

## Preliminary communication

Isomerisierung von 1-, 2-*cis*-, und 2-*trans*-Hepten mit  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung

W. STROHMEIER und W. REHDER-STIRNWEISS

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 9. Oktober 1970)

Der Komplex  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ , gelöst in Toluol, isomerisiert 1-Hepten in 5 Stunden bei  $90^\circ$  nicht, während unter den Bedingungen der Hydrierung bei  $70^\circ$  eine Isomerisierung beobachtet wurde<sup>1</sup>. Im Gegensatz dazu isomerisiert  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  unter  $\text{N}_2$  bei  $70^\circ$ , gelöst in Toluol, 1-Hepten mit einer Halbwertszeit von  $\tau \sim 5$  Minuten zum statistischen Gemisch<sup>1</sup> von *cis/trans* = 1/1. Bei  $25^\circ$  ist die Halbwertszeit dieser Isomerisierung bereits 120 Stunden, während die Halbwertszeit der Hydrierung von 1-Hepten mit diesem Katalysator nur 4 Stunden beträgt. Man könnte nun versucht sein, die Kinetik der Hydrierung ohne Berücksichtigung der Isomerisierung auszuwerten. Die Ergebnisse mit  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  zeigten jedoch, dass unter den Bedingungen der Hydrierung die Isomerisierung sehr viel schneller verlaufen kann. Wir haben daher bei der Hydrierung von 1-Hepten mit  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  in Abständen von 30 Minuten die Reaktionslösung auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Das Ergebnis ist in Fig. 1a aufgetragen. Bereits nach 30 Minuten liegt ein Gemisch von 51% 1-Hepten; 22% 2-*cis*-Hepten; 10% 2-*trans*-Hepten und 17% Heptan vor. In dieser Zeit wurden somit  $\sim 32\%$  des eingesetzten 1-Hepten isomerisiert. Die Isomerisierung verläuft also unter den Bedingungen der Hydrierung wesentlich schneller als unter  $\text{N}_2$  und auch schneller als die Hydrierung selbst, da in dieser Zeit nur 17% Heptan gebildet wurde.

Der analoge Effekt (Fig. 1b) tritt bei der Hydrierung von 2-*cis*-Hepten auf. Die Reaktionsmischung enthält nach 4 Stunden bereits 51% 2-*trans*-Hepten und nur noch 19% 2-*cis*-Hepten, sowie 30% Heptan. Die Halbwertszeit der Isomerisierung von 2-*cis*-Hepten bei gleichen Bedingungen unter  $\text{N}_2$  liegt bei  $\sim 16$  Tagen. Beim 2-*trans*-Hepten liegen die Effekte in der gleichen Richtung (Fig. 1c), allerdings verlaufen hier Hydrierung und Isomerisierung langsamer als bei 1- und 2-*cis*-Hepten.

## DISKUSSION

Analog zu dem Hydrierungskatalysator  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  isomerisiert  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , gelöst in Toluol unter den Bedingungen der Hydrierung 1-Hepten wesentlich rascher als unter  $\text{N}_2$ , und mit  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  verläuft die Isomerisierung unter  $\text{H}_2$  schneller als die Hydrierung. Dagegen wurde in Benzol als Lösungsmittel gefunden, dass

$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  1-Penten bereits unter  $\text{N}_2$  sehr schnell isomerisiert, und unter  $\text{H}_2$  die Isomerisierung und Hydrierung etwa gleich schnell verlaufen<sup>2</sup>. Ob dieser Effekt auf die Alkylgruppe  $\text{R}'$  in  $\text{R}'\text{CH}=\text{CH}_2$  oder auf das Lösungsmittel zurückzuführen ist, müsste noch untersucht werden. Am Beispiel der Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  in Toluol konnte allerdings gezeigt werden, dass die Hydrierungskurven in Toluol im Gegensatz zu den Versuchen in Benzol einen anderen Verlauf aufzeigen<sup>3</sup>.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Lösungen von  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  in Toluol unter  $\text{N}_2$  bei  $25^\circ$  über viele Stunden gelb blieben, während in Benzol<sup>2</sup> eine Farbänderung nach rot eintrat und eine  $\sim 10\%$  Zersetzung pro Stunde beobachtet wurde.

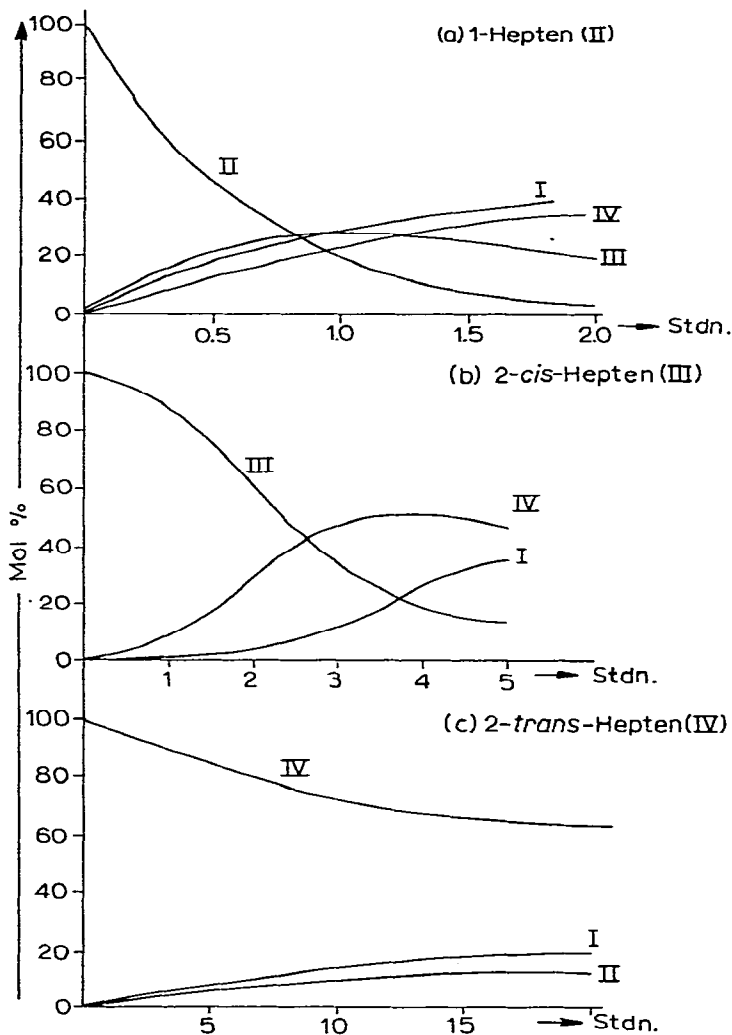


Fig.1. Isomerisierung von (a) 1-Hepten; (b) 2-cis-Hepten und (c) 2-trans-Hepten mit  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung.  $[\text{KaH}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $[\text{Hepten}] = 1.0 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $t = 25^\circ$ ; Lösungsmittel: Toluol. I, Heptan; II, 1-Hepten; III, 2-cis-Hepten; IV, 2-trans-Hepten.

## EXPERIMENTELLES

Die Herstellung des Komplexes, die Apparatur sowie die Methode der Hydrierung und der gaschromatographischen Analysen wurden bereits mitgeteilt<sup>1</sup>. Die Lösungen von  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  in Toluol blieben bei  $25^\circ$  unter  $\text{N}_2$  oder  $\text{H}_2$  während der in Fig.1 angegebenen Reaktionszeiten gelb.

## DANK

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

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 417.
- 2 M. Yagupsky und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (London) Ser. A*, (1970) 941.
- 3 W. Strohmeier, W. Rehder-Stirnweiss und R. Fleischmann, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

*J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C22–C24