

Preliminary communication

Katalytische Isomerisierung von 1-Hepten mit $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ unter UV-Bestrahlung

WALTER STROHMEIER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 10. September 1973)

SUMMARY

Rate of catalytical isomerisation of 1-heptene with $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ and $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ is largely increased under UV-irradiation.

Die Isomerisierung eines 1-Alkens zum 2-Alken nach Gl. (1) ist mit der [1,3]-sigmatropen Wanderung des H-Atomes verbunden. Diese ist aus Gründen der Orbital-



symmetrie thermisch antarseitig erlaubt, aber aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, während die supraseitige Wanderung aus Symmetriegründen verboten, aber sterisch möglich ist¹.

Übergangsmetalle können das Symmetrieverbot für die supraseitige Wanderung des H-Atoms jedoch aufheben². So konnte gezeigt werden, dass Komplexverbindungen der Metalle der VIII. Gruppe unter N_2 -Atmosphäre im Bereich von 20 bis 100°C Alkene isomerisieren^{3–27}. Der Komplex $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ isomerisiert 1-Hepten in Toluol bereits bei 25°, während mit dem Katalysator $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ die Isomerisierung erst bei 70° einsetzt²⁷.

Es interessierte nun die Frage, ob die katalytische Aktivität der Isomerisierungskatalysatoren $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ erhöht werden kann, wenn die Reaktionslösungen mit UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners bestrahlt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche mit 1-Hepten sind in der Fig. 1 graphisch aufgetragen. Die Fig. 1 zeigt, dass die Isomerisierung unter UV-Bestrahlung wesentlich schneller abläuft.

Blindversuche ergaben in 15 Stunden keine Isomerisierung bei UV-Bestrahlung, wenn die Reaktionslösung keinen Katalysator enthielt, was zu erwarten war, da die Absorption des 1-Hepten unterhalb der Wellenlänge 2300 Å liegt. Die wesentlich schnellere

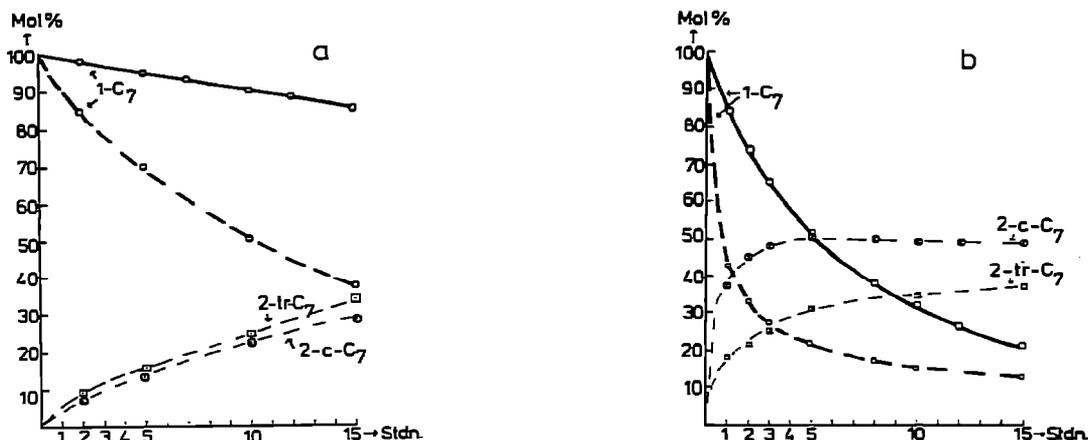


Fig. 1. Katalytische Isomerisierung von 1-Hepten (1-C₇) mit den Katalysatoren (a) IrClCO(PPh₃)₃ bei 70° und (b) RhHCO(PPh₃)₃ bei 25°C. —, thermische Isomerisierung; ---, Isomerisierung bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung. ○ = 1-Hepten; ◐ = 2-*cis*-Hepten und ◑ = 2-*trans*-Hepten für Versuch mit UV-Bestrahlung; Reaktionsbedingungen: [1-C₇] = 0.8 Mol · l⁻¹; [Ka] = 5 · 10⁻³ Mol · l⁻¹; Quantenfluss: 83 mMole · hν/Stdh; Solvent: Toluol.

Isomerisierung des 1-Heptens unter UV-Bestrahlung kann somit nicht mit einer Energieübertragung des durch UV-Licht angeregten Katalysators auf das Olefin erklärt werden, da die Anregungsenergie des Olefins wesentlich grösser ist als die Energie der Wellenlänge 3600 Å des Hg-Hochdruckbrenners.

Die supraseitige [1,3]-sigmatrope Wanderung des Wasserstoffatom in einem Olefin, welches komplex an ein Übergangsmetall gebunden ist, wird mit der Annahme erklärt, dass einerseits ein Elektron des ψ_2 Orbitals des intermediären π -Allyl-Systems vom d_{xz} Orbital des Metalles und andererseits ein Elektron des d_{yz} Orbitals vom ψ_3 Orbital des π -Allyl-Systems übernommen wird, wodurch das π -Allyl-System im "angeregten" Zustand vorliegt^{2,28}. Da die Termschemata der beiden Komplexe, beziehungsweise ihrer Additionsverbindung mit dem 1-Hepten, nicht bekannt sind, kann keine exakte Aussage über die Elektronenbesetzung im angeregten Komplex gemacht werden. Die Beschleunigung der Isomerisierung unter UV-Bestrahlung deutet aber darauf hin, dass, im durch UV-Licht angeregten Komplex, die Elektronendichte im d_{yz} Orbital grösser und/oder im d_{xz} Orbital kleiner als im Grundzustand ist.

Es wäre allerdings auch denkbar, dass die durch UV-Licht angeregten Komplexe einen Liganden abspalten und dieses photochemisch gebildete Produkt eine wesentlich grössere Aktivität als Isomerisierungskatalysator hat, da es eine zusätzliche nicht besetzte Koordinationsstelle besitzt. Bezüglich des Verhältnisses der gebildeten 2-*cis*- und 2-*trans*-Heptene ergaben die Versuche, dass bei gleichem Gehalt an 1-Hepten in der Reaktionslösung der Anteil an *cis*- und *trans*-2-Hepten im thermischen Ansatz innerhalb $\pm 2\%$ identisch war mit dem Ansatz, welcher zusätzlich noch bestrahlt wurde (Fig. 1). Die UV-Bestrahlung verschiebt somit das *cis/trans* Verhältnis nicht sondern beschleunigt in den untersuchten Systemen nur die Isomerisierungsgeschwindigkeit.

Versuchsteil

Die Lösung von 1-Hepten in Toluol wurde im Vakuum entgast, mit N_2 -Gas gesättigt und dann der Katalysator im N_2 -Gegenstrom dazugegeben. Das Bestrahlungsgefäß wurde in einer früheren Arbeit bereits beschrieben³¹. Der Quantenfluss in der Reaktionslösung betrug 83 mMole $h\nu$ pro Stunde. Der quantitative Nachweis der Produkte erfolgte mit dem Varian Gaschromatograph Modell 1525 unter Verwendung einer Kapillarsäule und eines Splitters. Die Komplexe $RhHCO(PPh_3)_3$ und $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ wurden nach der Literatur hergestellt^{29,30}.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit und Frä. Karin Grünter für die Durchführung der Versuche.

LITERATUR

- 1 R.B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2511.
- 2 F.D. Mango, *Advan. Catal.*, 20 (1969) 291.
- 3 J.F. Harrod und A.J. Chalk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1776.
- 4 J.E. Lyons, *Chem. Commun.*, (1969) 564.
- 5 D. Evans, J.A. Osborn und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3133
- 6 G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 307.
- 7 R.C. Coffey, *Tetrahedron Lett.*, 43 (1965) 3809.
- 8 J.K. Nicholson und B.L. Shaw, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1965) 3533.
- 9 M.B. Sparke, L. Turner und A.J.M. Wenham, *J. Catal.*, 4 (1965) 332.
- 10 G.C. Bond und M. Hellier, *J. Catal.*, 4 (1965) 1.
- 11 L. Roos und M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5502.
- 12 G.L. Karapinka und M. Orchin, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4187.
- 13 T.A. Manuel, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3941.
- 14 P.W. Jolly, F.G.A. Stone und K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6416.
- 15 H.W. Sternberg, R. Markby und J. Wender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6116.
- 16 F. Asinger, B. Fell und Kl. Schrage, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 381.
- 17 P. Abley und F.J. McQuillin, *Disc. Faraday Soc.*, 46 (1968) 31.
- 18 J. Blum und Y. Pickholtz, *Israel J. Chem.*, 7 (1969) 723.
- 19 B. Hudson, P.C. Taylor, D.E. Webster und P.B. Wells, *Disc. Faraday Soc.*, 46 (1968) 37.
- 20 P.S. Hallmann, B.R. McGarvey und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3143.
- 21 M. Yagupsky und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 941.
- 22 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C27; 26 (1971) C22.
- 23 W. Strohmeier und R. Fleischmann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 163.
- 24 M. Orchin, *Advan. Catal.*, 16 (1964) 1.
- 25 R.E. Rinehart und J.S. Lasky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2516.
- 26 N.R. Davies, *Austral. J. Chem.*, 17 (1964) 212; *Nature*, 201 (1964) 490;
- 27 W. Strohmeier, R. Fleischmann und W. Rehder-Stirnweiss, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) C37.
- 28 F.D. Mango und J.H. Schachtschneider, *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Marcel Dekker Inc., New York, 1971, S. 223–295.
- 29 J.J. Levison und S.D. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2947.
- 30 L. Vaska und J. Poene, *Chem. Commun.*, (1971) 418.
- 31 W. Strohmeier und C. Barbeau, *Makromol. Chem.*, 81 (1965) 86.