysatorleistung bezüglich handelsüblicher Substrate festgestellt werden sollte.

Effektive homogene Hydrierungskatalysatoren für spezielle Substrate

In der Tab. 3 sind effektive homogene Hydrierungskatalysatoren für strukturell typische Substrate mit Angabe der Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Versuch Nr. 1 und 2 zeigen am Beispiel des 1-Hexens, daß man bei $110^\circ C$ mit nur 0,0015 mMol Katalysator in 4 Stunden 94% Umsatz bei 5% Isomerisierung erhält, während bei $95^\circ C$ mit 0,003 mMol Katalysator in 4 Stunden 86% Umsatz ohne Isomerisierung erhalten werden. Welche Reaktionsbedingungen man nun für einen präparativen Ansatz wählt, hängt von der speziellen Zielsetzung ab, wie z. B. hoher Umsatz bei kurzer Reaktionszeit und sehr kleiner Katalysatoreinwaage aber 5% Nebenprodukt (Nr.2) oder hoher Umsatz Stabilisator durchgeführt werden kann (sonst Polymerisation). Mit 0,06 mMol Katalysator (D) wurden 200 mMol ACN in 0,5 Stunden 100%ig zur Propionitril umgesetzt, was einer mittleren Katalysatoraktivität von $\bar{a}_{0,5} = 111$ entspricht (diffusionskontrolliert, da 160 ml H_2 Aufnahme pro Minute), während mit 0,03 mMol Katalysator 100% Umsatz in 1,5 Stunden erreicht wurden bei $\bar{a}_{1,5} = 37$. (Nr.11). In diesem Falle nimmt die Katalysatoraktivität ab, da, wie separate Versuche zeigten, der Stabilisator den Katalysator desaktiviert und somit seine Aktivität vom Verhältnis Ka: Stabilisator abhängt.

Tab. 3 Mittlere Aktivität \bar{a}_2 über 2 Stunden von effektiven homogenen Hydrierungskatalysatoren für strukturell typische Substrate mit Angabe der Reaktionsbedingungen. Ansatz : 200 mMole Substrat; t = Reaktionszeit in Stunden. (A) = $\text{IrClCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$; (B) = $\text{IrCl}[\text{PPh}_3]_3$; (D) = $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$.

Nr.	Substrat	Katal.	mMol Ka	Temp. °C	P_{H_2}	\bar{a}_2	t	Umsatz in t (h)	Bemerk.
1	1-Hexen	(A)	0,003	95	10	250	7	93%	1% Isom.
2	1-Hexen	(A)	0,0015	110	10	500	4	94%	5% Isom.
3	Styrol	(A)	0,003	95	10	530	3,5	100%	10 mg Stab.
4	CSAE	(A)	0,003	110	10	510	7	97%	
5	CAH	(A)	0,003	110	10	110	6	20%	selektiv
6	Cyclohexen	(B)	0,003	110	10	185	13	90%	
7	MDME	(D)	0,06	150	15	124	3	95%	2% Isom.
8	FDME	(D)	0,06	150	15		1,5	100%	
9	MAA	(D)	0,0015	150	15	710	6	98%	
10	ACN	(D)	0,06	150	15		0,5	100%	10 mg Stab.
11	ACN	(D)	0,03	150	15		1,5	100%	10 mg Stab.
12	MÄKON	(D)	0,06	170	15	10	24	95%	

bei doppelter Katalysatoreinwaage, tieferer Reaktionstemperatur und somit längerer Reaktionszeit aber nur 1% Nebenprodukt (Nr. 1). Ein weiteres Beispiel zur Frage geeigneter Reaktionsbedingungen gibt die homogene Hydrierung von Acrylnitril, welche nur bei Zugabe von 10 mg

Die Ergebnisse der Tab. 3 zeigen, daß bei geeigneter Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen für ein vorgegebenes Substrat ein sehr aktiver homogener Katalysator für die Hydrierung der C=C Doppelbindung im reinen Substrat aufgefunden werden kann.

Versuchsteil

Die Versuchsanordnung wurde bereits mitgeteilt [9]. Die Katalysatoren wurden nach bekannten Methoden hergestellt [10, 11, 12]. Die Substrate waren handelsübliche Präparate, sie wurden vor dem Einsatz je nach Siedepunkt bei normalem oder reduziertem Druck destilliert. Die Herstellung der Ansätze variierte je nach dem Typ des Katalysators. Kata-

lysator (A): Zu dem im Druckgefäß eingewogenen Katalysator wurde das Substrat gegeben, 3 Minuten an der Luft gerührt, evakuiert und H_2 aufgegeben (3 mal), Temperatur und H_2 -Druck eingestellt und die Hydrierung durch Rühren gestartet. Katalysator (D): das Reaktionsgefäß, in dem sich bereits der Katalysator befand, wurde evakuiert, N_2 aufgegeben und unter N_2 die nicht entgasten Substrate dazugegeben, evakuiert und H_2 aufgegeben (3 mal), dann analog wie vorstehend. Katalysator (B) und (C) (streng anaerob): Analog wie bei Katalysator (D) aber die zugegebenen Substrate waren vorher entgast und mit N_2 -Gas gesättigt worden. Gemessen wurde die H_2 -Aufnahme als Funktion der Zeit. Die Produkte wurden mit G. L. C. (Varian 2800 und 1520 mit Kapillarsäule) durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Stabilisator war: Hydrochinonmonomethyläther.

Dank

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

Literatur

- 1 B. R. James, "Homogeneous Hydrogenation", Verlag John Wiley & Sons, London 1973, dort zahlreiche Literaturhinweise.
- 2 W. Strohmeier und L. Weigelt, J. Organomet. Chem. 129 (1977) C 47
- 3 W. Strohmeier und M. Lukács, J. Organomet. Chem. 133 (1977) C 47
- 4 W. Strohmeier, "Fortschritte der Chemischen Forschung" 25 (1972) 71 Springer Verlag, Berlin
- 5 W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforschg. 24b (1969) 1493
- 6 G. Henrici-Olive und S. Olive, "Coordination and Catalysis" Verlag Chemie, Weinheim 1977
- 7 R. R. Schrock und J. A. Osborn, Chem. Comm. (1970) 567. I. Wender, H. Greenfield und M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 2656; C. Bressau und R. Groggi, Chem. Ind. Milano 50 (1968) 1194; L. Markó B. Heil und Vastag, Adv. Chem. Ser. 132 (1974) 27; B. Heil, S. Tóros, S. Vastag und L. Markó, J. Organomet. Chem. 94 (1975) C 47
- 8 W. Strohmeier und L. Weigelt, J. Organomet. Chem. im Druck
- 9 W. Strohmeier und A. Kaiser, J. Organomet. Chem. 114 (1976) 273
- 10 W. Strohmeier und L. Weigelt, J. Organomet. Chem. 125 (1977) C 40
- 11 M. A. Bennet und D. L. Milner, J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 6983
- 12 J. J. Levison und S. D. Robinson, J. Chem. Soc. A (1970) 2947