

## KATALYTISCHE ISOMERISIERUNG VON HEPTENEN MIT $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$

WALTER STROHMEIER und ROBERT FLEISCHMANN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 8. März 1972)

### SUMMARY

1-, 2-*cis*-, 2-*trans*-, and 3-*trans*-heptenes ( $\text{C}_7$ ) are isomerized either very slowly or not at all with  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  at  $80^\circ\text{C}$  in toluene and under  $\text{N}_2$ . However, under the conditions of hydrogenation fast isomerisation takes place. With  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  as catalyst the rate of isomerisation decreases the order:  $1\text{-C}_7 \sim 2\text{-cis-C}_7 > 3\text{-trans-C}_7 > 2\text{-trans-C}_7$ . This sequence is independent of the ligand L in  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ , however, with a particular isomer the rate of isomerisation is a function of L in the order  $\text{L} = \text{PPh}_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{P}(\text{OPh})_3$ .

The overall rate of hydrogenation of an olefin depends on the rate of isomerisation and hydrogenation of all isomers formed during hydroisomerisation.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die 1-, 2-*cis*-, 2-*trans*- und 3-*trans*-Heptene ( $\text{C}_7$ ) werden bei  $80^\circ\text{C}$  in Toluol von  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  unter  $\text{N}_2$  nur sehr langsam oder überhaupt nicht isomerisiert. Unter den Bedingungen der Hydrierung erfolgt schnelle Isomerisierung. Mit dem Katalysator  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  nimmt die Isomerisierungsgeschwindigkeit in der Reihe:  $1\text{-C}_7 \sim 2\text{-cis-C}_7 > 3\text{-trans-C}_7 > 2\text{-trans-C}_7$  ab. Diese Reihenfolge ist vom Liganden L in  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  unabhängig, jedoch nimmt für ein spezielles Isomeres die Isomerisierungsgeschwindigkeit in der Reihe für  $\text{L} = \text{PPh}_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{P}(\text{OPh})_3$  ab.

Die Gesamtgeschwindigkeit der Hydrierung eines Olefins hängt ab von der Geschwindigkeit der Isomerisierung und Hydrierung aller Isomere, welche während der Hydroisomerisierung gebildet werden.

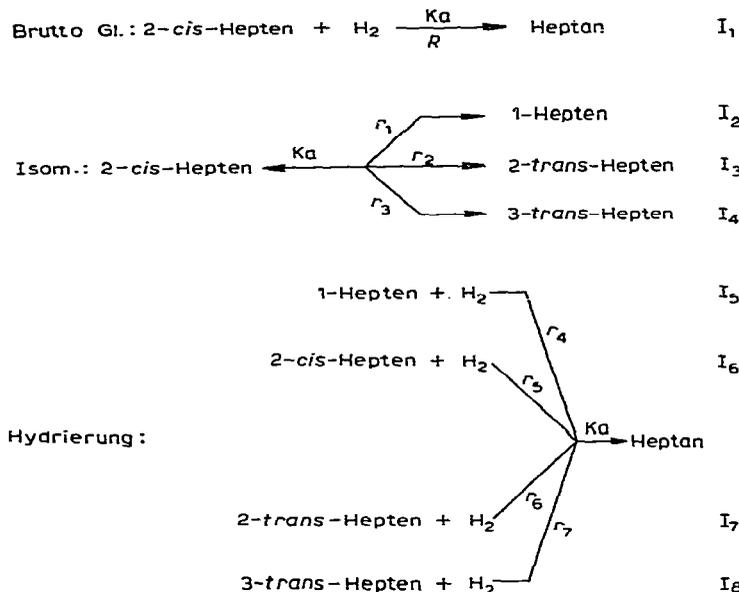
---

### EINLEITUNG

Bei den Untersuchungen zur homogenen katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit Komplexverbindungen der Übergangsmetalle wurde immer wieder beobachtet, dass parallel zur Hydrierung auch eine Isomerisierung abläuft<sup>1-3</sup>. Weiterhin wurde gefunden, dass Übergangsmetallkomplexe auch bei Abwesenheit von Wasserstoff die Doppelbindung verschieben können<sup>2,4,5</sup>. Bei der Auswertung der kinetischen Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung muss somit die Kinetik der Isomerisierung berücksichtigt werden. Wie Schema 1 zeigt, wird dann selbst ein so einfaches System, wie 2-*cis*-Hepten +  $\text{H}_2$  + Katalysator (Ka)

sehr komplex, da in der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit  $R$  der Hydrierung sieben Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_x$  der Einzelschritte stecken, welche, nachdem die Reaktion gestartet wurde, gleichzeitig ablaufen.

## SCHEMA 1



Ausserdem sind die Isomerisierungsreaktionen  $\text{I}_2\text{--I}_4$  Gleichgewichtsreaktionen mit den Gleichgewichtskonstanten  $K_2$ ,  $K_3$  und  $K_4$ , die zunächst unbekannt sind. Da weiterhin gefunden wurde, dass mit dem Katalysator  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  die Isomerisierung unter den Bedingungen der Hydrierung wesentlich schneller abläuft als unter Stickstoff<sup>6</sup>, können die Werte  $r_1$ ,  $r_2$  und  $r_3$  experimentell nicht separat erfasst werden. Um nun überhaupt eine Information zu erhalten, wie die Geschwindigkeiten der Isomerisierung und Hydrierung von Olefinen von deren Struktur abhängen und sich als Funktion der Liganden des Katalysators ändern, wurde die Isomerisierung der Heptene ( $\text{C}_7$ ):  $1\text{-C}_7$ ,  $2\text{-cis-C}_7$ ,  $2\text{-trans-C}_7$  und  $3\text{-trans-C}_7$  in Toluol mit dem Katalysator  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  als Funktion von  $X$  und  $L$  experimentell bestimmt.

## DISKUSSION

*Isomerisierung unter  $N_2$* 

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist anfangs klein und nimmt in der Reihe  $1\text{-C}_7 > 2\text{-trans-C}_7 > 2\text{-cis-C}_7$  ab. Als Funktion des Liganden  $L$  in  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  nimmt sie in der Reihe für  $L = \text{PPh}_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{P}(\text{OPh})_3$  ab. Dieser Effekt ist für  $1\text{-C}_7$  deutlich erkennbar, aber bereits bei  $2\text{-trans-C}_7$  kommt es nur noch mit  $L = \text{PPh}_3$  zu einer Isomerisierung. Mit dem Komplex  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  wurde unter gleichen Bedingungen und  $90^\circ$  auch mit  $1\text{-Hepten}$  keine Isomerisierung beobachtet<sup>7</sup>.

TABELLE 1

HOMOGENE KATALYTISCHE ISOMERISIERUNG VON HEPTENEN UNTER  $\text{N}_2$  IN TOLUOL  
 SEI  $80^\circ$  MIT  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ;  $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $[\text{C}_7] = 0.8 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Eingesetztes Olefin	L (Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ )	Produktverteilung (Mol %) nach h Stunden											
		1-C <sub>7</sub>			2-cis-C <sub>7</sub>			2-trans-C <sub>7</sub>			$\Sigma$ Isomere <sup>a</sup>		
		1 h	4 h	8 h	1 h	4 h	8 h	1 h	4 h	8 h	1 h	4 h	8 h
1-C <sub>7</sub>	$\text{PPh}_3$	99	96	92	0	1	2	1	3	6	1	4	8
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	100	98	96	0	0.5	1	0	1.5	3	0	2	4
	$\text{P}(\text{OPh})_3$	100	98.5	97	0	0.5	1	0	1	2	0	1.5	3
2-cis-C <sub>7</sub>	$\text{PPh}_3$	0	0	0	100	100	100	0	0	0	0	0	0
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	0	0	0	100	100	100	0	0	0	0	0	0
	$\text{P}(\text{OPh})_3$	0	0	0	100	100	100	0	0	0	0	0	0
2-trans-C <sub>7</sub>	$\text{PPh}_3$	0	0	0	0.5	2	4	99.5	98	96	0.5	2	4
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
	$\text{P}(\text{OPh})_3$	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0

Ausschliesslich des eingesetzten Heptens.

### Isomerisierung unter $\text{H}_2$

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Isomerisierung unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung als Funktion des Liganden L in  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  für 1-C<sub>7</sub>, 2-cis-C<sub>7</sub>, 2-trans-C<sub>7</sub> und 3-trans-C<sub>7</sub> zusammengefasst.

Man erhält aus Tabelle 2 die folgenden Informationen:

(a) Die Isomerisierung der Heptene verläuft unter  $\text{H}_2$  wesentlich schneller als unter  $\text{N}_2$  (Tabelle 2, Spalte 8 und Tabelle 1); (b) die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist von 1-C<sub>7</sub> ~ 2-cis-C<sub>7</sub> > 3-trans-C<sub>7</sub> > 2-trans-C<sub>7</sub> (Tabelle 2, Spalte 8, Werte für 1 h). Dieser Effekt ist innerhalb der experimentellen Genauigkeit unabhängig vom Liganden L; (c) für die untersuchten Olefine ist die Isomerisierungsgeschwindigkeit mit  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  für L =  $\text{PPh}_3$  >  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  >  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , was auch für die Isomerisierung unter  $\text{N}_2$  gefunden wurden (Tabelle 1); (d) bei der Isomerisierung von 2-trans-C<sub>7</sub> wurde kein 3-cis-C<sub>7</sub> im Reaktionsgemisch gefunden (Tabelle 2, Zeile 2, Spalte 7) und auch sehr wenig 2-trans-C<sub>7</sub>. Die Isomerisierung verläuft in Richtung des 2-cis-C<sub>7</sub> und 1-C<sub>7</sub>. Dass mit dem Katalysator  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  mit L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  und  $\text{P}(\text{OPh})_3$  im Reaktionsgemisch kein 1-C<sub>7</sub> nachgewiesen werden konnte, liegt an der wesentlich grösseren Hydrierungsgeschwindigkeit  $r_{\text{H}_2}$  (Tabelle 2, Spalte 10) für 1-C<sub>7</sub>. Da die Isomerisierung von 2-trans-C<sub>7</sub> mit L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  und  $\text{P}(\text{OPh})_3$  langsam verläuft, wird das gebildete 1-C<sub>7</sub> weghydriert.

### Bildungsgeschwindigkeit des Heptans

Aus der Spalte 10 der Tabelle 2 folgt, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit  $r_{\text{H}_2}$  für 1-Hepten wesentlich grösser ist als für die Isomeren. Bezüglich des Liganden L im Katalysator  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  nimmt  $r_{\text{H}_2}$  für 2-cis-, 2-trans- und 3-trans-C<sub>7</sub> in der Reihe für L =  $\text{PPh}_3$  ~  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  >  $\text{P}(\text{OPh})_3$  ab. Die effektive Bildung von Heptan hängt nun von dem Zusammenspiel der Hydrierungsgeschwindigkeiten und Isomerisierungsgeschwindigkeiten sämtlicher Komponenten ab, was besonders deutlich wird

TABELLE 2

HOMOGENE KATALYTISCHE ISOMERISIERUNG VON HEPTENEN (C<sub>7</sub>) BEI T=80° IN TOLLUOL MIT IrCl(CO)<sub>2</sub> UNTER DEN BEDINGUNGEN DER HYDRIERUNG ALS FUNKTION DER LIGANDEN L. [IrCl(CO)<sub>2</sub>] = 2 × 10<sup>-3</sup> Mol · l<sup>-1</sup>; [C<sub>7</sub>] = 0,8 Mol · l<sup>-1</sup>; p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 470 mmHg.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10															
Einge- setztes Hepten	L (Katalysator IrCl(CO) <sub>2</sub> )	Produktverteilung (Mol %) nach h Stunden																						
		1-C <sub>7</sub>		2-cis-C <sub>7</sub>		2-trans-C <sub>7</sub>		3-trans-C <sub>7</sub>		3-cis-C <sub>7</sub>		Σ Isomere <sup>a</sup>		Heptan		r <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>b</sup> (mmol · l <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )								
		1 h	2 h	4 h	1 h	2 h	4 h	1 h	2 h	4 h	1 h	2 h	4 h	1 h	2 h	4 h	1 h	2 h	4 h					
1	1-C <sub>7</sub>		38	3	0	12	15	10	32	46	37	0	0	0	0	0	0	44	61	47	18	36	53	8,9
			43	27	21	5	5	1	12	18	18	0	0	0	0	0	0	17	23	19	40	50	60	6,25
			80	72	28	1	2	7	2	6	25	0	0	0	0	0	0	3	8	32	17	20	40	6,25
2	2-cis-C <sub>7</sub>		10	20	25	31	20	12	36	25	18	8	4	4	0	0	0	54	49	47	15	31	41	0,98
			2	2	0	75	24	13	13	50	12	2	2	4	0	0	0	17	54	16	8	22	61	0,66
			1	0	0	95	93	84	2	4	10	0	0	1	0	0	0	3	4	11	2	3	5	0,26
3	2-trans-C <sub>7</sub>		0	1	2	5	14	12	93	70	34	0	2	4	0	0	0	5	17	18	2	13	48	0,56
			0	0	0	2	7	12	92	75	50	1	2	3	0	0	0	3	9	15	5	16	35	0,66
			0	0	0	1	2	4	98	96	90	0	0	2	0	0	0	1	2	6	1	2	4	0,13
4	3-trans-C <sub>7</sub>		0	0	0	8	8	6	5	10	20	79	71	58	5	6	6	18	24	32	3	5	10	0,72
			0	0	0	0	0	0	5	7	8	85	76	67	2	3	2	7	10	8	8	14	23	1,06
			0	0	0	1	1	3	1	2	6	96	94	86	1	1	2	3	4	10	1	2	3	0,06

<sup>a</sup> Ausschliesslich des eingesetzten Heptens. <sup>b</sup> Hydrierungsgeschwindigkeit bis zur Bildung von 5% Heptan.

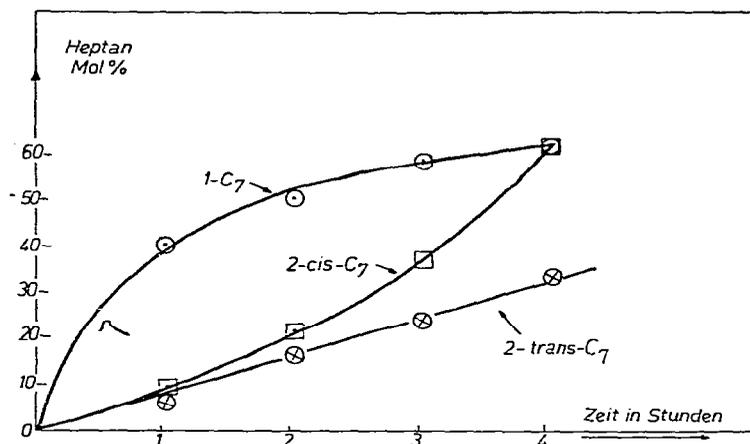


Abb. 1. Hydrierungs-Zeit-Kurve für 1-C<sub>7</sub>; 2-cis-C<sub>7</sub> und 2-trans-C<sub>7</sub> mit dem Katalysator  $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$  unter den Bedingungen der Tabelle 3.

am Beispiel der Hydrierung von 1-C<sub>7</sub> und 2-cis-C<sub>7</sub> mit  $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ .

Mit diesem Katalysator ist für 1-C<sub>7</sub> sowohl die Isomerisierungs- als auch die Hydrierungsgeschwindigkeit gross. Da zu Beginn der Hydrierung nur reines 1-C<sub>7</sub> vorliegt, wird sehr schnell Heptan gebildet. Dadurch und durch die gleichzeitig einsetzende Isomerisierung nimmt die Konzentration von 1-C<sub>7</sub> sehr schnell ab und die Heptanbildung als Funktion der Zeit wird immer langsamer. Die Hydrierungskurve für 1-C<sub>7</sub> ist konvex gekrümmt (Abb. 1).

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Hydrierung von 2-cis-C<sub>7</sub>, das zu Beginn nur langsam hydriert wird. Durch die schnelle Isomerisierung zum 1-C<sub>7</sub>, das schnell hydriert wird, nimmt jedoch mit der Zeit die Heptanbildung zu. Die Hydrierungskurve ist konkav gekrümmt (Abb. 1). Beim 3-trans-C<sub>7</sub> dagegen erhält man durch das Zusammenspiel der Isomerisierungs- und Hydrierungsgeschwindigkeit eine fast lineare Hydrierungskurve.

Diese 3 Beispiele zeigen deutlich, dass aus dem Typ der Hydrierungs-Zeit-Kurve kein Rückschluss auf die wahre Reaktivität des Katalysators bezüglich der Hydrierung eines Substrates gezogen werden kann. Man erhält jedoch eine angenäherte Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{H}_2}$  (Tabelle 2, Spalte 10), wenn man nur die Werte der H<sub>2</sub>-Aufnahme zu Beginn der Hydrierung, wenn die Isomerisierung noch zu vernachlässigen ist, nimmt.

Für die praktische Durchführung von Hydrierungsreaktionen folgt aus diesen Informationen, dass auch ein in Bezug auf z.B. 2-cis-C<sub>7</sub> zunächst wenig aktiver Hydrierungskatalysator wie  $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$  über eine längere Reaktionsdauer sehr effektiv werden kann, wenn er das eingesetzte Olefin schnell zu einem Isomeren umlagert, das vom ihm schnell hydriert aber langsam isomerisiert wird.

#### *Einfluss von X in $\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ auf die Isomerisierung*

Am Beispiel des 1-Heptens wurde der Einfluss des geladenen Liganden X in  $\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  auf die Isomerisierung unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung untersucht. Die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen, dass die Isomerisierungsgeschwindigkeit auch vom Liganden X abhängt. Sie nimmt in der Reihe  $\text{X} = \text{OH} >$

TABELLE 3

HOMOGENE KATALYTISCHE ISOMERISIERUNG VON 1-HEPTEN BEI  $T=80^\circ$  IN TOLUOL MIT  $\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  UNTER DEN BEDINGUNGEN DER HYDRIERUNG ALS FUNKTION DER LIGANDEN X.  $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $[\text{C}_7] = 8 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $p_{\text{H}_2} = 470 \text{ mmHg}$ .

$\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$		Produkte (Mol %) nach h Stunden														
X	$\nu(\text{CO})$	1-C <sub>7</sub>			2-cis-C <sub>7</sub>			2-trans-C <sub>7</sub>			$\Sigma(\text{cis} + \text{trans})$			Heptan		
		1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
OH	1932	38	12	8	33	40	36	18	24	21	51	64	57	11	24	35
F	1954	52	30	19	24	34	38	12	15	15	36	49	43	12	21	28
Cl	1957	38	3	0	12	15	14	32	46	42	32	61	56	18	36	44
NO <sub>2</sub>	1980	87	53	33	5	22	31	3	13	20	8	35	51	5	12	16

F ~ Cl > NO<sub>2</sub> ab (Tabelle 3, Spalte 6; 1 h). In dieser Reihe nimmt auch die Elektronendichte am Iridiumatom ab, wie die Änderung der  $\nu(\text{CO})$ -Werte (Tabelle 3 Spalte 2) zeigt.

Weiterhin ist interessant, dass auch die Verhältnisse von *cis*:*trans* vom Liganden X abhängen. So ist für X=F und Cl die Summe von *cis*+*trans* nach 1 Stunde praktisch identisch (Tabelle 3, Spalte 6; 36% und 32%) aber das Verhältnis von *cis*:*trans*=2:1 für X=F und 1:2.7 für Cl.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Verbindungen  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  wurden nach der Literatur hergestellt<sup>8</sup>. Bei den Versuchen zur Isomerisierung unter N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> wurden in geeigneten Zeitabständen über eine Gummimembran mit einer Spritze Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen und diese im Aerograph 1520 B unter Verwendung einer Kapillarsäule in die Komponenten aufgetrennt. Die Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Isomeren lag bei  $\pm 3\%$ . Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung war nicht besser als  $\pm 10\%$ . Die in den Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Parallelversuchen. Es musste unter absolutem Luftausschluss (z.B. Entgasen der Lösungsmittel) gearbeitet werden, da bei Gegenwart von kleinen Mengen an O<sub>2</sub> andere Hydrierungs- und Isomerisierungs-geschwindigkeiten erhalten werden.

#### DANK

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

#### LITERATUR

- 1 G. C. Bond und R. A. Hillyard, *Discus. Faraday Soc.*, 46 (1968) 20.
- 2 P. Abley und F. J. McQuillin, *Discus. Faraday Soc.*, 46 (1968) 31.
- 3 B. Hudson, P. C. Taylor, D. E. Webster und P. B. Wells, *Discus. Faraday Soc.*, 46 (1968) 37.
- 4 A. J. Birch und G. S. R. Subba-Rao, *Tetrahedron Letters*, (1968) 3797.
- 5 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C27.
- 6 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1971) C22.
- 7 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 417.
- 8 L. Vaska und J. Poene, *Chem. Commun.*, (1971) 418.