

Bernhard Fell, Peter Krings<sup>1)</sup> und Friedrich Asinger

Über die Doppelbindungsisomerisierung bei höhermolekularen Olefinen, IX <sup>2a)</sup>

## Zum Reaktionsmechanismus der durch Metallcarbonyle und Metallcarbonylhydride katalysierten Doppelbindungsisomerisierung bei Monoolefinen

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 14. April 1966)



Durch Einsatz radioaktiv markierter Olefine konnten wichtige Beiträge zum Mechanismus der durch Eisencarbonyle katalysierten Doppelbindungsisomerisierung von Monoolefinen geliefert werden. Für die durch Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff katalysierte Reaktion wurde ein ähnlicher Mechanismus wahrscheinlich gemacht.



In der VII. Mitteil.<sup>2b)</sup> über die Doppelbindungsisomerisierung in höhermolekularen Olefinen haben wir einen Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, bei dem ein lockerer  $\pi$ -Komplex des koordinativ ungesättigten Metallcarbonyls  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  mit dem Olefin auftritt. Bei der Einwirkung von UV-Licht oder Wärme auf Eisenpenta- bzw. Diiseneacarbonyl bildet sich durch Zerfall ein koordinativ ungesättigtes Metallcarbonyl-Fragment mit Elektronenlücke, die durch die  $\pi$ -Elektronen des Olefins unter Komplexbildung aufgefüllt wird. Diese Komplexbildung verläuft mit endständigen Doppelbindungen leichter als mit innenständigen. Innerhalb dieses Komplexes erfolgt durch intramolekulare Wasserstoffverschiebung eine sehr schnelle Doppelbindungsisomerisierung zum thermodynamischen Gleichgewicht, wobei das Olefin bei der Verschiebung beispielsweise von der 1-Stellung in die 4-Stellung zu keinem Zeitpunkt aus dem Komplex entlassen wird, wie es bei einem reinen Eliminations-Additions-Mechanismus der Fall sein müßte. Durch eine langsame Verdrängungsreaktion durch ein neues n-Olefin, vorzugsweise  $\alpha$ -Olefin, oder durch einfache Dissoziation des Komplexes wird das isomerisierte Olefin — bevorzugt als *trans*-Isomeres — abgelöst.

Auch von anderen Autoren<sup>3,4)</sup> wird für die von uns gefundene Doppelbindungsisomerisierung<sup>5)</sup> die Möglichkeit einer intramolekularen Reaktion diskutiert. In der vorliegenden Arbeit gelang es uns, die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen.

1) Teil der Dissertat. P. Krings, Techn. Hochschule Aachen 1965.

2) 2a) VIII. Mitteil.: F. Asinger, B. Fell und P. Krings, Chem. Ber. 99, 1737 (1966); 2b) VII. Mitteil.: F. Asinger, B. Fell und K. Schrage, ebenda 98, 381 (1965).

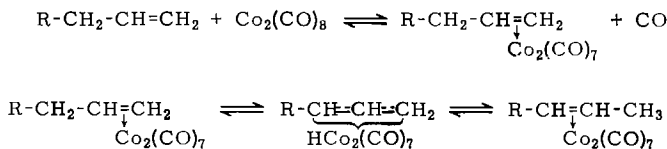
3) T. A. Manuel, J. org. Chemistry 27, 3941 (1962).

4) M. D. Carr, V. V. Kane und M. C. Whiting, Proc. chem. Soc. [London] 1964, 408.

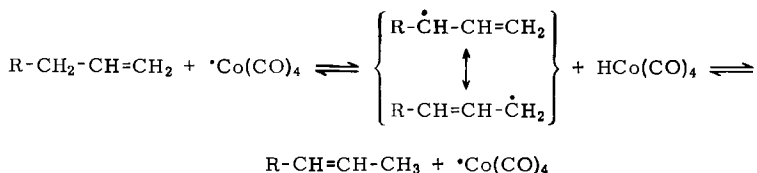
5) F. Asinger und O. Berg, Chem. Ber. 88, 445 (1955).

Bei der Isomerisierung eines Gemisches von in Allylstellung tritiiertem n-Octen-(1) und nichtmarkiertem n-Undecen-(1) bzw. n-Hexen-(1) durch photochemisch aktiviertes Eisenpentacarbonyl oder thermisch angeregtes Diisenneneacarbonyl wird kein Tritium vom n-Octen auf das nichtmarkierte Olefin übertragen (Tab. 1). Die Doppelbindungsisomerisierung verläuft also eindeutig *intramolekular* innerhalb eines  $\pi$ -Metallcarbonyl-Olefin-Komplexes.

Bei der analogen Isomerisierung mit Dikobaltoctacarbonyl wurde dagegen ein geringer Tritiumaustausch beobachtet (vgl. Tab. 2). Man darf aber annehmen, daß die rasche Isomerisierung auch hier intramolekular verläuft:

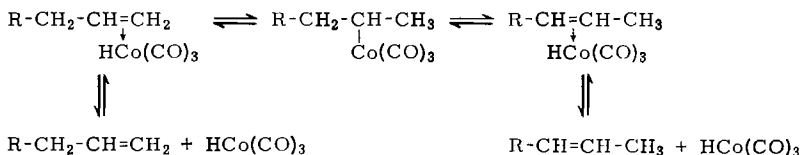


Die zum Tritiumaustausch führende Nebenreaktion könnte evtl. ähnlich wie die durch Jod katalysierte Doppelbindungsisomerisierung<sup>6)</sup> über  $\cdot\text{Co}(\text{CO})_4$ -Radikale verlaufen, die durch thermische Spaltung aus dem Dikobaltoctacarbonyl gebildet werden:



Weiterhin untersuchten wir die durch Kobaltcarbonylwasserstoff katalysierte Doppelbindungsisomerisierung bei höhermolekularen Olefinen.

Als doppelbindungsisomerisierendes Agens bei der stöchiometrischen Hydroformylierung betrachten *Heck* und *Breslow*<sup>7)</sup> das Kobalthydrotricarbonyl, das nach einem intermolekularen Additions-Eliminations-Mechanismus die Wanderung der olefinischen Doppelbindung verursacht:



Von *Roos* und *Orchin*<sup>8)</sup> wurde nun kürzlich berichtet, daß bei der durch Deuteriumkobalt-tetracarbonyl katalysierten Isomerisierung von Allylbenzol zu Propenylbenzol nur eine sehr geringe Übertragung des Deuteriums auf das Propenylbenzol erfolgt, die D-Co-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt also nicht gelöst wird. Dies steht im Widerspruch zu dem von *Heck* und *Breslow*<sup>7)</sup> aufgestellten Reaktionsmechanismus und scheint auch mit unseren eigenen Ergebnissen nicht übereinzustimmen.

<sup>6)</sup> S. W. Benson und A. N. Bose, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1385 (1963).

<sup>7)</sup> R. F. Heck und D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4023 (1961).

<sup>8)</sup> L. Roos und M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5502 (1965).

Tab. 1. Doppelbindungsisomerisierung eines Gemisches von in Allylstellung tritiiertem n-Octen-(1) und nichtmarkierten Olefinen mit Eisen-carbonylen als Katalysator (Ansatz: 5.0 g (44.6 mMol) tritiiertes n-Octen-(1) und 5.0 g (32.4 mMol) n-Undecen-(1) bzw. 5.0 g (58.1 mMol) n-Hexen-(1); Katalysatorkonzentration: Fe(CO)<sub>5</sub> 10 Mol-% und Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 5 Mol-%, bez. auf eingesetzte Gesamtolefinmenge)

Vers. Nr.	Katalysator	Reakt.-Atmosphäre	Reakt.-Zeit [Std.]	Reakt.-Temp. [°C]	Isomer.-Grad <sup>a)</sup> [%]	Isotopenaustausch [%]	nichtmarkiertes Olefin	-1	trans-2	cis-2	trans-3	cis-3	trans-4	cis-4
1	Fe(CO) <sub>5</sub> <sup>e)</sup>	Ar	1.0	20	27	0.8	Undecen	74	9	2	9	1	5	d)
2	Fe(CO) <sub>5</sub> <sup>e)</sup>	Ar	2.5	20	98	0.1	Undecen	2	32	6	31	5	21	3
3	Fe(CO) <sub>5</sub>	CO	2.5	80	73	0	Hexen	27	22	8	20	8	11	3
4	Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	CO	3.0	45	57	0	Undecen	43	15	7	16	7	9	3

a) Isomerisierungsgrad = Anteil des in n-Octene mit innenständiger Doppelbindung umgewandelten n-Octens-(1).

b) Definition und Berechnung des Isotopenaustausches, vgl. Beschreibung der Versuche S. 3694.

c) UV-Brenner Q 700 der Fa. Quarzlampen GmbH, Hanau.

d) Dieser Wert ließ sich nicht ermitteln, da im Gaschromatogramm gegenüber dem benachbarten übergroßen „Peak“ des n-Octens-(1) eine Trennung nicht gelang; sein Anteil am Isomerenmisch übersteigt auf jeden Fall 1.0 Mol-%.

Tab. 2. Doppelbindungsisomerisierung von in Allylstellung tritiiertem n-Octen-(1) und nichtmarkiertem n-Hexen-(1) unter dem katalytischen Einfluß von Dikobaltoacetylaceton (Ansatz: 3.0 g (26.8 mMol) n-Octen-(1) und 3.0 g (35.7 mMol) n-Hexen-(1); Katalysatorkonzentration: 5 Mol-% Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>; Reaktionsatmosphäre: CO; Reaktionstemp.: 100°; Reaktionszeit: 5 Std.)

Vers. Nr.	Isomer.-Grad [%]	Isotopenaustausch [%]	-1	trans-2	cis-2	trans-3	cis-3	trans-4	cis-4
5	95	7	5	38	19	24	5	8	2
6	97	8	3	41	18	23	4	9	2
7	93	6	7	42	20	20	3	7	1

Wir setzten ein Gemisch von teils in Allylstellung tritiiertem n-Octen-(1) und nichtmarkiertem n-Hexen-(1) mit Kobaltcarbonylwasserstoff in Decan als Lösungsmittel um und fanden dabei, daß das nicht umgesetzte isomerisierte n-Hexen nach der Reaktion radioaktiv geworden war (vgl. Tab. 3 und 4).

Tab. 3. Isomerisierung von teils in Allylstellung tritiiertem n-Octen-(1) und nichtmarkiertem n-Hexen-(1) in Gegenwart von Kobaltcarbonylwasserstoff als Katalysator (Ansatz: 5.0 g (44.6 mMol) n-Octen-(1) und 5.0 g (58.1 mMol) n-Hexen-(1); Reaktionstemp.: 25°; Reaktionszeit: 15 Stdn.)

Vers. Nr.	Reakt.-Atmosphäre	Katalysatorkonz. [Mol-%]	Isomer.-Grad [%]	Isotopenaustausch [%]	Zusammensetzung des isomeren n-Octens in Mol-%						
					-1	trans-2	cis-2	trans-3	cis-3	trans-4	cis-4
8	CO	24	99	18	1	40	10	26	5	14	3
9	N <sub>2</sub>	24	97	16	3	44	10	24	6	11	3
10	CO	5	61	5	39	30	24	4	1	1	*)
11	N <sub>2</sub>	5	27	6	73	13	11	2	1	1	*)

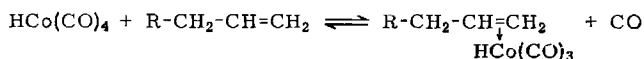
\*) Diese Werte ließen sich nicht ermitteln, da im Gaschromatogramm gegenüber dem benachbarten übergroßen „Peak“ des n-Octens-(1) eine Trennung nicht gelang; ihr Anteil am Isomerengemisch übersteigt aber auf keinen Fall 1 Mol-%.

Tab. 4. Doppelbindungsisomerisierung von n-Octen-(1) in Gegenwart von Kobaltcarbonylwasserstoff (Reaktionstemp.: 25°; Katalysatorkonzentration: 10 Mol-%; Reaktionsatmosphäre: CO)

Vers. Nr.	Reakt.-Zeit [Min.]	Zusammensetzung des isomeren n-Octens in Mol-%						
		-1	trans-2	cis-2	trans-3	cis-3	trans-4	cis-4
12	2	83	7	8	1	1	1	*)
13	6	79	9	9	2	1	1	*)
14	10	36	30	27	4	2	1	*)
15	20	30	32	30	5	2	1	*)
16	60	27	31	34	4	2	1	1

\*) Diese Werte ließen sich nicht ermitteln, da im Gaschromatogramm gegenüber dem benachbarten übergroßen „Peak“ des n-Octens-(1) eine Trennung nicht gelang; ihr Anteil am Isomerengemisch übersteigt aber auf keinen Fall 1 Mol-%.

Der Primärschritt der Reaktion ist zweifellos auch hier die Bildung eines  $\pi$ -Komplexes zwischen dem Olefin und einem koordinativ ungesättigten Kobaltcarbonylhydrid-Molekül:



Hierauf muß dann ähnlich wie bei der durch Eisen- oder Kobaltcarbonyl katalysierten Reaktion die Ablösung eines Wasserstoffatoms aus der Allylstellung unter Ausbildung des entsprechenden  $\pi$ -Allyl-Komplexes erfolgen.

Der abgelöste Allylwasserstoff ist, wie insbesondere aus den oben erwähnten Versuchen von *Roos* und *Orchin* hervorgeht, viel beweglicher als der Wasserstoff des eingesetzten Kobaltcarbonylhydrids, so daß vor allem bei der sehr leicht verlaufenden Allylbenzol-Isomerisierung die Co—H- bzw. Co—D-Bindung des Kobaltcarbonylwasserstoffs unangegriffen bleibt und somit kein Isotopenaustausch stattfindet.

Bei der erheblich langsamer verlaufenden Doppelbindungsisomerisierung eines einfachen unsubstituierten Olefins (vgl. Tab. 4) ist dagegen die Möglichkeit eines Austausches zwischen Allylwasserstoff des Olefins und Metallcarbonylwasserstoff besser gegeben, so daß hier der von uns beobachtete, stärkere Isotopenaustausch zwischen markiertem und nichtmarkiertem Olefin eintreten kann.

Für die Annahme eines intramolekularen Verlaufs der Doppelbindungsisomerisierung in einem Monoolefin durch den Kobaltcarbonylwasserstoff sprechen auch die Ergebnisse der partiellen Hydroformylierung eines reinen Olefins. Die Zusammensetzung der hier erhaltenen Aldehyd-Isomerengemische ändert sich mit fortschreitender Reaktion nur sehr wenig, das unumgesetzte Olefin hingegen ist erst gegen Ende der Reaktion in stärkerem Maße isomerisiert. Dies läßt sich nur so erklären, daß das Olefin mit der aktiven Katalysatorstufe der Oxoreaktion, dem Kobalttetracarbonylwasserstoff bzw. dem koordinativ ungesättigten Kobalttricarbonylwasserstoff, eine Komplexverbindung eingeht, innerhalb der dann die Bindungsisomerisierung erfolgt. In Gegenwart des bei der Oxoreaktion vorliegenden überschüssigen Synthesegases reagiert das komplex gebundene Olefin dann sofort mit Kohlenoxid und Wasserstoff zum Aldehyd weiter. Aus dem Gemisch der komplex gebundenen Olefin-Isomeren setzt sich das  $\alpha$ -Isomere weitaus am schnellsten um, so daß der unverzweigte endständige und der  $\alpha$ -methylverzweigte Aldehyd im Aldehyd-Isomerengemisch überwiegen, auch wenn von einem innenständigen Olefin ausgegangen wurde (vgl. Tab. 5).

Tab. 5<sup>a)</sup>. Zusammensetzung der gebildeten C<sub>9</sub>-Aldehyde<sup>b)</sup> und der unumgesetzten Octene bei der partiellen Hydroformylierung von n-Octen-(1) und *trans*-n-Octen-(4)<sup>c)</sup>

Ausgangsolefin \ Umsatz	33%		66%	
	n-Octen-(1) [%]	<i>trans</i> -n-Octen-(4) [%]	n-Octen-(1) [%]	<i>trans</i> -n-Octen-(4) [%]
n-Octen-(1)	95	<1	64	1
<i>cis</i> -n-Octen-(2)	1	1	6	2
<i>trans</i> -n-Octen-(2)	2	3	11	4
<i>cis</i> -n-Octen-(3)	0	2	4	4
<i>trans</i> -n-Octen-(3)	1	7	9	14
<i>cis</i> -n-Octen-(4)	0	2	1	4
<i>trans</i> -n-Octen-(4)	1	85	6	73
n-Nonanol-(1)	79	44	71	47
2-Methyl-n-octanol-(1)	18	30	22	20
2-Äthyl-n-heptanol-(1)	2	11	4	15
2-Propyl-n-hexanol-(1)	2	16	3	18

a) Unveröffentlichte Versuche F. Asinger, B. Feil und M. F. Daouhy.

b) In Form der entsprechenden primären Alkohole bestimmt.

c) Reaktionsbedingungen: 100°; 200 atü; CO:H<sub>2</sub> = 1:1; 3 Mol-% Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>; 0.5-l-Schüttelautoklav (V4A).

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

**Isomerisierungsversuche mit Eisenpentacarbonyl:** 5.0 g (44.6 mMol) teils in Allylstellung tritiiertes *n*-Octen-(1) \*) (ca. 2–5 pC) und 5.0 g (32.4 mMol) nichtmarkiertes *n*-Undecen-(1) wurden in Gegenwart von UV-Licht (UV-Lampe: Q 700 der Fa. Quarzlampen GmbH, Hanau) mit 10 Mol-% Eisenpentacarbonyl, bezogen auf eingesetzte Gesamtolefinmenge, in einem Quarzgefäß <sup>2b)</sup> unter Argonatmosphäre bei 20° isomerisiert. Nach der Isomerisierung erfolgte die Zerstörung des Eisencarbonyls durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit einer wäßrig-methanol. Kupfer(II)-Quecksilber(II)-chlorid-Lösung<sup>9)</sup>. Das carbonylfreie Olefingemisch wurde in einem präparativen Gaschromatographen (Beckman GC 2 mit Zusatz für präparatives Arbeiten, Kolonne Siliconöl 550, 3 m lang, Innendurchmesser 0.8 cm, Kolonnentemp. 130°, Einspritzmenge 0.5 ccm) aufgetrennt. Die Radioaktivität der erhaltenen *n*-Octen- und *n*-Undecen-Fractionen wurde in einem Flüssigkeitsszintillator (Packard Tri-Carb Liquid Scintillation Spectrometer Model 3314, Szintillatorflüssigkeit: Toluol mit 0.5 Gew.-% 2.5-Diphenyl-oxazol und 0.03 Gew.-% 2.2'-*o*-Phenylen-bis-[5-phenyl-oxazol]) bestimmt.

**Isomerisierungsversuche mit Dieisenenneacarbonyl:** 5.0 g (44.6 mMol) in Allylstellung tritiiertes *n*-Octen-(1) und 5.0 g (32.4 mMol) *n*-Undecen-(1) wurden mit 5 Mol-% Dieisenenneacarbonyl, dessen Darstellung nach Speier und Wolf<sup>10)</sup> erfolgte, in einem 50-ccm-Dreihalskolben unter CO-Atmosphäre isomerisiert. Die Zerstörung des Carbonyls und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie oben beschrieben<sup>9)</sup>.

**Isomerisierungsversuche mit Dikobaltoctacarbonyl:** In einem 25-ccm-Rundkolben wurden unter CO-Atmosphäre 3.0 g (26.8 mMol) in Allylstellung tritiiertes *n*-Octen-(1), 3.0 g (35.7 mMol) nichtmarkiertes *n*-Hexen-(1) und 1.0 g (3 mMol) Dikobaltoctacarbonyl, das nach Wender und Mitarbb.<sup>11)</sup> dargestellt worden war, gegeben. Die Isomerisierung wurde bei 100° durchgeführt. Die Zersetzung des Kobaltcarbonyls erfolgte mit 1 g Schwefel. Der sich bildende Kobaltcarbonyl-Schwefel-Komplex wurde abfiltriert und das Filtrat mit 50 ccm Decan als Hilfsmittel für die vollständige Destillation der Olefine versetzt. Die von 70° bis 160° übergehende Fraktion wurde präparativ gaschromatographisch in *n*-Hexen und *n*-Octen aufgetrennt. Die einzelnen Komponenten wurden auf ihre Radioaktivität hin untersucht.

**Isomerisierungsversuche mit Kobaltcarbonylwasserstoff:** Kobaltcarbonylwasserstoff wurde nach Karapinka und Orchin<sup>12)</sup> durch Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl mit Dimethylformamid und anschließende Zersetzung mit Salzsäure in *n*-Decan dargestellt. In eine mit dem Schutzgas gut gespülte 250-ccm-Kühlfalle wurden 5.0 g (44.6 mMol) teils in Allylstellung tritiiertes *n*-Octen-(1) und 5.0 g (58.1 mMol) nichtmarkiertes *n*-Hexen-(1) gegeben. Das Olefingemisch wurde mit einer Lösung von 5.8 g (34 mMol) Kobaltcarbonylwasserstoff in 100 ccm Decan versetzt. Das Reaktionsgemisch, das sich nach Zugabe des Kobaltcarbonylwasserstoffs tiefbraun färbte, wurde 15 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Die Zerstörung des bei der Hydroformylierung gebildeten Kobaltcarbonyls erfolgte durch Zugabe von Schwefel. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fand in der gleichen Weise statt wie bei den mit Dikobaltoctacarbonyl durchgeführten Isomerisierungsversuchen beschrieben wurde.

\*) Über die Darstellung von in Allylstellung mit Tritium markiertem *n*-Octen-(1) wird von uns an anderer Stelle berichtet.

<sup>9)</sup> Dissertat. K. Schrage, Techn. Hochschule Aachen 1963.

<sup>10)</sup> E. Speier und H. Wolf, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1424 (1927).

<sup>11)</sup> I. Wender, H. W. Sternberg, S. Metlin und M. Orchin, Inorg. Syntheses **5**, 190 (1957).

<sup>12)</sup> G. L. Karapinka und M. Orchin, J. org. Chemistry **26**, 4187 (1961).

Die gaschromatographischen Analysen des n-Octen-Isomerengemisches erfolgten nach dem von *Bendel* und Mitarbb.<sup>13)</sup> ausgearbeiteten Verfahren.

*Bestimmung des Tritiumaustausches:* Da ein Tritiumaustausch zwischen aktivem und nicht-markiertem Olefin nur während des Isomerisierungsvorganges möglich ist, muß die Berechnung des prozentualen Anteiles dieses Austausches auf die Aktivität des isomerisierten n-Octens-(1) bezogen werden. Beträgt der Isomerisierungsgrad beispielsweise 50%, so wird die Aktivität des in der Reaktion eingesetzten nichtmarkierten Olefins auf die halbe Gesamtaktivität des in Allylstellung mit Tritium markierten n-Octens-(1) berechnet. Isotopeneffekte bleiben dabei unberücksichtigt.

<sup>13)</sup> *E. Bendel, M. Kern, R. Janssen und G. Steffan, Angew. Chem. 74, 905 (1962).*