

## ISOMERISIERUNGEN OLEFINISCHER CARBONSÄUREESTER MIT RHODIUMKOMPLEXEN

H. SINGER und J. D. UMPLEBY

Aus den Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, D 4000 Düsseldorf, Postfach 1100

(Received in Germany 21 April 1972; Received in the UK for publication 6 July 1972)

**Abstract**—A kinetic study of the isomerization of the three isomers of methyl butenoate using the catalyst system  $(\phi_3P)_3RhCl-4SnCl_2 \cdot 2H_2O$  was carried out over the temp range 35°–95°. The reversible addition of a rhodium hydride to a bonded olefin molecule has been confirmed as the mechanism of the reaction.

### EINLEITUNG

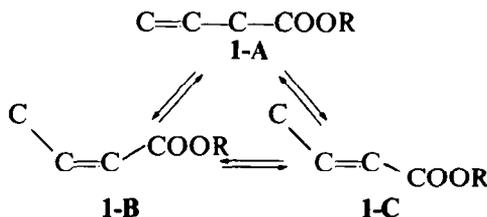
NACHDEM Versuche zur Konjugierung der isolierten Doppelbindungen im Linol-säuremethylester mit Rhodiumverbindungen<sup>1</sup> komplexe Zusammenhänge ergeben hatten, wurden kurzkettige, monoolefinische Carbonsäureester isomerisiert, um den Mechanismus der Reaktion am Beispiel einfacherer Systeme eingehender zu untersuchen.

Über die Isomerisierung von Olefinen mit Übergangsmetallkomplexen in homogener Lösung sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen.<sup>2–4</sup> Analoge Arbeiten über ungesättigte Carbonsäureester sind dagegen selten und beschränken sich auf langkettige Fettsäureester.<sup>5–6</sup>

Rhodium(III)chlorid-Hydrat und Rhodium(I)-Komplexe<sup>7–9</sup> sind recht eingehend als Katalysatoren zur Isomerisierung von Olefinen untersucht worden.  $(\phi_3P)_3RhCl(\phi=Phenyl)$  ist zur Isomerisierung phenylsubstituierter Olefine<sup>10</sup> und zur Konjugierung substituierter 1,4-Cyclohexadiene benutzt worden.<sup>11</sup>

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

**Butensäureester.** Die Isomerisierung des Buten-3-säuremethylesters **1-A** in der Gasphase zu cis-Buten-2-säuremethylester **1-B** und trans-Buten-2-säuremethylester **1-C** ist beschrieben.<sup>12</sup>



Die Gleichgewichtszusammensetzungen dieser drei Ester, die wir bei 75° und 95° in *o*-Xylol und Chlorbenzol mit dem Katalysatorsystem  $(\phi_3P)_3RhCl-4SnCl_2 \cdot 2H_2O$  erhalten haben, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Konjugation der C=C und C=O-Doppelbindungen sowie sterische Effekte werden zu der starken Begünstigung des *trans*-Isomeren **1-C** bei niedrigen Temperaturen führen.

Gewidmet Herrn Dr. Willy Manchot zum 65. Geburtstag.

TABELLE 1. GLEICHGEWICHTSZUSAMMENSETZUNGEN DER DREI BUTEN-SÄUREESTER

Lösungsmittel	Temp.	% 1-A	% 1-B	% 1-C
Gasphase <sup>12</sup>	195°	4.0	12.0	84.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	95°	1.2	6.8	92.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	75°	0.6	6.2	93.2
<i>o</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95°	0.7	5.9	93.4
<i>o</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75°	0.5	5.3	94.2

Bei den Isomerisierungen nimmt die Konzentration des jeweils eingesetzten Butensäureesters in einer Zeitabhängigkeit nach 1. Ordnung für den Hauptteil der Reaktion ab. Die daraus abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1-A}$ ,  $k_{1-B}$  und  $k_{1-C}$  enthalten die Summe der Konstanten der Hin- und Rückreaktionen des betreffenden Esters und sind von den Katalysatorkonzentrationen abhängig. Diese Konstanten können deshalb nur zu Vergleichen herangezogen werden (Tabelle 2 und 3).

TABELLE 2. EXPERIMENTELL ERHALTENE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k_{1-A}$ ,  $k_{1-B}$  UND  $k_{1-C}$  (45–50 mg ( $\phi_3P$ )<sub>3</sub>RhCl, 42–50 mg SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 3 ml LÖSUNGSMITTEL, 0,3 ml BUTENSÄUREESTER)

Lösungsmittel	Temp	$k_{1-A} \cdot 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$k_{1-B} \cdot 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$k_{1-C} \cdot 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> OH	60°	0.6		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	60°	7.1		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	75°	38.1	1.43	0.15
<i>o</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55°	1.8		
<i>o</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75°	25.1	0.73	0.073
<i>o</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95°	155.0	6.7	0.88
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	35°	2.5		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	55°	10.9	0.4	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	75°	61.0	2.0	0.22
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	95°			1.85

Die sechs einzelnen Geschwindigkeitskonstanten sind nicht erhältlich, vor allem, weil die tatsächlichen Katalysatorkonzentrationen unbekannt sind (vgl.<sup>13</sup>). Relative Werte der sechs Geschwindigkeitskonstanten können aber nach bekannten Verfahren<sup>14, 15</sup> aus den Gleichgewichtskonzentrationen und den auf die Zeit Null extrapolierten Verhältnissen der gebildeten Mengen zweier Isomere bei Einsatz des dritten Isomeren erhalten werden:  $k_{13}/k_{12} = 2.0$ ,  $k_{21}/k_{23} = 2.7$  und  $k_{31}/k_{32} = 7$  (in *o*-Xylol bei 75°).

Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 1 aufgeführt. Der Wert  $k_{31}/k_{32} = 7$  wurde bei den Berechnungen nicht benutzt, weil er nur ungenügend reproduzierbar war. Das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeitskonstanten ergab sich dann nach den Berechnungen zu 5.5. Den relativen Geschwindigkeitskonstanten zufolge, sollten sich die Isomerisierungsgeschwindigkeiten von 1-B

und **1-C** ungefähr um den Faktor 10 und die von **1-A** und **1-B** mindestens um den Faktor 20 unterscheiden. Dieses Ergebnis wird von den experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten erfüllt (Tabelle 2).

Unter Benutzung der erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten wurde

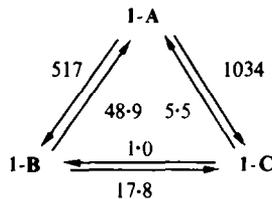


ABB 1. Relative Werte der sechs Geschwindigkeitskonstanten in *o*-Xylol bei 75°. (Der relativ grosse Fehler, mit dem die kleinste der drei Gleichgewichtskonzentrationen behaftet ist, pflanzt sich auf die sechs Konstanten fort und damit auch auf die Berechnungen, die in Abb. 2 graphisch wiedergegeben sind.)

der Konzentrations-Zeit-Verlauf der drei Isomeren ausgehend von reinem **1-A** berechnet (vgl.<sup>15</sup>). Ein Vergleich der gemessenen mit den vom Computer berechneten Daten (Abb. 2) gibt in Anbetracht des zu erwartenden Fehlers eine befriedigende Übereinstimmung.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Isomerisierungen ist nicht bekannt. Es ist aber anzunehmen, dass schon unterschiedliche Komplexstabilitäten

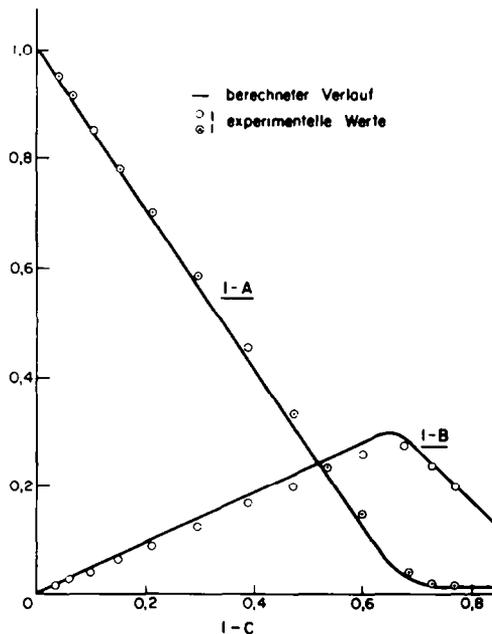


ABB 2. Isomerisierung von **1-A** (bei 75° in *o*-Xylol)

der betreffenden Olefine die Geschwindigkeit der Isomerisierung beeinflussen, da die Verdrängung eines Phosphinliganden vom Rhodiumkomplex durch ein Olefinmolekül einen einleitenden Schritt der Reaktion darstellen wird. Es ist bekannt, dass die Abdissoziation eines Phosphinmoleküls aus diesem Komplex durch Alkohole inhibiert wird.<sup>16</sup> Ähnlich gedeutet werden könnte unser Befund, dass die Isomerisierung von 1-A bei 40° in Methanol ungefähr um den Faktor 10 langsamer ist als in Benzol (Tabelle 2).

Eine Induktionsperiode wurde mit dem Katalysator  $(\phi_3P)_3RhCl \cdot 4SnCl_2 \cdot 2H_2O$  nicht beobachtet, der aktive Komplex muss also sehr rasch gebildet werden. Im Gegensatz dazu tritt mit  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ -Hydrat,  $4SnCl_2 \cdot 2H_2O$  und wenig Methanol in Benzol eine ausgeprägte Induktionsperiode auf (ungefähr 15 Min. bei 60°), wie sie typisch ist für eine Reaktion mit vorangehender Reduktion und Hydridkomplexbildung. 1-A wird aber von diesem Katalysatorsystem bei 60° nach der Induktionsperiode 12 Mal schneller isomerisiert als vom Rhodiumphosphinkomplex und Zinnchloridhydrat (Tabelle 2 und 3).

TABELLE 3. MIT VERSCHIEDENEN KATALYSATORSYSTEMEN ERHALTENE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k_{1-A}$ .

Katalysator*	Lösungsmittel	Temp	$k_{1-A} \cdot 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )
$RhCl_3 \cdot 3H_2O \cdot 4SnCl_2 \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> od. CHCl <sub>3</sub>	60°	90.0
$RhCl_3 \cdot 3H_2O \cdot 4SnCl_2 \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> od. CHCl <sub>3</sub>	40°	20.0
$(\phi_3P)_3RhCl \cdot 4SnCl_2 \cdot 2H_2O$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	40°	4.0
$(\phi_3P)_2RhCOCl \cdot 4SnCl_2 \cdot 2H_2O$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	75°	0.09
$(\phi_3P)_2RhCOCl \cdot 4SnCl_2 \cdot 2H_2O$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	95°	0.39

\* Versuchsbeschreibung und Mengenangaben im experimentellen Teil.

Bei Temperaturen bis 100° wird 1-A von  $(\phi_3P)_3RhCl$  allein und auch von Zinnchloridhydrat allein nicht isomerisiert. Erst die Kombination beider ergibt einen sehr wirksamen Katalysator. Die Katalysatoraktivität ist dabei vom Molverhältnis Zinn zu Rhodium abhängig. Bei einem Verhältnis von 1:1 ist die Isomerisierungsrate sehr gering, optimal ist sie bei Zinn zu Rhodium von ca 4:1, und sie fällt dann bei Verhältnissen von grösser als 6:1 allmählich ab (Tabelle 4). Analoges ist bei der

TABELLE 4. ISOMERISIERUNG VON 1-A MIT  $(\phi_3P)_3RhCl$  UND WECHSELNDEN MENGEN  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  BEI 70° IN BENZOL\*.

Mol-Verhältnis Sn:Rh	Zeit (Stunden)	% 1-A	% 1-B	% 1-C
1:1	17.0	98.0	0.0	2.0
4:1	0.6	47.5	15.0	37.5
10:1	0.6	79.4	1.5	19.1

\* Jeweils 50 mg  $(\phi_3P)_3RhCl$  mit 12,50 bzw. 120 mg  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  sowie 0.4 ml 1-A und 5 ml Benzol.

Isomerisierung von Butenen mit Rhodium(I)-Komplexen und Zinnchlorid beobachtet worden,<sup>9</sup> nur war bei 25° die Abhängigkeit ausgeprägter und bei einem Molverhältnis von >6:1 wurde keine Isomerisierung mehr beobachtet. Die Isomerisierung des Linolsäureesters bei 140° zeigte praktisch keine Abhängigkeit vom Molverhältnis Zinn:Rhodium<sup>1</sup> zwischen 2:1 und 10:1. Es liegt nahe, anzunehmen, dass inaktive Addukte mit mehreren Molekülen Zinnchlorid bei höheren Temperaturen in stärkerem Masse dissoziieren.

Anstelle des Zinnchloridhydrats wurden einige Metallchloride in Gegenwart von etwas Wasser oder ihre Hydrate (z.B.  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) eingesetzt. Dabei erwies sich nur Quecksilber(II)chlorid als schwach wirksamer Co-Katalysator, mit dem bei 70° nach 17 Stunden 10% des Buten-3-säureesters isomerisiert war. Eine gleiche Sonderstellung des Zinnchloridhydrats als Co-Katalysator gegenüber anderen Metallchloriden ergab sich bei der Hydrierung von Diolefinen mit Platinkomplekxkatalysatoren.<sup>17</sup> Die Wirkung des Zinnchloridhydrats kann auf der Bildung von Komplexen mit dem Liganden  $\text{SnCl}_3$  und dessen speziellen Donor- und Akzeptoreigenschaften<sup>17, 18</sup> beruhen. Ausserdem wird es HCl liefern, welches den Rhodium(I)-Komplex in ein Rhodium(III)hydrid überführen kann.

Ein Rhodiumhydrid konnte bisher bei Isomerisierungen nicht direkt nachgewiesen werden.<sup>9, 13</sup> Seine Beteiligung geht aber auch in unserem Fall aus einer Reihe von Versuchen hervor. So ist z.B. der Rhodiumphosphinkomplex mit wasserfreiem Zinnchlorid praktisch inaktiv. Auch der isolierbare Komplex  $(\phi_3\text{P})_3\text{RhSnCl}_3$ <sup>19</sup> ist kein Katalysator. Erst bei Zusatz von Zinnchloridhydrat wird diese Verbindung katalytisch aktiv: Reines 1-A gab mit  $(\phi_3\text{P})_3\text{RhSnCl}_3$  in Benzol nach 16 Stunden bei 70° 96% 1-A und 4% 1-C, mit  $(\phi_3\text{P})_3\text{RhSnCl}_3 \cdot 3\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dagegen 5% 1-A, 15% 1-B und 80% 1-C.

Nach der Addition einer dem Katalysator äquivalenten Menge  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder HCl steigt die Aktivität des Systems  $(\phi_3\text{P})_3\text{RhCl} \cdot 4\text{SnCl}_2$  (wasserfrei) sofort stark an. Der Rhodiumkomplex allein wird auch bei Zusatz von  $\text{H}_2$  oder Silanen zu einem aktiven Isomerisierungskatalysator. Es ist bekannt, dass  $(\phi_3\text{P})_3\text{RhCl}$  Moleküle wie HCl,  $\text{H}_2$  oder Silane unter Bildung von Hydridkomplexen anlagert.<sup>20, 21</sup>

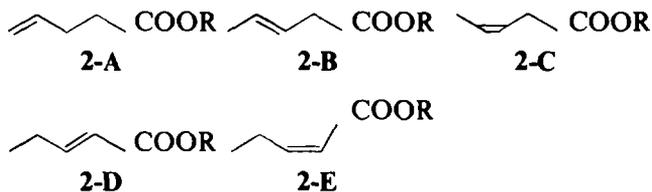
$(\phi_3\text{P})_2\text{RhCOCl}$  mit Zinnchloridhydrat ist nur ein sehr schwach wirksamer Isomerisierungskatalysator (Tabelle 3). Dieser Rhodiumcarbonylkomplex reagiert bei milden Bedingungen weder zu einem isolierbaren Komplex mit einer Rh-Sn-Bindung (vgl.<sup>22, 23</sup>), noch addiert er HCl oder  $\text{H}_2$  zu Hydridkomplexen.<sup>20</sup> Seine schwache Aktivität sollte aber bedeuten, dass auch aus diesem Carbonylkomplex bei 70–100° in geringer Konzentration aktive Verbindungen gebildet werden.

Isomerisierungen von 1-A mit  $(\phi_3\text{P})_3\text{RhCl}$  und wasserfreiem Zinnchlorid in Gegenwart von DCl oder  $\text{CH}_3\text{OD}$  haben ergeben, dass die beiden Isomerisierungsprodukte 1-B und 1-C bei geringem Umsatz kein Deuterium enthalten; dagegen wurde im Ausgangsprodukt massenspektroskopisch Deuterium nachgewiesen. Bei hohem Isomerisierungsgrad war der *trans*-Ester 1-C zu  $\frac{1}{3}$  deuteriert und nach seinem KMR-Spektrum ganz bevorzugt in 3-Stellung deuteriert ( $\text{CH}_3\text{—CD=CH—COOCH}_3$ ). R. Cramer hat völlig analoge Ergebnisse bei der Isomerisierung von Buten-1 mit Rhodiumkomplexen in Gegenwart von DCl oder  $\text{CH}_3\text{OD}$  erhalten.<sup>13</sup>

Bei der beschriebenen Isomerisierung der Butensäureester ist ein Rhodiumhydrid an der Reaktion beteiligt, denn es findet ein H-D-Austausch mit protischen, deuterierten Lösungsmitteln in Gegenwart des Katalysators statt. Da die Deuterierung in

3-Stellung im Butensäureester eintritt, kann ein Mechanismus über Allyl- oder Allylhydridkomplexe<sup>24</sup> ausgeschlossen werden. Die Isomerisierung wird vielmehr über die rasche, reversible Addition eines Rhodiumhydrids an ein gebundenes Alken zu einem Rhodiumalkylkomplex ablaufen. Dieser Mechanismus, der von R. Cramer in Versuchen mit Butenen bei 0° bis 25° eingehend untersucht und aufgeklärt worden ist,<sup>9, 13, 25</sup> sollte damit auch für die Butensäureester und das Katalysatorsystem  $(\phi_3P)_3RhCl-4SnCl_2 \cdot 2H_2O$  bei Reaktionstemperaturen von 30–100° gelten.

**Pentensäureester.** Vorläufige Untersuchungen an einigen weiteren kurzkettigen, monoolefinischen Carbonsäureestern haben gezeigt, dass der Penten-4-säureester 2-A von dem Katalysator  $(\phi_3P)_3RhCl-4SnCl_2 \cdot 2H_2O$  ungefähr ebenso schnell isomerisiert wird wie 1-A ( $k_{2-A} = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  bei 60°). Eine quantitative Bestimmung aller 5 Isomeren des Pentensäureesters (2-A bis 2-E)



war gaschromatographisch und mit Hilfe der Massen- und KMR-Spektren (vgl.<sup>26</sup>) möglich. Auch IR-spektroskopisch ist der Verlauf der Isomerisierung gut zu verfolgen, denn die für 2-A typischen Absorptionen bei 3070, 1640, 990 und 915  $\text{cm}^{-1}$  gehen völlig zurück, und neue Banden treten insbesondere bei 1660, 965 und sehr schwach bei 690  $\text{cm}^{-1}$  auf. Bei der Isomerisierung werden bevorzugt die beiden trans-Isomeren 2-B und 2-D gebildet (Tabelle 5).

TABELLE 5. ISOMERISIERUNG VON PENTEN-4-SÄURFMETHYLESTER 2-A MIT  $(\phi_3P)_3RhCl-4SnCl_2 \cdot 2H_2O$  OHNE LÖSUNGSMITTEL (Rh; ESTER =  $2 \cdot 10^{-3}$ )

Temp	Zeit (Std.)	% 2-C + 2-E	% 2-A	% 2-B	% 2-D
60°	1.25	2.1	61.2	15.8	16.4
110°	15.0	2.0	13.1	39.7	44.6

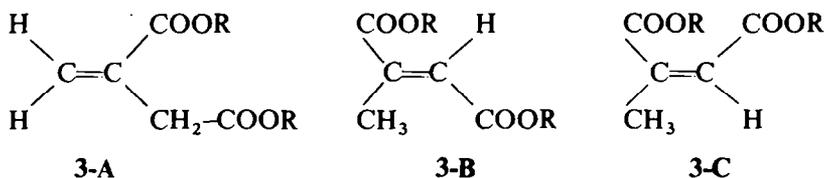
Anschliessend an einige Experimente mit dem Pentensäureester bei 100–120° wurden Rhodiumkomplexe durch Ausfällen mit Pentan isoliert. Die IR-Spektren der erhaltenen gelben Verbindungen entsprechen im NaCl-Gebiet denen von  $(\phi_3P)_3RhCl$  und  $(\phi_3P)_3RhSnCl_3$  mit Ausnahme von zwei zusätzlichen starken Absorptionen bei 1968 und 1985  $\text{cm}^{-1}$  in wechselndem Intensitätsverhältnis. Diese gelben Komplexe werden nur dann erhalten, wenn die Isomerisierungstemperatur über 100° liegt. Bei 60–80° werden aus der Reaktionslösung rotbraune Öle erhalten, die im Gebiet um 2000  $\text{cm}^{-1}$  nur schwache Absorptionen zeigen.

Einleiten von CO in eine Methylenechloridlösung des rotbraunen  $(\phi_3P)_3RhSnCl_3$  gibt nach einigen Minuten eine Farbaufhellung der Lösung, aus der ein gelbes Produkt isoliert werden kann, das ein mit den ausgefällten Katalysatorkomplexen identisches IR-Spektrum zeigt. Mit der Zeit nimmt dabei die Intensität der Bande bei 1985  $\text{cm}^{-1}$  ab und die bei 1968  $\text{cm}^{-1}$  entsprechend zu, so dass schliesslich das

Spektrum des bekannten  $(\phi_3P)_2RhCOCl$  resultiert.<sup>27</sup> Wir nehmen an, dass die Absorption bei  $1985\text{ cm}^{-1}$  dem Komplex  $(\phi_3P)_2RhCOSnCl_3$  zugeordnet werden kann, den wir aber nicht rein isolieren konnten. Dieser Komplex konnte bisher auch nicht aus den Komponenten  $(\phi_3P)_2RhCOCl$  und Zinnchlorid dargestellt werden (vgl.<sup>22, 23</sup>).

Die Decarbonylierung organischer Verbindungen mit  $(\phi_3P)_3RhCl$  ist bekannt, z. B. bei Aldehyden,<sup>20</sup> Alkoholen<sup>28</sup> bzw. Säurechloriden.<sup>29</sup> Wir haben nicht untersucht, welche Produkte dabei aus dem Pentensäureester bzw. den anderen eingesetzten Estern entstehen.

*Itaconsäureester.* Der Itaconsäuredimethylester 3-A wird von dem Rhodiumphosphinkomplex und Zinnchloridhydrat in langsamer Reaktion zu Mesaconsäureester 3-B und Citraconsäureester 3-C isomerisiert (Tabelle 6). Die drei Isomeren sind gaschromatographisch und KMR-spektroskopisch<sup>30</sup> leicht zu identifizieren.



Von den Komplexen  $(\phi_3P)_2PtCl_2$ ,  $(\phi_3P)_2PdCl_2$  und  $(\phi_3P)_3RuCl_2$ , jeweils in Gegenwart von Zinnchloridhydrat, wurde Dimethyl-Itaconat bei  $140^\circ$  nach 17 Stunden Reaktionszeit nicht isomerisiert.

*Buten-1-dicarbonsäure-2,4-dimethylester.* Die 5 Doppelbindungsisomeren des in 4-Stellung mit einer Carboxylgruppe substituierten Penten-4-säureesters 4-A

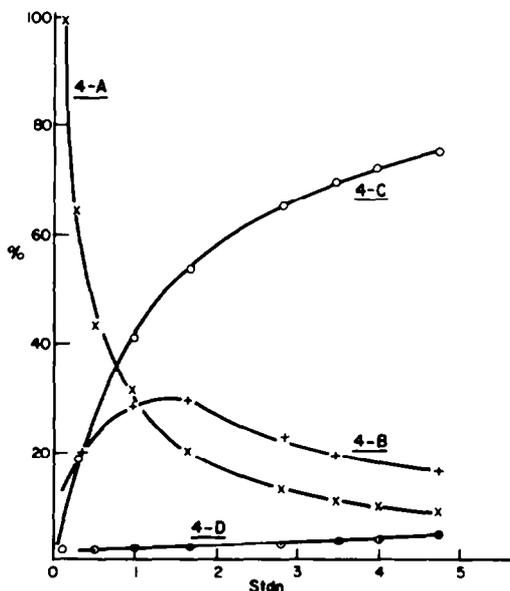


ABB 3. Isomerisierung von 4-A bei  $120^\circ$  ohne Lösungsmittel (Versuchsbeschreibung im experimentellen Teil).

(Bezeichnung der Isomeren 4-A bis 4-E analog 2-A bis 2-E) geben charakteristische KMR-Spektren, die zu ihrer Unterscheidung herangezogen werden können. Bei 80° wird 4-A von  $(\phi_3P)_3RhCl \cdot 4SnCl_2 \cdot 2H_2O$  nur sehr langsam isomerisiert und erst bei 120° wird eine günstigere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Es werden bevorzugt 4-B und 4-C gebildet (Abb 3); die Weiterisomerisierung zu 4-D und 4-E ist gering. Die Isomerisierung innenständiger sowie verzweigt substituierter Doppelbindungen ist also auch in diesem Fall gegenüber der endständiger Doppelbindungen sehr deutlich gehemmt.

#### EXPERIMENTELLES

Der *cis*-Crotonsäuremethylester 1-B wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.<sup>31</sup> Die übrigen Methylester waren im Handel erhältlich oder wurden aus den Säuren mit Diazomethan dargestellt; ihre Reinheit wurde gaschromatographisch überprüft.

$(\phi_3P)_3RhCl$ <sup>20</sup> und sein Zinnchloridaddukt<sup>19</sup> sowie  $(\phi_3P)_2RhCOCl$ <sup>27</sup> wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt.

Die IR-Spektren wurde mit einem Perkin-Elmer 621 Gerät als Flüssigfilme oder in KBr vermessen. Die KMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 Gerät in  $CCl_4$ -Lösung mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Massenspektren und die G. C.-MS-Bestimmungen wurden mit einem Atlas CH 4 Gerät aufgenommen.

*Gaschromatographie.* Für die Gaschromatogramme der Butensäuremethylester wurde ein Perkin-Elmer Fraktometer 116 E benutzt. Die Methylester der übrigen Säuren wurden mit einem Perkin-Elmer Gerät F 20 über eine Kapillarsäule getrennt.

(a) Butensäuremethylester. 2 m Säule, 5% Dinonylphthalat, 80°, 25 ml/min. Helium. Relative Retentionszeiten: Benzol 0·7; 1-A 1·0; 1-B 1·16; 1-C 1·56.

(b) Pentensäuremethylester. 25 m Säule, Diäthylenglykoladipat, 80°, 1·2 ml/min. Stickstoff. Relative Retentionszeiten: 2-C + 2-E 0·97; 2-A 1·0; 2-B 1·09; 2-D 1·15.

(c) Propendicarbonsäuredimethylester. 25 m Säule, Diäthylenglykoladipat, 80°, 4·7 ml/min. Stickstoff. Relative Retentionszeiten: 3-B 0·75; 3-A 1·0; 3-C 1·06.

(d) Butendicarbonsäuredimethylester. 25 m Säule, Diäthylenglykoladipat, 100°, 1·2 ml/min Stickstoff. Relative Retentionszeiten: 4-A 1·0; 4-B 1·05; 4-D (+4-E?) 1·27; 4-C 1·83.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift.* Die Versuche wurden in einem thermostatisierten Ölbad in kleinen Kölbchen mit einem durch eine Gummikappe verschlossenen Seitenstutzen zur Entnahme von G.C.-Proben unter Argon ausgeführt.

#### *Versuchsbeispiele*

(a) Versuch 2, Tabelle 3. 35 mg Rhodiumchloridhydrat (38·5% Rhodium), 120 mg Zinnchloridhydrat, 30  $\mu$ l Methanol und 1·35 g Butensäuremethylester in 15 ml Benzol (bzw. Chloroform) wurden auf 60° erwärmt und gerührt.

(b) Versuch 3, Tabelle 3. 46 mg  $(\phi_3P)_3RhCl$  und 42 mg  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (Sn:Rh ~ 4:1) wurden mit 0·3 ml Buten-3-säuremethylester in 3 ml Chlorbenzol auf 40° erwärmt und gerührt.

(c) Versuch 5, Tabelle 3. 35 mg  $(\phi_3P)_2RhCOCl$  und 43 mg  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (Sn:Rh ~ 4:1) wurden mit 0·3 ml Buten-3-säuremethylester in 3 ml Chlorbenzol unter Rühren auf 95° erwärmt.

(d) Versuch Abb. 3. 125 mg  $(\phi_3P)_3RhCl$  und 125 mg  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  wurden mit 10 g Buten-1-dicarbon-säure-2,4-dimethylester unter Rühren auf 120° erwärmt und alle 20 Minuten eine Probe von ~ 1  $\mu$ l für ein Gaschromatogramm entnommen.

*Danksagung*—Herrn Dr. E. Bill danken wir für die numerische Durchrechnung auf dem Computer und Herrn Dr. M. Köhler für die G. C.-MS-Bestimmungen. Herrn Dr. W. Stein danken wir für Anregungen, die zu diesen Arbeiten geführt haben.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> H. Singer, W. Stein und H. Lepper, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **74**, 193 (1972)
- <sup>2</sup> M. Orchin, *Adv. Catal.* **16**, 1 (1966)
- <sup>3</sup> G. C. Bond, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **63**, 27 (1966)

- <sup>4</sup> A. J. Hubert und H. Reimlinger, *Synthesis* 405 (1970)  
<sup>5</sup> E. N. Frankel, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **47**, 33 (1970)  
<sup>6</sup> W. J. Dejarlais und L. E. Gast, *Ibid.* **58**, 157 (1971)  
<sup>7</sup> J. F. Harrod und A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3491 (1966)  
<sup>8</sup> F. Asinger, B. Fell und P. Krings, *Tetrahedron Letters* 633 (1966)  
<sup>9</sup> R. Cramer und R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3534 (1966)  
<sup>10</sup> J. Blum und G. Pickholtz, *Israel J. Chem.* **7**, 723 (1969)  
<sup>11</sup> A. J. Birch und G. S. R. Subba Rao, *Tetrahedron Letters* 3797 (1968)  
<sup>12</sup> D. E. McGreer, *J. Org. Chem.* **25**, 852 (1960)  
<sup>13</sup> R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2272 (1966)  
<sup>14</sup> C. H. Bamford und C. F. H. Tipper, *Chemical Kinetics* Vol. 2, p. 31, Elsevier, (1969)  
<sup>15</sup> W. O. Haag und H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 387 (1960)  
<sup>16</sup> R. L. Augustine und J. F. van Peppen, *Chem. Comm.* 497 (1970)  
<sup>17</sup> J. C. Bailar und H. A. Tayim, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3420 (1967)  
<sup>18</sup> G. Wilkinson, J. F. Young und R. C. Taylor, *J. Inorg. Chem.* **5**, 20 (1966)  
<sup>19</sup> G. Wilkinson, J. F. Young und R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.* 5176 (1964)  
<sup>20</sup> J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, *Ibid.* A 1711 (1966)  
<sup>21</sup> G. Wilkinson, M. C. Baird, J. T. Mague und J. A. Osborn, *Ibid.* A 1347 (1967)  
<sup>22</sup> J. N. Crosby und R. D. W. Kemmitt, *J. Organomet. Chem.* **26**, 277 (1971)  
<sup>23</sup> G. R. Scollary und J. V. Kingston, *J. Chem. Soc. A* 3399 (1971)  
<sup>24</sup> F. G. Cowherd und J. L. von Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2157 (1969)  
<sup>25</sup> R. Cramer, *Accounts Chem. Res.* **1**, 186 (1968)  
<sup>26</sup> D. E. McGreer und R. R. Fraser, *Canad. J. Chem.* **39**, 505 (1961)  
<sup>27</sup> G. Wilkinson und J. A. McCleverty, *Inorg. Synth.* **8**, 214 (1966)  
<sup>28</sup> A. Emery, A. C. Oehlschlager und A. M. Unrau, *Tetrahedron Letters* 4401 (1970)  
<sup>29</sup> J. Blum, S. Kraus und Y. Pickholtz, *J. Organomet. Chem.* **33**, 227 (1971)  
<sup>30</sup> L. M. Jackman und R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.* 2886 (1960)  
<sup>31</sup> L. F. Hatch und S. S. Nesbitt, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 727 (1950)

TABELLE 6. ISOMERISIERUNG VON ITACONSÄUREDIMETHYLESTER 3-A MIT  $(\phi_3P)_3RhCl$  (60 mg) UND  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (50 mg)

Lösungs- mittel	3-A (g)	Temp	Zeit (Std.)	% 3-B	% 3-A	% 3-C
4 ml $C_6H_6$	4	60°	17	7.2	92.8	0.0
— —	5	140°	5	52.0	47.0	1.0