

HYDRIERUNG UND ISOMERISIERUNG VON OLEFINEN
MIT HOMOGEN GELÖSTEN PHOSPHIN-RHODIUM-KOMPLEXEN (1)

L. Horner, Helga Büthe (2) und H. Siegel (3)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 7 June 1968; received in UK for publication 17 June 1968)

Im Zusammenhang mit unseren phosphororganischen Studien (4), unseren komplexchemischen Untersuchungen (5) und unseren Versuchen zum Vorgang der Wasserstoffübertragung (1) haben wir in unserem Arbeitskreis seit etwa zwei Jahren auch die Homogenhydrierung mit Komplexen des Rhodiums und Iridiums untersucht. Eine jüngst erschienene Arbeit aus dem Arbeitskreis von Wilkinson (6) hat uns jetzt veranlaßt, eine Reihe eigener Beobachtungen zu veröffentlichen, welche die Befunde von Wilkinson bestätigen und erweitern.

Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrierung von Cyclohexen mit $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ in Benzol.

Folgende Lösungsmittel beschleunigen die Wasserstoffaufnahme eines Standardansatzes (3): Alkohole, Phenol, Aceton; Äthanol und Nitrobenzol am stärksten (Faktor ca. 1,55). Offene und cyclische Äther, Nitromethan, Malonester und Dimethylformamid verlangsamten die Hydrierung; Dimethylsulfoxyd, Acetonitril, Chloroform, Chlorbenzol und Eisessig inhibieren die Hydrierung praktisch vollständig. Eine Beschleunigung der Hydrierung um einen Faktor 2,5 erbringt der Zusatz einer äthanolischen Lösung von Lithiumbromid bzw. -jodid zum Standardansatz (3).

Die Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von sterischen Faktoren (7) konnte bestätigt werden. α -Olefine und α -Acetylenverbindungen werden schneller hydriert als mehrfach substituierte Olefine und Acetylenverbindungen. Die Hydriergeschwindigkeiten von Cyclohexen, 1-Methylcyclohexen, 3-Methylcyclohexen, 4-Methylcyclohexen und Methylencyclohexan verhalten sich wie 1:0,01:0,63:0,80:0,87. Die Hydrierung liefert nur cis-Verbindungen; cis-Olefine werden schneller hydriert als trans-Olefine (3). Eine Isomerisierung von

Olefinen wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Einfluß der Phosphinliganden auf die Hydriergeschwindigkeit.

Den Einfluß P-ständiger Liganden auf die Hydriergeschwindigkeit haben 1967

Stern, Chevallier und Sajus (8) sowie Wilkinson und Mitarb. (6) studiert.

Gleichartige Untersuchungen laufen unabhängig davon seit zwei Jahren in unserem Arbeitskreis. Wie die obengenannten Autoren (6), (8) erzeugen auch wir die Phosphinkomplexe "in situ" lediglich mit der Variante, daß wir nicht den Cyclo-octen- (6), sondern bevorzugt den Hexadien(1,5)-Komplex des Rhodiums (9) und Hexen-1 als Substrat verwenden. Die Hydriergeschwindigkeit mit $[(C_6H_5)_3P]_3 \cdot RhCl$ unter Standardbedingungen beträgt 15 ml H_2 /Min.

Tab. 1: Hydrierung von 10^{-2} Mol Hexen-1 mit $0,5 \cdot 10^{-4}$ Mol $[Rh(1,5-C_6H_{10})Cl]_2$ in Gegenwart verschiedener tertiärer Phosphine in 20 ml Benzol bei 30^0

Phosphin	Rh:P	Anfangsgeschwindigkeit ml H_2 /Min
1 Triphenyl	1:3,0	16
2 Tri(p-tolyl)- *	1:4,5	21
3 Tri(p-tolyl)- *	1:3,0	29
4 Tri(p-tolyl)- *	1:2,4	38
5 Diphenyl-p-dimethyl-aminophenyl	1:2,7	56
6 Tri(p-methoxyphenyl)	1:3,0	33
7 Tri(p-methoxyphenyl) *	1:2,5	47
8 Tri(p-chlorphenyl)-	1:2,2	1,7
9 Diphenyl-p-acetyl-phenyl	1:2,2	ca. 6
10 Phenyl-bis-(p-diphenyl)-	1:2,2	ca. 1
11 Tri(α -naphthyl)-	1:2,2	< 0,1
12 Diphenyl-äthyl-	1:2,0	10
13 Diphenyl-äthyl-	1:3,0	0,2
14 Tris-morpholino-	1:2,2	ca. 1
15 Tri-n-butyl-	1:2,2	2,5
16 Tri-n-butyl-	1:3,0	0,2

* mit $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$. In den Versuchen 11 und 12 wurde Isomerisierung beobachtet.

Aus Tabelle 1 ergibt sich:

1. Die Hydriergeschwindigkeit ist am größten bei einem Rh-Phosphin-Verhältnis ca. 1:2,2

2. Elektronendonatoren im aromatischen Kern erhöhen, Elektronenacceptoren im aromatischen Kern erniedrigen die Hydriergeschwindigkeit.

3. Aliphatische und großvolumige Substituenten verlangsamen die Hydrierung. Diese Fakten müssen bei der von uns geplanten stereospezifischen Hydrierung mit optisch aktiven tertiären Phosphinen berücksichtigt werden.

Homogenhydrierung und Isomerisierung mit einem direkt aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Phosphin und Base bereiteten Katalysator (2).

In einem Hydriergefäß werden $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Phosphin und Base in einer Mischung Benzol/Äthanol (2:1) unter Luft vereinigt; danach sofort 15 Min. unter H_2 geschüttelt und anschließend das Olefin zugesetzt. Das Olefin nimmt sofort Wasserstoff auf. Über das Ergebnis orientiert Tab. 2.

Tab.2: Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von Penten-1 von Art und Menge des molaren Verhältnisses an Phosphin bzw. Base zu Rh.
(Rh:Olefin = 1:100) Temp. = 24°C

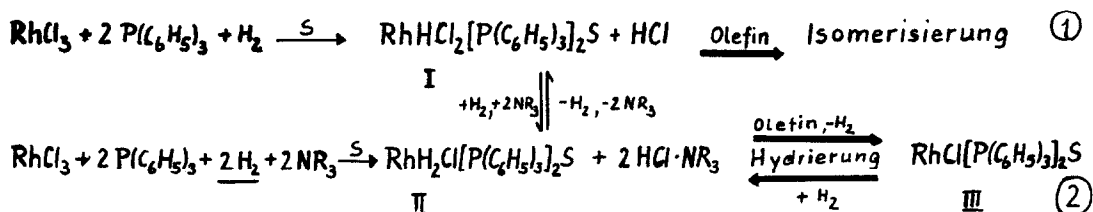
Phosphin	Phosphin/ RhCl_3	Base	Base/ Rh/Cl_3	ml H_2 /Min
Triphenyl	1,5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	2,5	12
"	2,0	"	2,5	14
"	2,5	"	2,5	16
"	3,0	"	2,5	9
"	4,0	"	2,5	1,6
"	2,5	"	1,5	1,4
"	2,5	"	2,0	4
"	2,5	"	3,0	14
"	2,5	"	3,5	10
"	2,5	"	4,0	10
Tri(p-tolyl)	2,5	"	2,5	20
Tri(p-methoxyphenyl)	2,5	"	2,5	25
Triphenyl	2,5	NaOC_2H_5	2,5	13
"	2,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3,0	9

Mit $\text{Rh} [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Cl}$ beträgt die H_2 -Aufnahme/Min 11 ml und nach Zusatz von 1 Moläquivalent Triäthylamin 12 ml.

Versuche haben ergeben, daß bei gleicher Arbeitsweise auch mit Rutheniumchlorid und Natriumhexachloroiridat hydrieraktive Katalysatorsysteme gewonnen wer-

den können.

Ohne Basenzusatz reagiert das Katalysatorsystem stark sauer und lagert zugesetztes Penten-1 in seine Isomeren im thermodynamischen Gleichgewicht um (vgl. Tab. 3). Aus isolierten Reaktionsprodukten des Rhodiums (I, II (S = P-(C₆H₅)₃), III) schließen wir, daß Hydrierung und Isomerisierung nach folgendem Reaktionsschema ablaufen: (S = Lösungsmittel oder P(C₆H₅)₃)



Tab.3: Isomerisierung und Hydrierung von Penten-1 mit einem nach Gleichung (1) dargestellten Katalysatorsystem (Molverhältnis Olefin:Metall = 100:1)

(C ₆ H ₅) ₃ P/RhCl ₃	Reaktionszeit Min.	Pentan %	Isomere Pentene		
			1-Penten %	2-trans- %	2-cis- %
6	60	9	92,5	2,3	5,2
	120	18,3	89,7	4,6	5,7
4	60	23,1	88,7	5,2	6,2
	260	64,7	60,4	18,9	20,8
2,25	60	33,5	46,4	10,6	43,0
	260	52,3	1,1	80,3	18,8

Literaturhinweise

- (1) Versuche zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 17. Mitteilung
16. Mitteilung: L.Horner und R.-J. Singer, Chem.Ber. z.Z. im Druck
- (2) Auszug aus der geplanten Dissertation
- (3) Auszug aus der Diplomarbeit H. Siegel, Universität Mainz 1967
- (4) 60. Mitteilung L.Horner, R.Luckenbach und W.-D.Balzer,
Tetrahedron Letters No. 27, 3157 (1968)
- (5) J.P.Bercz, L.Horner und C.V.Bercz, Liebigs Ann.Chem. 703, 17 (1967)
- (6) S.Montelatici, A.van der Ent, J.A.Osborn und G.Wilkinson,
J.Chem.Soc. (A) 1968, 1054
- (7) F.H.Jardine, J.A.Osborn und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (A) 1967, 1574
- (8) R.Stern, Y.Chevallier und L.Sajus, Comptrend.C 264, 1740 (1967)
- (9) G.Winkhaus und H.Singer, Chem.Ber. 99, 3602 (1967)