

Preliminary communication

Reaktivität der Katalysatoren $MCl(CO)L_2$ und $MH(CO)L_3$ ($M = Ir$ und Rh) bei der Isomerisierung und Hydrierung von 1-Hepten

WALTER STROHMEIER, ROBERT FLEISCHMANN und WOLFGANG REHDER-STIRNWEISS

Physikalisch Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 16. November 1972)

Die Isomerisierung von Olefinen mit Übergangsmetallkomplexen ist seit längerer Zeit bekannt^{1–3}. Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, dass homogene Hydrierungskatalysatoren wie z.B. $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ unter den Bedingungen der Hydrierung ebenfalls Isomerisierungskatalysatoren sind⁴. Die bei der Hydrierung durch Isomerisierung von 1-Alkenen entstehenden 2-*cis* und 2-*trans*-Alkene werden katalytisch zum Teil wesentlich langsamer als die 1-Alkene hydriert⁵. Die Hydrierungsgeschwindigkeit der 1-Alkene als Funktion der Zeit wird daher immer langsamer. Effektive homogene Hydrierungskatalysatoren für 1-Alkene müssen somit bei hoher Hydrierungsgeschwindigkeit eine minimale Isomerisierungsgeschwindigkeit besitzen. Es erhebt sich nun die Frage, von welchen Faktoren die katalytische Isomerisierungsgeschwindigkeit abhängt. Aus diesem Grunde wurden Versuche zur Isomerisierung unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Für die Isomerisierung von 1-Hepten (1- C_7) 2-*cis*-Hepten (2-*c*- C_7) und 2-*trans*-Hepten (2-*tr*- C_7) in Toluol bei 80° unter N_2 mit $IrCl(CO)L_2$ ergab sich, dass die Isomerisierungsgeschwindigkeit für $L \equiv PPh_3 > P(C_6H_{11})_3 > P(OPh)_3$ ist⁶. Unter den Bedingungen der Hydrierung ist die Isomerisierung wesentlich schneller, aber die relative Abstufung der Isomerisierungsgeschwindigkeit unter H_2 als Funktion von L in $IrCl(CO)L_2$ ist die gleiche wie unter N_2 ⁶. Um einen ersten Überblick über die Reaktivität von Komplexverbindungen mit unterschiedlichem Zentralatom und Struktur bezüglich der Isomerisierung von 1- C_7 unter N_2 zu gewinnen, wurden Versuche mit den Hydrierungskatalysatoren $RhH(CO)(PPh_3)_3$, $IrH(CO)(PPh_3)_3$, $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ und $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 1 enthalten.

Bei 25° isomerisiert nur $RhH(CO)(PPh_3)_3$ unter N_2 1-Hepten mit messbarer Geschwindigkeit. Bei 70° ist die Isomerisierungsgeschwindigkeit von $RhH(CO)(PPh_3)_3 \gg IrH(CO)(PPh_3)_3 > IrCl(CO)(PPh_3)_2 \gg RhCl(CO)(PPh_3)_2$. Diese Reihenfolge ist aber genau die Abstufung für die Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit $r(H_2)$ von 1-Hepten mit diesen Hydrierungskatalysatoren^{*7}. Diese vorläufigen Ergebnisse geben den Hinweis,

*Siehe Lit. 4, Tab. 13 Seite 89. $r(H_2)$ ($mMol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$) ist die Hydrierungsgeschwindigkeit bei kleinem Umsatz, wobei die Hydrierung der Isomeren noch nicht ins Gewicht fällt.

TABELLE 1
 REAKTIVITÄT VON KOMPLEXVERBINDUNGEN K_a ALS ISOMERISIERUNGSKATALYSATOREN UNTER N_2 -ATMOSPHÄRE GEGENÜBER 1-HEPTEN (1-C₇).
 [K_a] $5 \cdot 10^{-3}$ Mol · l⁻¹; [1-C₇] 0.8 Mol · l⁻¹; Solvent, Toluol; t, Reaktionszeit.

t	Temp. (°C)	Produktzusammensetzung (Mol %) nach der Reaktionszeit t mit K_a												
		RhH(CO)(PPh ₃) ₃			IrH(CO)(PPh ₃) ₃			IrCl(CO)(PPh ₃) ₂			RhCl(CO)(PPh ₃) ₂			
		1-C ₇	2-c-C ₇	2-tr-C ₇	1-C ₇	2-c-C ₇	2-tr-C ₇	1-C ₇	2-c-C ₇	2-tr-C ₇	1-C ₇	2-c-C ₇	2-tr-C ₇	
2	25	74	20	16	100	0	0	100	0	0	0	100	0	0
10	25	32	46	22	100	0	0	100	0	0	0	100	0	0
20	25	15	57	28	100	0	0	100	0	0	0	100	0	0
2	70	3	40	57	97	2	1	98	1	1	1	100	0	0
10	70	0	41	59	87	9	4	90	5	5	5	100	0	0
20	70	0	39	61	74	18	8	80	10	10	10	100	0	0

dass effektive Hydrierungskatalysatoren auch gute Isomerisierungskatalysatoren sind. Somit wird die eingangs gestellte Bedingung für einen effektiven Hydrierungskatalysator für 1-Alkene: "minimale Isomerisierungsgeschwindigkeit r_{is} bei maximaler Hydrierungsgeschwindigkeit $r(H_2)$ " sich nur schwer realisieren lassen. Optimale Ausbeuten an hydriertem Produkt bei nicht zu langen Reaktionszeiten lassen sich nur erreichen, wenn bei gegebener Temperatur die Hydrierungsgeschwindigkeit grösser als die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist. In Tab. 2 sind die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen zusammengestellt. Bei 25° wird mit $RhH(CO)(PPh_3)_3$ in 4 Stunden unter H_2 50% Heptan gebildet. Bei 70° ist die Ausbeute an Heptan in 4 Stunden aber nur 18%, da 1-Hepten sehr schnell zu 2-*cis*-2-*trans*-Hepten isomerisiert wird, und das gebildete Heptan zur Hauptsache nur noch durch Hydrierung der Isomeren gebildet werden kann. Umgekehrt erhält man mit dem weniger aktiven Komplex $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ in 4 Stunden bei 70° 81% Heptan, da die Isomerisierung nur sehr träge abläuft und somit auch nach längerer Reaktionszeit noch genügend 1-Hepten für die Hydrierung vorhanden ist.

TABELLE 2

ISOMERISIERUNG UND HYDRIERUNG VON 1-HEPTEN MIT DEN KATALYSATOREN Ka NACH 4 STUNDEN REAKTIONSZEIT
 $[Ka] 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[1\text{-Hepten}] 0.8 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Solvent, Toluol.

Ka	t (°C)	Produktverteilung (Mol %)				
		unter N_2		unter H_2		Heptan
		1-C ₇	Σ Isomer.	1-C ₇	Σ Isomer.	
$RhCl(CO)(PPh_3)_2$	25	100	0	100	0	0
$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	25	100	0	100	0	0
$IrH(CO)(PPh_3)_3$	25	100	0	91	1	8
$RhH(CO)(PPh_3)_3$	25	58	42	0	50	50
$RhCl(CO)(PPh_3)_2$	70	100	0	0	19	81
$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	70	96	4	0	52	48
$IrH(CO)(PPh_3)_3$	70	94	6	20	60	20
$RhH(CO)(PPh_3)_3$	70	2	98	0	82	18

Ein Vergleich der Tab. 1 mit Tab. 2 zeigt, dass analog zu $IrCl(CO)L_2$ ⁶ auch die Komplexe $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, $IrH(CO)(PPh_3)_3$ und $RhH(CO)(PPh_3)_3$ unter den Bedingungen der Hydrierung 1-Hepten schneller isomerisieren als unter N_2 .

VERSUCHSTEIL

Die Isomerisierung wurde in einem zwecks Thermostatisierung doppelwandigem zylindrischen Gefäss von 10 ml Inhalt durchgeführt. Der seitliche Ansatz des Gefässes war mit einer Vacuumapparatur verbunden, der senkrechte Ansatz war mit einer Teflon-

membran verschlossen. Die Entnahme der Proben erfolgte mit einer Spritze nach Durchstechen der Membran. Die Experimente wurden unter absolutem Ausschluss von Luft durchgeführt, da sonst die Ergebnisse nicht reproduzierbar sind. Der quantitative Nachweis der Isomeren erfolgte mit dem Varian Gaschromatograph Modell 1525 unter Verwendung einer Kapillarsäule. Die Komplexe $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ wurden nach der Literatur hergestellt^{7,8}.

DANK

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

LITERATUR

- 1 R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2272.
- 2 R.B. Hudson, P.C. Taylor, D.E. Webster und P.B.P. Wells, *Disc. Faraday Soc.*, 46 (1968) 37.
- 3 J. Halpern, *Advan. Chem. Series*, 70 (1968) 1.
- 4 G.G. Eberhardt und L. Vaska, *J. Catalysis*, 8 (1967) 183.
- 5 siehe z.B.: W. Strohmeier, *Fortschr. Chem. Forschung*, 25 (1972) 71.
- 6 W. Strohmeier und R. Fleischmann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 163.
- 7 J.J. Levison und S.D. Robinson, *J. Chem. Soc. (London)*, A (1970) 2947.
- 8 J.H. McCleverty und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* Band VIII, p. 221.