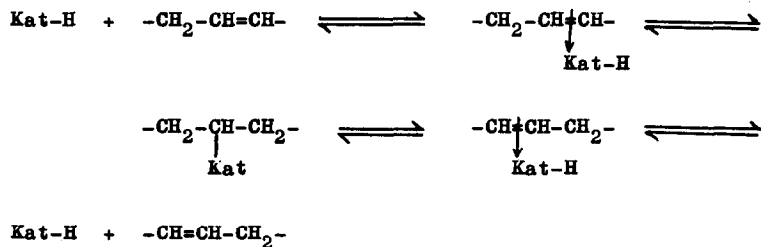


ZUR FRAGE DER DURCH EDELMETALLSALZE DER VIII. NEBENGRUPPE  
 KATALYSIERTEN DOPPELBINDUNGSISOMERISIERUNG IN MONOOLEFINEN.

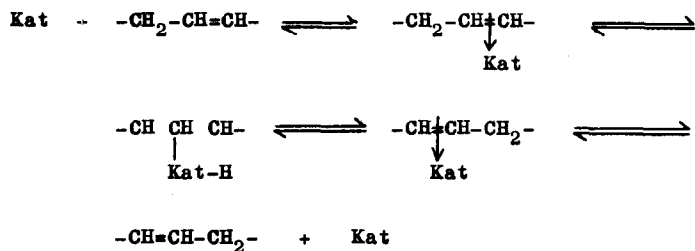
Friedrich Asinger, Bernhard Fell und Peter Krings <sup>1)</sup>  
 Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule Aachen

(Received 13 December 1965)

Zahlreiche Verbindungen von Übergangselementen, die in der Lage sind, mit Monoolefinen lockere Koordinationsverbindungen zu bilden wie z. B. Eisencarbonyle oder einige Salze bzw. Komplexverbindungen von Übergangselementen, können eine durchgreifende Doppelbindungsisomerisierung in Olefinen katalysieren <sup>2a-d)</sup>. Vor allem in neuerer Zeit sind sehr viele Beispiele für solche koordinationskatalysierten Isomerisierungsreaktionen bekannt geworden <sup>3)</sup>. Alle diese Reaktionen verlaufen primär über eine  $\pi$ -Komplexbildung des Olefins mit dem Katalysator. Liegt der Katalysator dabei in der Hydridform vor wie z. B.  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  <sup>4)</sup> oder  $\text{H}_3\text{Ir}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$  <sup>5)</sup>, so findet die Doppelbindungsisomerisierung des Olefins gemäß folgendem Reaktionsschema statt.



Liegt der Katalysator nicht in einer Hydridform sondern lediglich als ein koordinativ ungesättigtes Molekül wie z. B.  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  [aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  oder  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  durch photochemischen oder thermischen Zerfall <sup>2b)</sup>] vor, so erfolgt die Bindungs-isomerisierung über die intermediäre Bildung einer  $\pi$ -Allyl-Verbindung des Katalysators mit dem Olefin:



Eine Unterscheidung, nach welchem der beiden Mechanismen eine koordinationskatalysierte Bindungsisomerisierung erfolgt, ist meist sehr schwierig zu treffen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Bindungsisomerisierung mit einem Gemisch von tritiummarkiertem Olefin und einem durch Destillation leicht abzutrennenden radioinaktiven Olefin anderer C-Zahl durchzuführen. Findet bei der Isomerisierung keine Übertragung des Tritiums auf das radioinaktive Olefin statt, so kann die Reaktion nur nach dem intramolekularen  $\pi$ -Allyl-Mechanismus verlaufen sein. Für den Fall der durch Eisen-carbonyl katalysierten Doppelbindungsisomerisierung eines Monoolefins konnte ein solcher intramolekularer Reaktionsverlauf von uns experimentell einwandfrei bewiesen werden <sup>6)</sup>. Findet dagegen während der Reaktion ein Isotopenaustausch zwischen den Olefinen statt, so liegt der erstgenannte intermolekulare Hydrid-Mechanismus vor. Bei einem nur geringen Isotopenaustausch besteht die Möglichkeit, daß die Reaktion gleichzeitig nach beiden Mechanismen abläuft, wie wir es aufgrund unserer Versuche für die durch Eisen-carbonylwasserstoff bewirkte Olefinisomerisierung anneh-

men 6). Von Phillipson und Wells 7) wird berichtet, daß die Bindungsisomerisierung eines Monoolefins mit Hilfe von Hydrierkontakten wie z. B. Raneykobalt sowohl nach einem Hydrid-Mechanismus als auch nach einer Art  $\pi$ -Allyl-Mechanismus erfolgen kann, je nachdem ob die Metalloberfläche mit Wasserstoff belegt oder wasserstofffrei ist.

Um einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf der durch Edelmetallsalze der VIII. Nebengruppe des Periodensystems katalysierten Bindungsisomerisierung zu erhalten, setzten wir ein Olefingemisch bestehend aus in Allylstellung tritiummarkiertem n-Octen-(1) und radioinaktivem n-Hexen-(1) in die Reaktion ein und prüften, ob und in welchem Ausmaß ein Isotopenaustausch stattfindet. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Isotopenaustauschversuchen bei der Isomerisierung mit Palladium-, Platin- und Rhodiumchlorid zusammengefaßt.

Man erkennt, daß vor allem bei höheren Isomerisierungsgraden ein sehr weitgehender Isotopenaustausch bis zur gleichmäßigen Aktivitätsverteilung über alle Olefine stattfindet. Dies beweist eindeutig den intermolekularen Hydrid-Mechanismus der Bindungsisomerisierung in einem Monoolefin mit diesen Katalysatoren.

Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Isomerisierungsversuche mit den verschiedenen Katalysatoren im Detail. Die insbesondere bei den geringen Isomerisierungsgraden zu beobachtende Stereoselektivität der Reaktion, die zu einer von der thermodynamisch stabilen Gleichgewichtslage abweichenden bevorzugten cis-2-Olefinbildung führt, kann als weiteres Indiz für den Hydrid-Mechanismus gewertet werden. Einen sehr ähnlichen Befund erhielten wir nämlich auch bei der durch Kobaltcarbonylwasserstoff

katalysierten Reaktion <sup>6)</sup>, für den ein solcher Hydrid-Mechanismus als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann <sup>4)</sup>.

TABELLE 1

Isotopenaustausch bei der Doppelbindungsisomerisierung eines Gemisches von allyltritiertem n-Octen-(1) und radioinaktivem n-Hexen-(1) mit PdCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub> und RhCl<sub>3</sub> <sup>\*)</sup>

Vers. Nr.	Katalysator	-Konz. [Mol-%]	-temp. [°C]	-zeit [Stdh]	Isomeris. grad <sup>**) [°]</sup>	Tritium-austausch <sup>***) [%]</sup>
1	PdCl <sub>2</sub>	10	80	5	96	49
2	PdCl <sub>2</sub>	10	80	0.5	96	40
3	PdCl <sub>2</sub>	1	25	14	47	8
4	RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	10	80	4	78	23
5	PtCl <sub>2</sub>	1	80	5	58	7

<sup>\*)</sup> Ansatz: 3 g (27 mMol) n-Octen-(1) und 3 g (36 mMol) n-Hexen-(1)

<sup>\*\*)</sup> Isomerisierungsgrad = Anteil an isomerisiertem 1-Olefin in Prozent

<sup>\*\*\*)</sup> Tritiumaustausch = Tritiumaktivität des isomerisierten n-Hexens nach dem Versuch bezogen auf die Aktivität des eingesetzten allyltritierten n-Octen-(1)

Über die Natur des wirksamen Katalysators bei der durch Salze und Komplexverbindungen der Edelmetalle der VIII. Nebengruppe bewirkten Bindungsisomerisierung geben weiterhin die folgenden Beobachtungen Auskunft, die von uns und

TABELLE 2

Isomerisierung von n-Octenen mit PdCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub> und PtCl<sub>2</sub> als Katalysatoren

Vers. Nr.	Olefin	Katalysator (-Konz.) [Mol-%]	Reaktions-temp.-zeit [°C] [Stdn]	-(1)		-(2)		[%] n-Octen-		-(3)		-(4)	
				cis	trans	cis	trans	Summe	cis	trans	Summe	cis	trans
1	n-Octen-(1)	PdCl <sub>2</sub> (1)	60 1.5	29	16	25	41	6	15	21	3	7	10
2	"	PdCl <sub>2</sub> (1) nicht aktiviert	60 1.5	1	11	31	42	6	28	34	5	18	23
3	trans-n-Octen-(4)	PdCl <sub>2</sub> (1) nicht aktiviert	60 1.5	1	10	29	39	7	28	35	5	20	25
4	"	PdCl <sub>2</sub> (1) aktiviert	60 1.5	1	9	32	41	6	29	35	4	20	24
5	n-Octen-(1)	RhCl <sub>3</sub> (1)	80 0.5	92	5	3	8	-	-	-	-	-	-
6	"	" (10)	50 15	64	19	17	36	-	-	-	-	-	-
7*)	"	" (10)	50 15	2	13	42	55	6	23	29	3	11	14
8**)	"	" (1)	50 3	1	14	48	62	5	21	26	3	9	11
9	"	PtCl <sub>2</sub> (1)	80 1.5	88	3	6	9	1	2	3	-	1	1
10	"	PtCl <sub>2</sub> (1)	80 5	42	13	22	35	4	12	16	2	5	7

\*) Zusatz von 10 Mol-% Äthanol bez. auf n-Octen-(1)

\*\*) Zusatz von 50 Mol-% Äthanol bez. auf n-Octen-(1)

z. T. auch von anderer Seite gemacht wurden. So läßt sich die doppelbindungsisomerisierende Wirksamkeit des Palladium-II-chlorids beispielsweise dadurch steigern, daß man es zunächst in verd. Salzsäure löst und anschließend die Salzsäure wieder abdampft. Das zurückbleibende Palladium-II-chlorid ist im Gegensatz zum nicht aktivierten Palladium-II-chlorid sowohl in n-Hexen-(1) als auch in n-Octen-(1) löslich. Die Ergebnisse von Davies <sup>8)</sup>, der 2-Methylpenten-(1) mit PdCl<sub>2</sub> nicht isomerisieren konnte, dürften auf inaktives PdCl<sub>2</sub> zurückzuführen sein. Wir konnten nämlich 2-Methylpenten-(1) und auch 4-Methylpenten-(1) mit aktiviertem PdCl<sub>2</sub> sehr leicht in das thermodynamisch stabile Gleichgewichtsgemisch aller stellungs- und cis-trans-isomeren 2-Methylpentene umwandeln (vgl. Tabelle 3). Der von Davies <sup>8)</sup> postulierte Carben-Mechanismus der Olefinisomerisierung ist deshalb nicht zutreffend.

TABELLE 3

Isomerisierung von Methylpentenen mit PdCl<sub>2</sub> als Katalysator \*)

Vers. Nr.	Olefin	Katalys.- Vorbehandlg.	[%] 2-Methylpenten-					-(4)
			-(1)	-(2)	cis- -(3)	trans- -(3)	Sum- me	
1	2-Methylpenten-(1)	PdCl <sub>2</sub> nicht aktiviert	<u>96</u>	<u>2</u>	0.5	1	<u>1.5</u>	<u>0.5</u>
2	"	PdCl <sub>2</sub> aktiv.	<u>13</u>	<u>74</u>	2	10	<u>12</u>	<u>1</u>
3	4-Methylpenten-(1)	PdCl <sub>2</sub> aktiv.	<u>13</u>	<u>73</u>	2	11	<u>13</u>	<u>1</u>

\*) Reaktionstemp.: 70°C; Reaktionszeit: 4 Stdn.; Katalysatorkonzentration: 1 Mol-%.

Auch ein Zusatz von Alkohol wirkt auf Edelmetallsalzkatalysatoren wie  $\text{RhCl}_3$  aktivierend <sup>2c)</sup>. Bei der Isomerisierung eines tritiummarkierten Olefins findet dabei ein Isotopenaustausch zwischen dem Olefin und dem Alkohol statt (vgl. Tabelle 4, Versuch 1). Die Bildung eines Metallhydridkomplexes aus dem Metallsalz und Alkohol nach der folgenden Gleichung erklärt diesen Austausch zwanglos:



Die Tatsache, daß ein Zusatz von Essigsäure ebenfalls fördernd auf die Doppelbindungsisomerisierung wirkt, obwohl hier kein Isotopenaustausch eintritt, läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß Essigsäure nur Lösungsvermittler nicht aber echter Kokatalysator der Reaktion ist (vgl. Tabelle 4, Versuche 2 und 3). Die Ausbildung der Hydridstufe erfolgt hier entweder durch Reaktion mit Wasser (Kristallwasser) im Sinne obiger Reaktionsgleichung (1) oder durch Verunreinigungen peroxidischer Natur im Olefin, wie dies von Coffey <sup>5)</sup> wahrscheinlich gemacht werden konnte. Vor allem innenständige Olefine bilden sehr leicht Hydroperoxide, so daß z. B. trans-n-Octen-(4) auch schon mit nicht aktiviertem  $\text{PdCl}_2$  vollständig isomerisiert werden kann (vgl. Tabelle 2, Versuche 1 bis 4).

TABELLE 4

Isotopenaustausch zwischen tritiummarkiertem n-Octen-(1) und radioinaktivem Kokatalysator bei der Isomerisierung mit  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  \*)

Vers. Nr.	Katalysator	Kokatalysator	Isomeris.-grad **) [%]	Tritium-austausch **) [%]
1	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99	13
2	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	97	0
3	$\text{PdCl}_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	97	1

\*) Reaktionstemp.:  $50^\circ\text{C}$ ; Reaktionszeit: 4 Stdn.; Katalysatorkonz.: 1 Mol-% bez. auf Olefin, Molverhältnis Olefin : Kokatalysator = 1 : 1.

\*\*) vgl. Tabelle 1 Fußnoten.

Wir werden demnächst an anderer Stelle eingehender über unsere Arbeiten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei den koordinationskatalysierten Olefinreaktionen mit Hilfe isoto-penmarkierter Olefine berichten.



- 1) Teil der Dissertation P. Krings, Technische Hochschule Aachen 1965.
- 2a) F. Asinger, B. Fell und G. Collin, Chem. Ber. 96, 716 [1963].
  - b) F. Asinger, B. Fell und K. Schrage, ebenda 98, 372, 381 [1965].
  - c) J. F. Harrod und A. J. Chalk, J. Amer. chem. Soc. 86, 1776 [1964].
  - d) N. R. Davies, Austral. J. Chem. 17, (2) 212 [1964].
- 3) Eine Übersichtsarbeit über die Doppelbindungsisomerisierung in Monocolefinen wird demnächst in der Zeitschrift Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie erscheinen.
- 4) R. F. Heck und D. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 [1961].
- 5) R. S. Coffey, Tetrahedron Letters 43, 3809 [1965].
- 6) B. Fell, P. Krings und F. Asinger, Unveröff. Versuche, deren Publikation demnächst an anderer Stelle erfolgt.
- 7) J. J. Phillipson und P. B. Wells, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 222.
- 8) N. R. Davies, Nature (London) 201, 490 [1964]; vgl. hingegen auch M. B. Sparke, L. Turner und J. M. Wenham, J. Catalysis 4 (3), 332 [1965].