

7a weiterreagieren kann^[10]. Die Bildung des Diradikals kann mit der Retro-Diels-Alder-Reaktion nur konkurrieren, wenn R wie in 12a ein radikalstabilisierender Substituent ist.

Eingegangen am 11. Mai,
in veränderter Fassung am 8. Juli 1982 [Z 41]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1499–1507

- [1] K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 88 (1976) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 104. Eine Arbeitsvorschrift findet man in L.-F. Tietze, Th. Eicher: *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart 1981, S. 268.
- [7] Die Aktivierungsbarriere der Umlagerung 4→7 könnte sehr gering sein. Die disrotatorische electrocyclische Ringöffnung 4→7 ist ähnlich wie die von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien → 1,3,5,7-Cyclooctatetraen. Orbital-symmetrie-erlaubt (E. Vogel, H. Kiefer, W. R. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 442).
- [8] Nach Grenzorbital-Betrachtungen ist 6b das regiochemisch bevorzugte Addukt einer konzentrierten Diels-Alder-Reaktion von 1 und 2b. K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4092; E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung. Tabellen berechneter und experimenteller Größen*, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 143. Übersicht: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [9] Übersicht: W. J. le Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.* 92 (1980) 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 841.
- [10] Für die photochemisch induzierte Umlagerung 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien → Heptafulven wurde ein ähnlicher Mechanismus formuliert: H. Prinzbach, H.-J. Herr, W. Regel, *Angew. Chem.* 84 (1972) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 131.

Mechanistische Aspekte der Carbonylierung von Nitrobenzol mit Rhodiumkatalysatoren

Von B. Elleuch, Y. Ben Taarit, J. M. Basset* und J. Kervennal

Nitro- oder Dinitroarene lassen sich in flüssiger Phase bei 120–190 °C in Gegenwart von Rhodiumchloriden oder -oxiden unter CO-Druck carbonylieren^[1]; die gleichen Katalysatoren und auch der Rh⁰-Cluster Rh₆(CO)₁₆ reduzieren Nitroarene mit CO/H₂O zu den entsprechenden Aminen^[2]. Wir berichten hier über die Carbonylierung von Nitrobenzol 1 in Gegenwart von Rh-Metall auf Al₂O₃, bei der Phenylisocyanat 7 entsteht. In Anlehnung an die Koordinationschemie von Clustern^[3] und anhand von IR-Studien postulieren wir einen Mechanismus, nach dem bei der Reaktion Rhodium in drei Oxidationsstufen und ein Nitrhenrhodium-Oberflächenkomplex als Zwischenstufen auftreten.

Setzt man bei 240 °C und einem CO-Druck von 200 bar 10 g Nitrobenzol in 100 mL o-Dichlorbenzol in Gegenwart von 461 mg Rh⁰/Al₂O₃-Katalysator^[4] und 1 g Pyridin um, so sind nach 405 min (1 h Initiationszeit) bei 100% Umsatz 71% Phenylisocyanat entstanden. Von den Nebenprodukten wurde nur Azobenzol (0.25%) identifiziert.

Wird sorgfältig getrocknetes Nitrobenzol 1 (1 Torr) bei Raumtemperatur auf dem Katalysator adsorbiert, so zeigt das IR-Spektrum (Fig. 1) Banden bei 1350 (s) und 1520 (s) cm⁻¹, die den asymmetrischen und symmetrischen ν(NO)-Schwingungen des physisorbierten 1 zuzuordnen sind; daneben tritt ein Multiplett schwacher Intensität (1585, 1605, 1620, 1640 cm⁻¹) für die ν(CC)-Schwingungen des Phenyl-

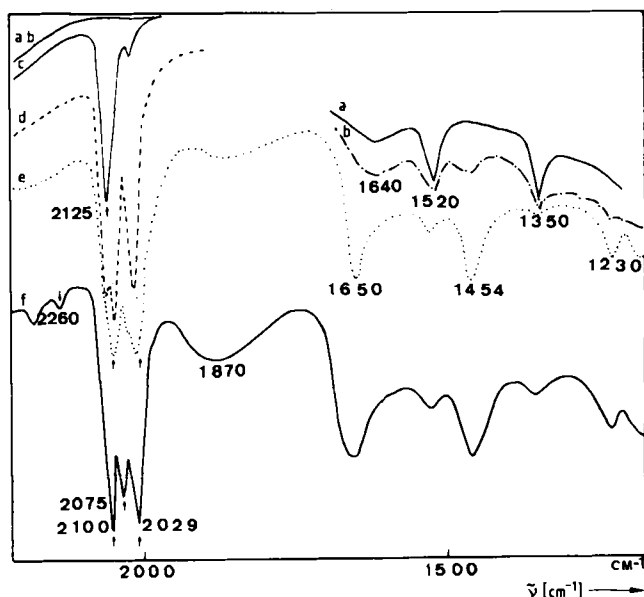
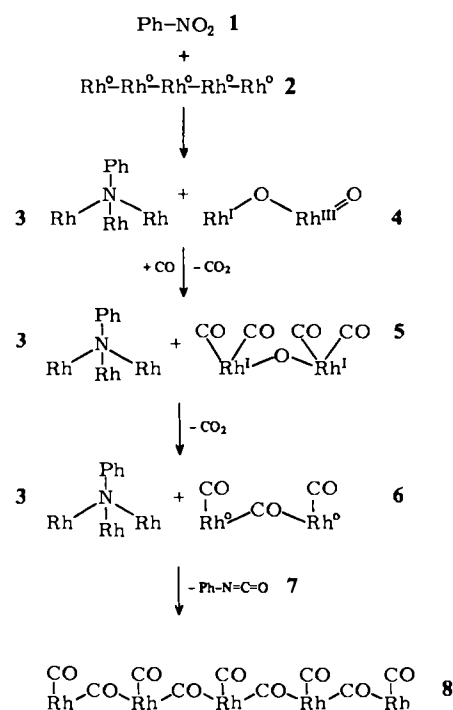


Fig. 1. IR-Spektren von Rh/Al₂O₃ a) nach Adsorption von PhNO₂ 1 (1 Torr, 25 °C), b) nach Erwärmen auf 100 °C, c) nach CO-Adsorption (5 Torr) bei 25 °C, d) nach Erwärmen auf 50 °C, e) auf 100 °C und f) auf 120 °C.

rings auf. Beim Erwärmen auf 50 °C und darüber sinkt die Intensität der ν(NO)-Banden stark. Nachfolgende Adsorption von CO (20 Torr) ruft Banden bei 2125, 2100 und 2029 cm⁻¹ hervor, die (CO)Rh^{III}-[5] (Bande bei 2125 cm⁻¹) und (CO)₂Rh^I-Spezies zuzuordnen sind. Das gleichzeitige Auftreten von Banden bei 1650, 1454 und 1230 cm⁻¹ deutet auf die Bildung von CO₂/Carbonaten hin.

Bei Temperaturerhöhung auf ca. 120 °C erscheint eine schwache Bande bei 2262 cm⁻¹, die charakteristisch für adsorbiertes Phenylisocyanat ist; die Intensität der Banden bei 2100 und 2029 cm⁻¹ (Rh^I-Spezies) nimmt zu, und bei 2059 sowie 1860 cm⁻¹ treten Banden auf, die von CO herühren, das an metallisches Rhodium koordiniert ist^[5]. Bei 170 °C sind die ν(CO)-Banden der (CO)Rh^{III}- und



Schema 1.

[*] Dr. J. M. Basset, B. Elleuch, Y. Ben Taarit
Institut de recherches sur la catalyse
2, avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cédex (Frankreich)
Dr. J. Kervennal
Société Chimique Péchiney Ugine Kuhlmann
Centre de recherches de Pierre Benite
F-69310 Pierre Bénite (Frankreich)

(CO)₂Rh^I-Spezies verschwunden; es ist nur noch an Rh⁰ koordiniertes CO sowie gasförmiges CO₂ nachzuweisen.

Ein ähnliches Verhalten wird beobachtet, wenn zuerst CO am Katalysator adsorbiert wird: Zunächst auftretende Banden bei 2075 (s) und 1870 (br) cm⁻¹ werden durch anschließende Adsorption von PhNO₂ (1 Torr) bei Raumtemperatur abgeschwächt; statt dessen taucht das Dublett der (CO)₂Rh^I-Spezies auf. Wird CO (380 Torr) bei 100 °C zugeführt, so wird gleichzeitig Rh⁰, koordiniert mit CO (Banden bei 2075 und 1870 cm⁻¹), und Phenylisocyanat (2260 cm⁻¹) gebildet.

Die Ergebnisse lassen sich anhand des in Schema 1 formulierten Redoxmechanismus erklären. Nitrobenzol 1 oxidiert primär Rh⁰ 2 zu Rh^{III}/Rh^I-Spezies 4, die als Oberflächenkomplexe vorliegen; dabei entsteht auch ein Phenylnitrenkomplex 3, der eine ähnliche Struktur wie analoge Fe- und Ru-Cluster hat^[3]. Der Rh^I/Rh^{III}-Komplex 4 wird von CO unter Bildung von CO₂ bei 25 °C zur (CO)₂Rh^I-Spezies 5 reduziert. Phenylisocyanat 7 entsteht,

wenn 5 zu Rh⁰-Oberflächenkomplexen 8 reduziert wird; diese begünstigen die CO-Einschiebung in die RhN-Bindungen. Dieser Schritt ist wahrscheinlich für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend; bei niedrigem CO-Druck – also unter nicht-katalytischen Bedingungen – findet diese Reaktion nicht statt.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 176]

- [1] US-Pat. 4070391 (24. Jan. 78); W. B. Hardy, R. P. Bennett, *Tetrahedron Lett.* 1967, 961.
- [2] A. F. Iqbal, *CHEMTEC* 1977, 566.
- [3] F. L'Epattenier, P. Matthys, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 342; S. Aime, G. Gervasio, L. Milone, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 534; M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6763.
- [4] Hergestellt durch Imprägnierung von γ-Al₂O₃ (300 m²/g) mit RhCl₃·nH₂O, Trocknen bei 100 °C und Reduktion bei 500 °C im Wasserstoffstrom. Die Größe der Rh⁰-Partikel schwankt zwischen 15 und 20 Å; der Rh-Gehalt des Katalysators beträgt ca. 10%.
- [5] A. K. Smith, F. Hugues, A. Théollier, J. M. Basset, R. Ugo, G. M. Zanderighi, J. L. Bilhou, W. F. Graydon, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3104.

NEUE BÜCHER

Kinetics and Mechanism. A Study of Homogeneous Chemical Reactions. Von J. W. Moore and R. G. Pearson. 3. Aufl. Wiley-Interscience, Chichester 1981. XV, 455 S., geb. £ 23.70.

Für die Generation von Chemikern, die in den fünfziger und sechziger Jahren erstmals mit der Kinetik in Berührung kam, war der „Frost-Pearson“ ein Begriff als einführendes Standardwerk und Übersicht auf dem Gebiet der homogenen Reaktionskinetik^[*]. Wenn nun nach 20 Jahren, mit J. W. Moore und R. G. Pearson als Autoren, eine Neuauflage von „Kinetics and Mechanism“ erscheint, dann sind die Erwartungen hoch – angesichts des alten Renommées und der inzwischen vergrößerten Konkurrenz durch andere Monographien auf dem gleichen Gebiet. Doch die Erwartungen werden erfüllt. Durch die vollständige Überarbeitung des Buches (etwa 4/5 wurde neu geschrieben) ist es gelungen, die Entwicklung der letzten zwanzig Jahre so angemessen einzubeziehen, daß wieder eine souveräne Übersicht über den aktuellen Stand der Kinetik, ihre Konzepte, Methoden und Anwendungen bei der Aufklärung von Reaktionsabläufen entstanden ist.

Die Gliederung des Stoffes ist gegenüber der zweiten Auflage im wesentlichen unverändert geblieben. Die Zahl ausführlicher Beispiele für aufgeklärte Reaktionsmechanismen wurde drastisch reduziert, um so bei Einsparung der früheren beiden Abschlußkapitel Raum für die Behandlung neuerer theoretischer und experimenteller Entwicklungen zu gewinnen. Zu Beginn werden die empirischen Grundlagen für die Behandlung von Geschwindigkeitskonstanten besprochen, gefolgt von einem Kapitel über experimentelle Methoden und die Analyse kinetischer Meßdaten, wobei – wie im späteren Kapitel über komplexe Systeme – auch knapp auf die sinnvolle Anwendung von Computern bei Datenanalyse, numerischer Integration und Simulation mit Modellen eingegangen wird. Unter dem gemeinsamen Begriff „Elementarprozesse“ behandeln die Kapitel „Stöße zwischen Molekülen“ und

„Potentialflächen und die Theorie des Übergangszustandes“ die heutigen theoretischen Konzepte und Grundlagen für die Analyse und Berechnung homogener Reaktionen. Einige wichtige und aktuelle Aspekte wie die Druckabhängigkeit unimolekularer Prozesse oder Probleme der Energieübertragung zwischen und innerhalb von Molekülen diskutiert das folgende Kapitel, das aber vor allem experimentellen Beispielen gewidmet ist, unter dem Gesichtspunkt der Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment. Es schließt sich die Behandlung von Neutral- und Ionenreaktionen in Lösungen an. Formale und experimentelle Aspekte zusammengesetzter Reaktionsabläufe sind Gegenstand des anschließenden Kapitels „Komplexe Reaktionen“. Ein längeres Kapitel ist der Diskussion der homogenen Katalyse gewidmet; abschließend werden Kettenreaktionen und – nur sehr kurz – die Photochemie behandelt.

Der Text ist sehr klar und verständlich geschrieben und mit etwa 800 Referenzen (bis 1980!) auch sorgfältig im Hinblick auf eine weiterführende Beschäftigung aufbereitet. In allen Teilen ist das Konzept spürbar, Grundlagen und zentrale Ergebnisse ohne Umschweife so zu vermitteln, daß der Leser eine sichere Basis für direkte, selbständige Anwendungen erhält. Dazu gehören etwa solide Diskussionen von Voraussetzungen (z. B. der Theorie des Übergangszustandes oder des Konzepts des stationären Zustands), aber auch die benutzerfreundlichen, ausführlichen Notationen von Gleichungen und deren Herleitungen. Die hohe Ausgewogenheit zwischen theoretischer Erörterung und anwendungsorientierter Aufbereitung läßt dieses Werk ganz besonders für die Bedürfnisse des Experimentalwissenschaftlers – auch des nur potentiellen – geeignet erscheinen. Natürlich kann man auch in diesem Buch diese oder jene Einzelheit kritisieren, aber solche Einwände verblasen angesichts des vorzüglichen Gesamteindrucks.

Zusammenfassend kann diese Neuauflage von „Kinetics and Mechanism“ dem fortgeschrittenen Studenten ebenso wie dem praktizierenden Naturwissenschaftler, der

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 73 (1961) 719.