

Preliminary communication

Isomerisierung der Heptene mit dem Katalysator $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$

W. STROHMEIER und W. REHDER-STIRNWEISS

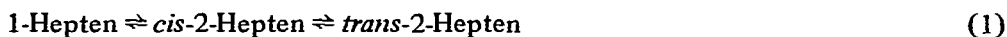
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 6. März 1970)

Gewisse Komplexverbindungen der Uebergangsmetalle katalysieren direkt die Isomerisierung von Olefinen¹. Andere Komplexverbindungen, wie z.B. $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ (X = Halogen, L = phosphorhaltiger Ligand) isomerisieren 1-Hepten, gelöst in Toluol, nur unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung², während 1-Octen von $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$, gelöst in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder CHCl_3 , bereits beim Erhitzen unter Rückfluss isomerisiert wird³. Sollen nun die kinetischen Daten von homogenen katalytischen Hydrierungsreaktionen der Olefine quantitativ ausgewertet werden, so muss eine eventuelle Isomerisierung des Olefins durch den Katalysator getrennt untersucht werden. Da uns der Mechanismus von Hydrierungsreaktionen mit $\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3$ als Katalysator interessiert, untersuchten wir die Isomerisierung von 1-, *cis*- und *trans*-2-Hepten mit $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ in Toluol als Lösungsmittel. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Man erkennt, dass $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ alle 3 Heptene bis zum thermodynamischen Gleichgewicht isomerisiert. Die angegebenen Halbwertszeiten τ wurden auf die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen der *cis*- und *trans*-Form bezogen, da 1-Hepten bei 70° bereits in 30 Minuten zu dem statistischen Gemisch von *cis/trans* = 1/1 isomerisiert wird, während die folgende Isomerisierung des *cis*- zum *trans*-2-Hepten nur sehr langsam abläuft.

Innerhalb einer Isomerisierungszeit von 20 Tagen wurde keine Bildung von 3-Heptenen beobachtet, wobei die Nachweisgrenze für 3-Heptene bei 3% lag.

Aus den freien Bindungsenthalpien ΔG_{25° ⁴ der Heptene (Tab. 1, Nr. 10) kann für das Gleichgewicht (1) die Konzentration der einzelnen Heptene im



Gleichgewicht berechnet werden. Die Werte sind in Spalte 11 angegeben. Die Uebereinstimmung dieser theoretischen Werte mit den experimentellen Werten der Tab. (Nr. 1-3) ist sehr gut, wenn man bedenkt, dass die relative Genauigkeit der ΔG -Werte etwa ± 0.1 kcal ist und die gaschromatographische Konzentrationsbestimmung bei $\pm 3\%$ liegt.

Aus der nur geringen Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K = [\textit{trans}\text{-2-Hepten}] / [\textit{cis}\text{-2-Hepten}]$ berechnet sich die Enthalpieänderung $\Delta H_{\textit{cis} \rightarrow \textit{trans}} \sim 1$ kcal.

TABELLE 1

GLEICHGEWICHTSEINSTELLUNG BEI DER ISOMERISIERUNG VON 1-, *cis*-2-, *trans*-2-HEPTEN MIT $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ALS KATALYSATOR IN TOLUOL; $[\text{Hepten}] = 1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}^{-1}$

Nr.	Temp. (°C)	Eingesetztes Olefin	Zusammensetzung in Mol % nach Gleichgewichtseinstellung			
			1-Hepten	<i>cis</i> -2-Hepten	<i>trans</i> -2-Hepten	τ
1	25	1-Hepten	0	24	76	~ 5 Tage
2		2- <i>cis</i> -Hepten	0	24	76	~16 Tage
3		2- <i>trans</i> -Hepten	0	24	76	~16 Tage
4	45	1-Hepten	0	22	78	~ 1 Tag
5		2- <i>cis</i> -Hepten	0	22	78	~ 4 Tage
6		2- <i>trans</i> -Hepten	0	22	78	~ 4 Tage
7	70	1-Hepten	0	20	80	~4-5 Min
8		2- <i>cis</i> -Hepten	0	20	80	~ 2 Tage
9		2- <i>trans</i> -Hepten	0	20	80	~ 2 Tage
10	25	freie Bildungs-enthalpie ΔG_{25}^4	21,77	20,98	20,35	
11	25	thermodynam. GL. Gew. aus ΔG	6	24	70	

EXPERIMENTELLES

Die Trennung der einzelnen Isomeren erfolgte gaschromatographisch mit dem Fraktometer 116 Perkin-Elmer und dem Aerograph 1520 B Varian. Säulenfüllungen: Diäthylenglykol/ AgNO_3 /Chromosorb P 60/80 für die Trennung von *trans*-2-, *cis*-3-, *cis*-2- und 1-Hepten; und Oxidipropionitril/Celite 545/60/100 für die Trennung von *trans*-3- und *trans*-2-Hepten. Die Versuche zur Isomerisierung wurden unter Stickstoff durchgeführt, der Komplex $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ nach der Literatur hergestellt⁵.

DANK

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

LITERATUR

- 1 Siehe z.B. B. Hudson, P.C. Taylor, D.E. Webster und P.B. Wells, *Disc. Faraday Soc.*, 46 (1968) 37, dort weitere Literaturhinweise.
- 2 W. Strohmeier und W. Rehder-Stirnweiss, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 417.
- 3 P. Abley und F.J. McQuillin, *Disc. Faraday Soc.*, 46 (1968) 31.
- 4 G.J. Janz, *Estimation of thermodynamic Properties of organic compounds*, Academic Press, New York, 1958.
- 5 D. Evans, G. Yagupsky und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 2660.