

$C_3H_5Li)_2 \cdot (LiBr)_2] \cdot 4Et_2O^{[8b]}$. In beiden Komplexen besetzen die Anionen die Ecken des Kubus, und alle Et_2O -Liganden sind terminal gebunden (vgl. dagegen das Verhalten von HMPA in **2**). Diese Komplexe entstanden, als man Li-Metall im Überschuß mit Phenyl- bzw. Cyclopropylbromid umsetzte (Ausbeute nicht angegeben bzw. ca. 30%). Vermutlich ist das Hauptprodukt in beiden Fällen die komplexierte „reine“ Organolithiumverbindung $(PhLi \cdot OEt_2)_4^{[8a]}$ bzw. $(cyclo-C_3H_5Li \cdot OEt_2)_4$. Tatsächlich kam der Hauptanstoß zu diesen Arbeiten daher, daß kommerzielle Organolithiumlösungen (z. B. MeLi, PhLi), die aus Li + RHal (2:1) synthetisiert wurden, in den Chemikalienkatalogen oft als lithiumhalogenidhaltig geführt werden. Die Ergebnisse implizieren, daß in solchen Lösungen definierte gemischtanionische Aggregate vorhanden sind, die eine andere (häufig eine höhere) Reaktivität als das „reine“ Reagens aufweisen. Die Synthese dieser $RLi \cdot LiBr$ -Spezies hebt sich von der hier beschriebenen *gezielten Synthese* deutlich ab, bei der das gemischt-anionische Aggregat das einzige Produkt ist, wie durch die Synthese von **2** gezeigt werden konnte.

Gegenwärtig untersuchen wir die Tragweite dieser Synthesemethode und die Eigenschaften von **1** und **2**. Anhand von Komplex **1** können wahrscheinliche thermodynamische Regeln für die Synthese feuchtigkeitsstabiler metallierter organischer Verbindungen aufgestellt werden. Die Synthesestrategie, die zu **2** führte, verspricht einen besonders großen Anwendungsbereich, da in Gleichung (c) R in RH, X in NH_4X , das Metall M und der Donor L sowie das Verhältnis von R^+ zu X^- (3:1 $PhO^+ : NCS^-$ in **2**) variiert werden können. Von größter Bedeutung ist hierbei, daß das Metall-Aggregat kein Tetramer sein muß. Auch wenn man sich auf Lithium als Metall beschränkt, kennt man $(RLi)_n$ -Aggregate^[2] mit $n = 2$ und 3 (Ringe), 4 (Ringe und Kuben), 5 (trigonale Bipyramiden), 6 (Pseudo-Oktaeder), 8 (gestapelte Dimerenringe) und höher.

Experimentelles

1: 6.3 mL *n*-Butyllithium (10 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) wurden bei 20°C zu einer Lösung von 0.94 g (10 mmol) Phenol und 1.79 g (10 mmol) HMPA in 10 mL Toluol gegeben. Dabei setzte eine heftige exotherme Reaktion ein, und man erhielt eine farblose Lösung. Bei zweitägigem Kühlen der Lösung auf 0°C kristallisierte **1** in Form farbloser kubischer Kristalle [Ausbeute 0.91 g (33%); durch weiteres Kühlen erhält man eine zweite Kristallfraktion von **1**; keine weiteren Produkte]; $F_p > 260^\circ C$ (Zers.); korrekte C,H,Li,N,P-Analyse; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25°C): $\delta = 7.33$ (m, 4H, *o*- und *m*-H von PhO^+), 6.79 (tt, 1H, *p*-H von PhO^+), 2.35 (d, $J = 9.3$ Hz, 18H, HMPA)]. Die kryoskopischen Molmassenbestimmungen an **1** wurden wie früher beschrieben [9] durchgeführt.

2: 6.3 mL *n*-Butyllithium (10 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) wurden bei 20°C unter Rühren zu 0.19 g (2.5 mmol) NH_4NCS , suspendiert in einer Lösung von 0.71 g (7.5 mmol) Phenol und 1.79 g (10 mmol) HMPA in 10 mL Toluol, gegeben. Dabei setzte eine heftige exotherme Reaktion unter Gasentwicklung ein, bei der das feste NH_4NCS vollständig in Lösung ging. Durch Abkühlen der resultierenden Lösung auf Raumtemperatur erhielt man **2** in Form farbloser, kubischer Kristalle [Ausbeute 1.51 g (60%); durch weiteres Kühlen erhält man eine zweite Kristallfraktion von **2**; keine weiteren Produkte]; $F_p = 240^\circ C$ (Zers.); korrekte C,H,N,P-Analyse; IR (Nujol): $\tilde{\nu}(CN)$ von $NCS^- = 2072$ (vs), 2031 (m) cm^{-1} ; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 20°C) $\delta = 7.29$ (m, 15H, 3 PhO^+), 2.38 (d, $J = 9.1$ Hz, 72H, 4HMPA)].

Eingegangen am 28. Februar 1991 [Z 4462/4463]

CAS-Registry-Nummern:

1, 134940-44-6; **2**, 134940-45-7.

- [1] a) D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 643; b) D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
[2] Übersichten zur Struktur lithierter organischer Verbindungen a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624; c) G. Boche, *ibid.* 101 (1989) 286 bzw. 28 (1989) 277; d) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.*, im Druck.
[3] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 295; b) D. R. Armstrong, D. Barr, R. Snaith, W.

Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1071; c) D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, *ibid.* 1987, 2141.

- [4] D. Barr, M. J. Doyle, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, R. E. Mulvey, D. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 318.
[5] a) D. Barr, R. Snaith, D. S. Wright, R. E. Mulvey, K. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7891; b) D. Barr, M. J. Doyle, R. E. Mulvey, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 145; c) D. Barr, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* 1988, 1415; d) *Polyhedron* 8 (1989) 215; e) *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1767; f) D. Barr, M. J. Doyle, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, R. E. Mulvey, D. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 318; g) D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* 1989, 893; h) D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* 102 (1990) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 285.
[6] Kristallographische Daten von **2**: $C_{43}H_{87}N_{13}O_7P_4SLi_4$, monoklin, $P2_1/a$ (alternative Aufstellung $P2_1/c$, Nr. 14), $a = 15.165(2)$, $b = 18.189(2)$, $c = 23.314(4)$ Å, $\beta = 108.27(1)^\circ$, $M = 1322.16$, $V = 6106(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.438$ g cm⁻³, $F(000) = 2320$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(MoK_\alpha) = 1.71$ cm⁻¹. Die Struktur wurde durch eine Kombination aus Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit geblockter Matrix verfeinert. Einige der HMPA-Liganden sind stark fehlgeordnet. P,O,Li, der NCS-Ligand und die nicht fehlgeordneten N-Atome der HMPA-Liganden wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome der Phenyl- und der Methylgruppen der nicht fehlgeordneten HMPA-Liganden wurden isotrop nach einem Reitermodell verfeinert. Beim stark fehlgeordneten HMPA-Liganden wurden jeweils zwei Positionen für die N- und C-Atome mit partieller Besetzung verfeinert. 8663 gemessene Reflexe ($5 < 2\theta < 45^\circ$), Absorptionskorrektur und Berücksichtigung der Kristallzersetzung; 4453 unabhängige beobachtete Reflexe mit $F > 5\sigma(F)$; $R = 0.100$, $R_w = 0.109$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
[7] a) D. Paoli, M. Luçon, M. Chabanel, *Spectrochim. Acta Part A* 34 (1978) 1087; b) *ibid.* 35 (1979) 593; c) M. Chabanel, M. Luçon, D. Paoli, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1058; d) P. Goralski, M. Chabanel, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2169.
[8] a) H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5320; b) H. Schmidbaur, A. Schier, U. Schubert, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1938, zit. Lit.
[9] D. Reed, D. Barr, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 557.

Ein homogener Platinkatalysator in stationärer $BF_3 \cdot H_2O$ -Phase zur Hydrierung von Arenen**

Von Istvan T. Horváth*

Obwohl Katalysatoren in homogener flüssiger Phase im allgemeinen höhere Aktivität und Selektivität aufweisen als heterogene Systeme, kann die oftmals schwierige Trennung von den Produkten ein größeres Hindernis für ihre industrielle Anwendung sein^[1]. Eine reizvolle Lösung des Trennproblems besteht in der Immobilisierung der flüssigen Phase auf festen Trägern (Abb. 1)^[2]. Die flüssige Phase kann dabei selbst der Katalysator sein oder einen gelösten Katalysator enthalten. Um die Leistungsfähigkeit eines Katalysators in trägergestützter flüssiger Phase (SLP-Katalysator; SLP = Supported Liquid Phase) zu sichern, muß die flüssige Phase während der Reaktion auf dem Trägermaterial fixiert bleiben. Bei einem idealen SLP-Katalysator bleibt die flüssige Phase also erhalten, d. h. sie ist wirklich stationär, und man kann den Katalysator dann als *stationären Flüssigphasen-*

[*] Dr. I. T. Horváth
Corporate Research Laboratories
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)

[**] Der Autor dankt Raymond A. Cook für die Ausführung der technischen Arbeiten und Dr. Michel Daage, Dr. John Robbins (Exxon Research and Engineering Company) sowie Prof. John W. Larsen (Lehigh University) für die hilfreichen Diskussionen.

Katalysator (SLP-Katalysator; SLP = Stationary Liquid Phase) bezeichnen^[3]. SLP-Katalysatoren werden meist für Reaktionen von gasförmigen Edukten zu gasförmigen Produkten eingesetzt^[2,4]. Es gibt auch SLP-Katalysatoren mit einer trägergestützten flüssigen Phase, die nur begrenzt in den Reaktanten, Produkten und/oder Lösungsmitteln löslich sind. Wasser oder wäßrige Säuren zum Beispiel sind hervorragend für organische Reaktionen in apolaren Medien geeignet, und mehrere solche wäßrigen Systeme wurden bereits entwickelt^[4].

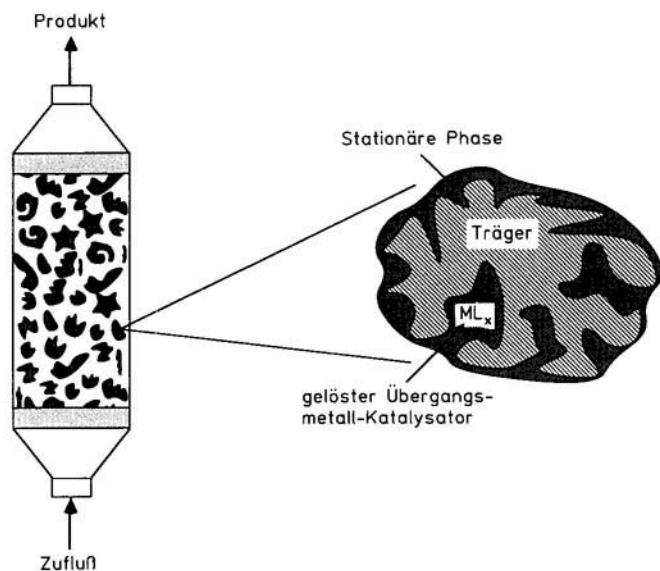


Abb. 1. Katalyse mit auf festen Trägern immobilisierter flüssiger Phase.

Aufgrund zunehmender ökologischer Bedenken im Zusammenhang mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist deren Hydrierung in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Zwar könnte man heterogene Übergangsmetall-Katalysatoren zur Hydrierung von Arenen einsetzen; diese erfordern aber generell drastische Reaktionsbedingungen, die zu unerwünschten Nebenreaktionen z. B. Crack-Prozessen, führen könnten. Dagegen sind auch homogene Übergangsmetall-Katalysatoren zur selektiven Hydrierung von Arenen unter milden Bedingungen bekannt^[5]. Einer breiteren Anwendung steht jedoch, wie bereits eingangs erwähnt, die schwierige Trennung der Produkte vom Katalysator entgegen. Wir beschreiben nun einen SLP-Platin-Katalysator in $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der sich zur katalytischen Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen unter milden Bedingungen eignet.

In der Regel wird der Katalysator durch Aufbringen einer gelben Lösung von 0.2 mmol $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ in 1.4 g $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, einem von Larsen et al.^[5i] entwickelten ionischen Platin-Hydrierungskatalysator, auf 2 g Träger^[6] unter Stick-

Tabelle 1. Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem homogenen Platin-Katalysator in stationärer $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase.

Aren	[C] [mmol]	[Pt] [mmol]	$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	Träger [a]	M [b] [g]	T [°C]	p [c] [MPa]	k [d] [mmol h ⁻¹]
Benzol	385	0.10	1.4	CPG-240	2	25	2.759	20
Benzol	385	0.15	1.4	CPG-240	2	25	2.759	30
Benzol	385	0.20	1.4	CPG-240	2	25	2.759	40
Benzol	418	0.29	1.4	Ton	2	25	5.517	52
Benzol	400	0.72	3.5	Ton	5	40	5.517	435
Benzol	383	0.72	3.5	Ton	5	75	5.517	958
Toluol	385	0.20	1.4	CPG-240	2	25	2.759	38
<i>o</i> -Xylol	385	0.20	1.4	CPG-240	2	25	2.759	35
Naphthalin	78	0.20	1.4	CPG-240	2	25	2.759	20

[a] Siehe [6]. [b] Menge an Trägermaterial. [c] H_2 -Partialdruck. [d] Anfangsgeschwindigkeit.

stoff nach der Methode der Anfangsfeuchtigkeit (incipient wetness) hergestellt und kann ohne weitere Behandlung eingesetzt werden. Der frisch hergestellte Katalysator ist hellgelb; ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie der flüssigen Phase zeigt, daß zwei Pt^{II} -Verbindungen vorliegen^[7]. Die Hydrierung von Arenen bei einem Wasserstoff-Partialdruck von 2.759 MPa verläuft selbst bei 25 °C schnell (Tabelle 1); die farblosen Produkte können durch Filtration vom Katalysator abgetrennt werden^[8]. Die Hydrierung von Benzol führt quantitativ zu Cyclohexan: GC und NMR lieferten keinen Hinweis auf Hydrogenolyse-, Crack- oder nur partiell hydrierte Produkte. Eine Erhöhung der $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ -Konzentration hat auch eine erhöhte Hydrierungsgeschwindigkeit von Benzol zur Folge. Die Hydrierung von Naphthalin führt, wie erwartet, zunächst zu Tetralin, welches dann in einem Verhältnis von 9:1 zu *cis*- und *trans*-Decalin hydriert wird. Während der Reaktion wird der Katalysator durch teilweise Reduktion von Pt^{II} zu Platin-Metall schwarz. Behandelt man den Katalysator vor der Zugabe von Benzol mit H_2 , bildet sich ebenfalls Platin-Metall und der Katalysator wird inaktiv^[9]. Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Trägermaterials wurde anhand der Hydrierung einer 1:1:1-Mischung aus Benzol, Toluol, *o*-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol mit verschiedenen Trägermaterialien untersucht. Die relativen Hydrieraktivitäten auf CPG-240^[6b] oder auf Ton^[6b] sind nahezu identisch (Tabelle 2). Diese Ergebnisse legen nahe, daß das Trägermaterial chemisch nicht an der Hydrierung beteiligt ist und daß der Katalysator in der sauren wäßrigen Phase wirkt.

Da SLP-Katalysatoren katalytisch aktive Spezies in die organische Phase abgeben könnten, wurde ein entsprechender Test mit zwei durch ein 7 µ-Filter verbundenen Autoklaven durchgeführt. Im ersten wurde Toluol bei 2.759 MPa H_2 -Partialdruck und 25 °C bis zu einem Umsatz von 68 % zu Methylocyclohexan hydriert^[8]. Die Lösung wurde dann bei einem H_2 -Partialdruck von 2.759 MPa durch das Filter in den zweiten Autoklaven gepumpt, wobei der SLP- $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Platin-Katalysator im ersten zurückblieb.

Tabelle 2. Selektivität der Reduktion einer 1:1:1-Mischung von Benzol, Toluol, *o*-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol mit einem homogenen Platin-Katalysator in stationärer $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase bei 22 °C und einem Wasserstoffdruck von 2.759 MPa; Zahlenangaben in Prozent.

Zeit [h]	Träger	C_6H_6	C_6H_{12}	MeC_6H_5	$\text{MeC}_6\text{H}_{11}$	$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_{10}$	$\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_9$
2	CPG	89.8	10.1	93.5	6.5	97.4	2.6	99.3	0.7
2	Ton	90.1	9.9	93.3	6.6	97.2	2.7	99.1	0.9
4	CPG	78.0	21.9	85.4	14.9	93.8	6.1	97.9	2.1
4	Ton	77.8	22.1	84.5	15.3	93.6	6.4	98.7	1.2
6	CPG	65.7	34.3	75.8	24.2	89.3	11.7	97.2	2.9
6	Ton	66.2	33.8	76.1	23.9	89.6	10.6	98.0	1.9
8	CPG	54.3	45.7	66.2	33.8	84.6	15.4	95.1	4.8
8	Ton	53.5	46.6	65.7	34.4	85.0	15.1	96.3	4.6

Der zweite Autoklav enthielt auch Benzol. Im Falle von Toluol wurde keine weitere Umsetzung beobachtet; Benzol reagierte unter diesen Bedingungen innerhalb von 24 h überhaupt nicht. Damit ist bewiesen, daß der SLP-BF₃·H₂O-Platin-Katalysator unter Hydrierbedingungen keine katalytisch aktiven Platin-Spezies abgibt.

Die Dauerleistung des SLP-BF₃·H₂O-Platin-Katalysators wurde in einem röhrenförmigen Rieseltbett-Reaktor (Ø 12.5 mm)^[10] untersucht. Benzol und Lösungsmittel wurden weder getrocknet noch mit BF₃·H₂O gesättigt. Die Hydrierung wurde bei 25°C und einem H₂-Partialdruck von 2.759 MPa mit 0.1 g [PtCl₂(CH₃CN)₂] in 1.4 g BF₃·H₂O auf 2.0 g SiO₂^[6c] durchgeführt. Innerhalb der ersten vier Stunden erreichte der Katalysator seinen stationären Zustand (10% Umsatz von Benzol zu Cyclohexan) und behielt diese Aktivität während der folgenden 48 Stunden. Danach ging der Umsatz infolge langsamer Desaktivierung des Katalysators allmählich zurück. Zur Charakterisierung des Katalysators wurde die Reaktion nach 75 Stunden gestoppt – der Katalysator war zu diesem Zeitpunkt immer noch aktiv. Der gebrauchte Katalysator enthielt wieder etwas Platin-Metall. Elementaranalyse und Wasserbestimmung zeigten, daß die Wassermenge auf dem Katalysator leicht zugenommen und die BF₃·H₂O-Phase etwas BF₃ abgegeben hatte^[11]. Dies bedeutet, daß das BF₃/H₂O-Verhältnis während der Reaktion abnimmt, was zu einem weniger aciden und weniger aktiven System führt. Bei der Verwendung von BF₃·1.3 H₂O als flüssiger Phase für die Hydrierung von Benzol war die katalytische Aktivität tatsächlich um 30% geringer.

Dieser auf der Acidität des Katalysatorsystems beruhende Effekt legt nahe, daß die Reaktion wahrscheinlich entweder durch Protonierung des aromatischen Rings durch H[BF₃OH] oder durch eine kationische, aus der Reaktion von [PtCl₂(MeCN)₂] mit BF₃·H₂O unter Wasserstoff gebildete Platin-Verbindung eingeleitet wird. Im ersten Fall würde das entstehende Arenium-Ion anschließend durch eine Platin-Verbindung, die drei Mol H₂ aktivieren und übertragen kann, hydriert. Dagegen könnte im zweiten Fall der zunächst gebildete Platin-Komplex H₂ aktivieren und auf einen bereits koordinierten aromatischen Ring übertragen. Um weitere Einblicke in die Funktionsweise des Katalysatorsystems zu erhalten, untersuchen wir zur Zeit die Hydrierung von [D₆]Benzol bei 25°C und einem H₂-Partialdruck von 2.759 MPa^[5b, h]. Erste GC-MS- und NMR-Messungen an in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben zeigten weniger als 0.5% D/H-Austausch und die Bildung von [D₆]Cyclohexan in einer Reinheit von 99.5%^[12]. Die Bildung von Platin-Kolloiden kann zwar noch nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, es spricht jedoch alles dafür, daß ein homogenes, in der flüssigen Phase wirkendes Platin-Komplexsystem vorliegt.

Eingegangen am 1. Februar 1991 [Z 4418]

CAS-Registry-Nummern:

[PtCl₂(CH₃CN)₂], 13869-38-0; BF₃·H₂O, 15799-89-0; C₆H₁₂, 110-82-7; MeC₆H₁₁, 108-87-2; Me₂C₆H₁₀, 583-57-3; Me₃C₆H₉, 2234-75-5; Benzol, 71-43-2; Toluol, 108-88-3; o-Xylol, 95-47-6; Naphthalin, 91-20-3; 1,2,4-Trimethylbenzol, 95-63-6; cis-Decalin, 493-01-6; trans-Decalin, 493-02-7.

[1] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980; b) J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organometallic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987.

[2] a) R. Z. Moravec, W. T. Schelling, C. F. Oldershaw, GB-B 511 556; b) R. Z. Moravec, W. T. Schelling, C. F. Oldershaw, CA-B 396 994; c) G. J. K. Acres, D. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catal.* 6 (1966) 139; d) P. R. Rony, *Chem. Eng. Sci.* 23 (1968) 1021. e) P. R. Rony, *J. Catal.* 14 (1969) 142; f) P. R. Rony, J. M. Roth, *J. Mol. Catal.* 1 (1975/76) 13; g) J. Villadsen, H. Livbjerg, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17 (1978) 203.

- [3] Die Abkürzung SLP kann entweder für supported liquid phase (trägergestützte Flüssigphase) oder für stationary liquid phase (stationäre Flüssigphase) stehen; mit dem letztgenannten Zusatz wird aber ein Katalysator mit gleichbleibender Leistung sicher genauer und richtiger beschrieben.
- [4] a) G. E. Langlois, J. E. Walkey, *Pet. Refiner* 31 (1952) 79; b) R. E. Robinson, US-A 3 190 912; c) K. Fujimoto, Y. Negami, T. Takahashi, T. Kunugi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 303; *ibid.* 13 (1972) 237; d) I. S. Shaw, J. S. Dranoff, J. B. Butt, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 935; e) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature (London)* 339 (1989) 454; *J. Catal.* 121 (1990) 327; f) I. T. Horváth, *Catal. Lett.* 6 (1990) 43.
- [5] a) E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4063; b) E. L. Muetterties, M. C. Rakowski, F. J. Hirsekorn, W. D. Larson, V. J. Basus, F. A. L. Anet *ibid.* 97 (1975) 751; c) M. J. Russell, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 427; d) P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 301; e) E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, *ibid.* 12 (1979) 324; f) M. A. Bennett, *CHEMTECH* 1980, 444; g) R. H. Fish, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 415 (1983) 292; h) J. Blum, I. Amer, K. P. C. Vollhardt, H. Schwartz, G. Hohn, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2804; i) J. C. Cheng, J. Maioriello, J. W. Larsen, *Energy Fuels* 3 (1989) 321; j) R. H. Fish, *Aspects Homogeneous Catal.* 7 (1990) 65.
- [6] a) CPG-240: Kieselgel, Porendurchmesser 237 Å; Porenvolumen 0.95 mL g⁻¹; spezifische Oberfläche 77.5 m² g⁻¹; b) Ton (Attapulgit): Porenvolumen 0.5 mL g⁻¹; spezifische Oberfläche 110 m² g⁻¹; c) schalenförmige Kieselgelkugeln (S980 G): Porendurchmesser 50 Å, Porenvolumen 1.0 mL g⁻¹, spezifische Oberfläche 80 m² g⁻¹.
- [7] Das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von 0.28 g [PtCl₂(MeCN)₂] in 5.6 g D₂O zeigt zwei Signale mit für Pt^{II}-Komplexe typischen chemischen Verschiebungen bei δ = -2048 und -2070. Die Identifizierung dieser Verbindungen ist im Gange.
- [8] Die Hydrierungsreaktionen wurden bei konstantem Druck in einem 300 mL-Hastelloy(H)-Autoklaven, ausgerüstet mit einem 7 µ-Filter am Probenauslaß; durchgeführt. In der Regel wurde der Reaktor mit dem Katalysator und mit 70 g n-Heptan als Lösungsmittel bei 25°C unter Stickstoff beladen. Die Arene wurden beim Reaktionsdruck zugegeben, und der Reaktionsverlauf wurde durch GC-Analyse an in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben verfolgt.
- [9] Eine Vorbehandlung des Katalysators mit H₂ (2.759 MPa, 18 oder 89 h) verringert die Hydrierungsgeschwindigkeit von Benzol um den Faktor 0.75 bzw. 0.4.
- [10] Es wurde eine Lösung von 30% Benzol in n-Heptan mit einer Flußrate von 0.25 mL min⁻¹ bei einem H₂-Fluß von 75 mL min⁻¹ benutzt.
- [11] Durch Zugabe von 0.5% BF₃·OEt₂ zum Zufluß wurde der Katalysator nicht stabilisiert; dies deutet auf einen komplizierten Desaktivierungsmechanismus hin.
- [12] ¹³C-NMR-Spektroskopie einer CS₂-Lösung des gebildeten [D₆]Cyclohexans zeigte, daß zwei Verbindungen im Verhältnis 92:8 vorliegen. Die Aufklärung der Stereochemie der C₆H₆D₆-Isomere ist im Gange.

Arsenverbindungen in der organischen Synthese: Pentamethiniumsalze aus Aminoarsanen und Pyryliumsalzen

Von Yves Madaule, Myriam Ramarohetra, Jean-Gérard Wolf*, Jean-Paul Declercq und Antoine Dubourg

Verglichen mit Wittig-Reagentien^[1], die häufig bei Naturostoffsynthesen Anwendung finden, werden Organoarsen-Verbindungen nur selten in der präparativen Organischen Chemie eingesetzt. Ein bekannteres Beispiel sind die sehr reaktiven Tris(dialkylamino)arsane^[2], die mit Ketonen zu Enaminen reagieren^[3].

Wir beschreiben hier eine neuartige Umsetzung von Aminoarsanen mit Pyryliumsalzen, die zu Pentamethiniumsalzen führt. Pyryliumsalze^[4] sind wichtige und vielseitig verwend-

[*] Dr. J. G. Wolf, Dr. Y. Madaule, M. Ramarohetra
University Paul Sabatier, URA CNRS 471
F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)
Prof. Dr. J. P. Declercq
University of Louvain-la-Neuve (Belgien)
Dr. A. Dubourg
University of Montpellier (Frankreich)