

ISOMERISIERUNG VON 1-HEPTEN UNTER DEN BEDINGUNGEN DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG MIT $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$

W. STROHMEIER UND W. REHDER-STIRNWEISS

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Juli 1969)

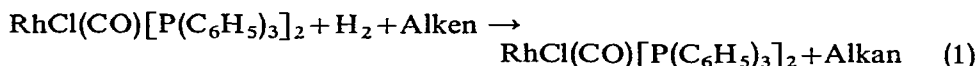
SUMMARY

There is no isomerization of 1-heptene dissolved in toluene by $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ under nitrogen at 90° , however, under the conditions of hydrogenation at 70° . Hydrogenation and isomerization of 1-heptene depend on the ligands X and L in $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$.

ZUSAMMENFASSUNG

1-Hepten, gelöst in Toluol, wird durch $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ unter Stickstoff bei 90° nicht isomerisiert, aber unter den Bedingungen der Hydrierung bei 70° . Die Hydrierung und Isomerisierung von 1-Hepten hängen von den Liganden X und L in $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ ab.

Mit dem homogenen Katalysator $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ können Alkene in homogener Phase unter milden Bedingungen nach (1) zu den Alkanen hydriert werden^{1,2}.



Untersuchungen zur Geschwindigkeit der Hydrierung von 1-Hepten als Funktion der Katalysatoren $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3, \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$); zeigten³, dass die Geschwindigkeit der Heptan-Bildung mit den Komplexen $\text{RhX}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ ansteigt und bei den Komplexen des Typs $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ für $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ist. Eine quantitative Auswertung dieser kinetischen Untersuchungen war nicht möglich, da während der Hydrierung eine Isomerisierung des 1-Heptens stattfindet³. Wir haben daher diese Isomerisierung des 1-Heptens unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung mit $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ getrennt untersucht, indem die gebildeten Reaktionsprodukte als Funktion der Zeit gaschromatographisch analysiert wurden.

Es wurde festgestellt, dass unter den Versuchsbedingungen 1-Hepten zu *cis*- und *trans*-2-Hepten isomerisiert wird, während 3-Heptene nicht beobachtet wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt.

In Fig. 1 geben die Kurven 1 die effektive Geschwindigkeit der Hydrierung der vorliegenden Mischung der Alkene wieder. Die Hydrierungsgeschwindigkeit mit

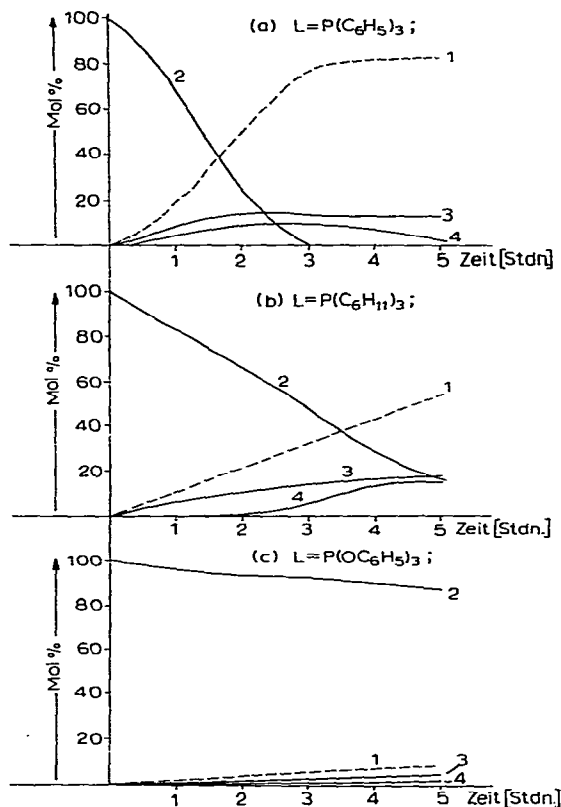
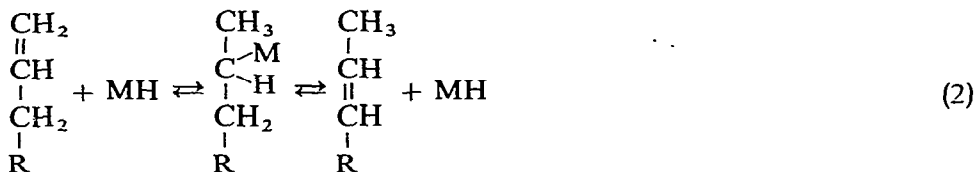


Fig. 1. Isomerisierung von 1-Hepten während der Hydrierung mit $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ bei 70° als Funktion der Liganden L. 1 = Heptan; 2 = 1-Hepten; 3 = *trans*-2-Hepten; 4 = *cis*-2-Hepten. $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2] = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $[1\text{-Hepten}] = 1$ Mol/l (z. Zeit $t=0$).

$\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ist, wie schon gefunden³, bei 70° für $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Der Versuch mit $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zeigt deutlich, dass 1-Hepten sehr schnell hydriert aber gleichzeitig auch zu *cis*- und *trans*-2-Hepten isomerisiert wird. Nachdem die gesamte Menge des 1-Hepten hydriert bzw. isomerisiert ist (nach 3 Stdn.), wird nur noch wenig Heptan gebildet, da sowohl *cis*- als *trans*-2-Hepten wesentlich langsamer als 1-Hepten hydriert werden. Die Fig. 1 zeigt aber, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit von *cis*-2-Hepten $>$ *trans*-2-Hepten ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Katalysator mit $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$. Da hier die Hydrierung langsamer verläuft, ist der Gehalt der Reaktionsmischung an den 2-Hepten-Isomeren nach 5 Stdn. grösser als bei dem Katalysator mit $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Bei dem Katalysator mit $\text{L} = \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ verläuft nun die Hydrierung sehr langsam und wie Fig. 1 zeigt, tritt auch nur eine geringe Isomerisierung auf. Dies zeigt, dass der Isomerisierungsmechanismus mit dem Hydrierungsmechanismus gekoppelt ist, indem aus dem Komplex $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ intermediär ein nicht fassbarer Hydrid-Komplex (formal mit MH bezeichnet) gebildet wird, der etwa nach Mechanismus (2) das 1-Hepten isomerisiert⁴, wobei eine Metall-Alkylbindung gebildet wird.



In Fig. 2 sind die Ergebnisse der Isomerisierung als Funktion des Halogens X in $\text{RhX}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ aufgetragen. Im Vergleich zu $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ erfolgt die Hydrierung mit dem Bromo-Komplex $\text{RhBr}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ langsamer (Fig. 2, Kurve 1), dafür ist die Geschwindigkeit der Isomerisierung wesentlich grösser. So werden nach 2 Stunden 40 Mol% *trans*-2-Hepten und 16 Mol% *cis*-2-Hepten gebildet. Nach 3 Stunden ist das gesamte 1-Hepten verbraucht und die Zunahme an Heptan wird durch die Hydrierungen der beiden 2-Heptene verursacht, die jedoch beim Bromo-Komplex schneller erfolgt als beim Chloro-Komplex. Der Jodo-Komplex hingegen hydriert und isomerisiert langsamer als der Bromo-Komplex.

Die Ergebnisse können somit folgendermassen zusammengefasst werden: Die untersuchten Komplexe $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$, gelöst in Toluol, isomerisieren bei 90° in 5

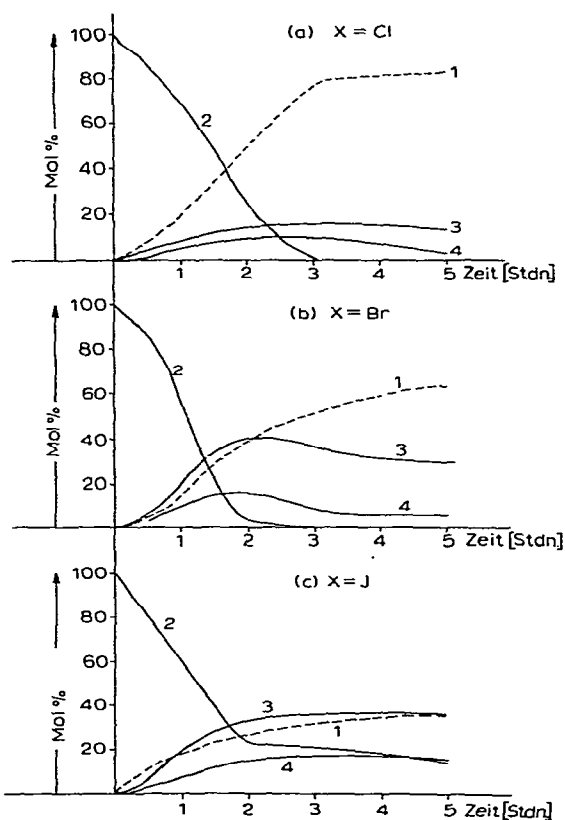


Fig. 2. Isomerisierung von 1-Hepten während der Hydrierung mit $\text{RhX}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ bei 70° als Funktion der Liganden X. 1 = Heptan; 2 = 1-Hepten; 3 = *trans*-2-Hepten; 4 = *cis*-2-Hepten.

Stunden in einer N₂ Atmosphäre, 1-Hepten nicht. Bei 70° und in einer H₂-Atmosphäre [p(H₂) 740 mm] wird 1-Hepten schnell hydriert und gleichzeitig in *trans*- und *cis*-2-Hepten isomerisiert. In der Reaktionsmischung befindet sich immer mehr *trans*-2-Hepten, da dieses noch langsamer als *cis*-2-Hepten hydriert wird.

Hydrierung und Isomerisierung sind somit Konkurrenzreaktionen. Erfolgt die Hydrierung des 1-Hepten sehr schnell wie im Beispiel des RhCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₂ so ist in der Reaktionslösung der Anteil der Isomeren klein, erfolgt sie langsamer wie im Beispiel des RhBr(CO)[P(C₆H₅)₃]₂, so ist der Anteil der Isomeren gross. Ist die Hydrierungsgeschwindigkeit jedoch sehr klein, wie im Beispiel des RhJ(CO)[P(C₆H₅)₃]₂, so ist auch die Bildung der Isomeren gering.

EXPERIMENTELLES

1-Hepten wurde vor der Hydrierung rektifiziert und die Fraktion von 93–93.5° verwendet. Es wurde entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Herstellung der Komplexe sowie die Methode und Apparatur zur Hydrierung wurde bereits mitgeteilt².

Vor Beginn der Hydrierung wurde der Komplex RhX(CO)L₂ in Gegenwart von 1-Hepten und entgastem und mit Stickstoff gesättigtem Toluol (50 cc Reaktionslösung) bei 90° 5 Stunden unter Stickstoff gerührt. Dann wurde auf die Reaktionstemperatur von 70° abgekühlt, der Stickstoff mit Wasserstoff verdrängt und mit der Messung der Wasserstoffaufnahme begonnen.

Die Proben für den Gaschromatographen wurden im Wasserstoffgegenstrom bei abgeschalteter Rührung entnommen. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit dem Varian Aerograph 1520 B durchgeführt. (Säule: 30% Diäthylenglykol AgNO₃/P 60/80 mesh, (3m); Säulentemperatur: 40°; Trägergas: Stickstoff; Gasstrom: 25 ml/Min.; Detektor: Flammenionisationsdetektor.)

DANK

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

LITERATUR

- 1 L. VASKA UND J. W. RHODES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4970.
- 2 W. STROHMEIER UND W. REHDER-STIRNWEISS, *Z. Naturforsch.*, B, 24 (1969) im Druck.
- 3 W. STROHMEIER UND W. REHDER-STIRNWEISS, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) P28.
- 4 J. F. HARROD UND A. J. CHALK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1776.

J. Organometal. Chem., 19 (1969) 417–420