

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIAMBATTISTA CONSIGLIO

## Sull'isomerizzazione del 3,3-d<sub>2</sub>-3-fenil-1-propene catalizzata da M<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (M = Fe, Ru, Os)

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 62 (1977), n.4, p. 539–545.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1977\\_8\\_62\\_4\\_539\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1977_8_62_4_539_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



## SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

**Chimica.** — *Sull'isomerizzazione del 3,3-d<sub>2</sub>-3-fenil-1-propene catalizzata da M<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (M = Fe, Ru, Os). Nota di GIAMBATTISTA CONSIGLIO (\*), presentata (\*\*) dal Corrisp. P. PINO.*

SUMMARY. — Isomerization of 3,3-d<sub>2</sub>-3-phenyl-1-propene occurs in homogeneous medium in the presence of M<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (M = Fe, Ru, Os) as catalyst precursor. For Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> a clean π-allyl metal hydride mechanism involving a 1,3 intramolecular hydrogen shift has been confirmed. On the contrary, in the presence of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> and Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> the intermolecular hydrogen transfer found is more consistent with a 1,2-shift involving a hydrido-π-olefin complex as intermediate in the isomerization.

I tre cluster carbonilici della triade del ferro M<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> [M = Fe, (1); Ru, (2); Os, (3)] sono capaci di catalizzare la reazione di isomerizzazione di substrati olefinici [1, 2, 3]. Mentre i dati per l'isomerizzazione catalizzata da (1) sono a favore di un meccanismo π-allilico [4, 5] per lo meno per la prima fase della reazione, le prove a favore di un simile meccanismo in presenza di (2) sono molto meno convincenti [2, 6]; nessuna proposta meccanicistica è stata avanzata per la reazione condotta in presenza di (3) [3].

Ritenendo opportuno confrontare l'attività catalitica di (1), (2) e (3) abbiamo messo a punto un metodo di sintesi per la preparazione di 3,3-d<sub>2</sub>-3-fenil-1-propene (4), che è un substrato notevolmente idoneo per l'indagine del meccanismo dell'isomerizzazione catalitica [6]. Per confronto abbiamo usato anche come sistema catalitico RhH(CO)(P<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (5) [7]; per la reazione di isomerizzazione in presenza di tale sistema è stato proposto un meccanismo di 1,2-addizione eliminazione [8, 9].

Mentre il presente lavoro era in fase di conclusione è stata riportata la preparazione di (4) per altra via e la sua isomerizzazione con HCo(CO)<sub>4</sub> [10]. La purezza isotopica di (4) venne peraltro determinata soltanto mediante spettroscopia RMN e non mediante spettroscopia di massa, che permette una precisione di analisi assai maggiore.

### PARTE SPERIMENTALE

Gli spettri di massa sono stati effettuati con uno spettrometro Perkin-Elmer RMU-6 L a 12 eV.

Gli spettri RMN sono stati ottenuti con spettrometri Bruker Spectrospin WH 90 e HX 90 E.

(\*) Swiss Federal Institute of Technology, Department of Industrial and Engineering Chemistry, 8092 Zurich, Universitätstrasse 6, Switzerland.

(\*\*) Nella seduta del 16 aprile 1977.

L'analisi cromatografica in fase vapore è stata effettuata con un apparecchio Perkin-Elmer F11 usando 2 m di Apiezon L al 15% su Chromosorb W.

La separazione delle miscele di allilbenzolo, *cis*- e *trans*- $\beta$ -metilstirollo è stata effettuata per gascromatografia preparativa usando un apparecchio Perkin-Elmer F21 con 4,50 m di silicone SE52 su Chromosorb A.

I solventi usati sono stati distillati sotto azoto dopo prolungato riflusso su lega sodio-potassio o su  $\text{LiAlH}_4$ .

(1), (2) e (5) sono stati preparati secondo quanto descritto in letteratura [11, 12, 13]; (3), prodotto Strem, fu usato senza ulteriori purificazioni.

(4) è stato ottenuto per reazione di accoppiamento tra  $\alpha, \alpha$ - $d_2$ -benzil-magnesio cloruro e cloruro di vinile in etere catalizzata da [1,2-bis (difenilfosfino) etano] nichel dicloruro [14], lasciando la miscela di reazione a riflusso per 48 ore. Il dideutero allilbenzolo è stato purificato, dopo distillazione, per gas cromatografia preparativa e quindi distillato su  $\text{P}_2\text{O}_5$  sotto azoto. Resa 33%. Composizione isotopica: 0.7%  $d_0$ ; 1.3%  $d_1$ ; 98.0%  $d_2$ .

L' $\alpha, \alpha$ - $d_2$ -benzilcloruro è stato preparato a partire da benzoato di metile (prodotto Fluka) per riduzione con  $\text{LiAlD}_4$  (prodotto Merk, Sharp & Dohme) [5] e successiva clorurazione con tetracloruro di carbonio e trifenilfosfina [15]. L'allilbenzolo era un prodotto Fluka, purificato per distillazione su  $\text{P}_2\text{O}_5$  sotto azoto.

#### CONDIZIONI USATE PER L'ISOMERIZZAZIONE DELL'ALLILBENZOLO

a) In presenza di (1): Eptano 6 ml; allilbenzolo 1 ml; (1)  $2.7 \cdot 10^{-5}$  moli. Temperatura di reazione: 80 °C.

b) In presenza di (2): Eptano 10 ml; allilbenzolo 2 ml; (2)  $7.82 \cdot 10^{-5}$  moli. Temperatura di reazione 82 °C.

c) In presenza di (3): Ottano 3 ml; allilbenzolo 2 ml; (3)  $1.65 \cdot 10^{-5}$  moli. Temperatura di reazione: 140 °C.

d) In presenza di (5): Benzolo 6 ml; allilbenzolo 0.8 ml; (5)  $1.1 \cdot 10^{-4}$  moli. Temperatura di reazione 28 °C.

L'andamento della concentrazione dell'allilbenzolo riferita alla concentrazione iniziale  $[(c_t/c_0) \cdot 100]$  in funzione del tempo in presenza dei vari sistemi catalitici nelle condizioni descritte è riportato in fig. 1.

L'isomerizzazione di (4) venne eseguita nelle stesse condizioni ed i dati ottenuti in presenza di (5) sono riportati in fig. 1.

Le miscele di reazione così ottenute vennero separate dal catalizzatore per distillazione sotto vuoto (0,01 mmHg); i prodotti di reazione vennero quindi separati per gas cromatografia preparativa.

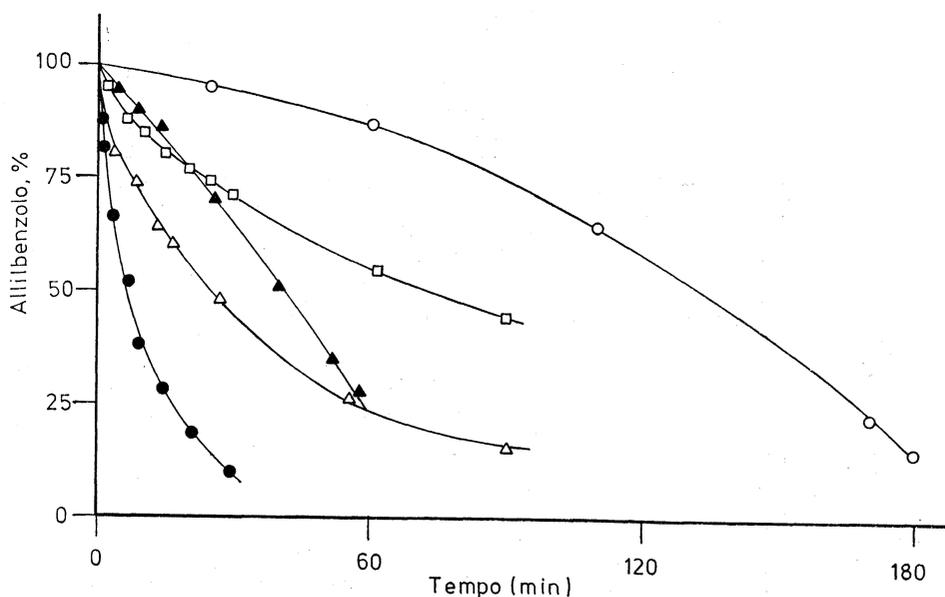


Fig. 1. - Andamento della concentrazione dell'allilbenzolo  $[(c_t/c_0) \cdot 100]$  nell'isomerizzazione catalizzata da (1) (-●-), da (2) (-▲-), da (3) (-○-) e da (5) (-△-) e nell'isomerizzazione di (4) catalizzata da (5) (-□-).

## RISULTATI

I risultati ottenuti nella isomerizzazione di (4) a (Z) (6) ed a (E)-1-fenilpropene (7) sono riportati in Tabella I.

I dati relativi alla distribuzione isotopica determinati per spettroscopia di massa mostrano che non c'è scambio intermolecolare di deuterio nella isomerizzazione di (4) catalizzata da (1). Per gli altri sistemi catalitici usati, tale scambio diventa sempre più sensibile nell'ordine (2) < (3) < (5): il 3,3-d<sub>2</sub>-3-fenil-1-propene funziona da donatore di protio, come mostrato dall'aumento del per cento di prodotto trideuterato.

Per quel che riguarda la distribuzione del deuterio (determinata per spettroscopia di RMN) sulla catena propenilica, (7) ottenuto in presenza di (1) non mostra, nei limiti degli errori sperimentali, presenza di deuterio sull'atomo di carbonio interno; una certa quantità di protio (~20%) è rivelabile sull'atomo di carbonio legato al nucleo fenilico. In presenza di (5) si ha un arricchimento in deuterio dell'atomo di carbonio interno del sistema propenilico che coinvolge sia (6) e (7) che (4); nessuna presenza di protio si rileva però sull'atomo di carbonio direttamente legato al nucleo fenilico. L'arricchimento in deuterio della posizione interna è evidente anche nella isomerizzazione catalizzata da (3), per cui inoltre, si ritrova in (6) e (7) una piccola quantità di protio sul carbonio legato all'anello benzenico. Nella isomerizzazione catalizzata da (2) nessuno di questi due fenomeni è evidente.

TABELLA I

Isomerizzazione del 3,3-*d*<sub>2</sub>-3-fenil-1-propene in presenza di sistemi catalitici diversi

Catalizzatore	Composizione finale della miscela di reazione, %	Distribuzione intermolecolare di deuterio, %						Quantità media di idrogeno <sup>(a)</sup> per atomo di carbonio			
		<i>d</i> <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>4</sub>	<i>d</i> <sub>5</sub>				
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (1)	∅-C-C=C	~	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(E)-∅-C=C-C	95	0,5	1,4	98,1	—	—	0,19	0,96	1,78	
	(Z)-∅-C=C-C	5	0,7	1,2	98,4	—	—	—	—	—	
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (2)	∅-C-C=C	28	0,3	2,1	82,8	14,2	0,9	0,00	0,97	1,93	
	(E)-∅-C=C-C	69	0,4	12,6	80,9	5,6	0,5	0,00	0,98	2,09	
	(Z)-∅-C=C-C	3	1,0	7,6	86,6	4,7	0,1	0,00	0,98	2,03	
Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (3)	∅-C-C=C	47	0,4	4,0	72,1	20,8	2,7	0,00	0,90	1,82	
	(E)-∅-C=C-C	57	1,3	36,3	49,7	11,5	1,3	0,06	0,78	2,28	
	(Z)-∅-C=C-C	6	1,6	33,9	47,5	15,4	1,6	0,06	0,80	2,24	
RhH(CO)(P∅ <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5)	∅-C-C=C	16	—	1,2	54,6	29,6	12,3	2,4	0,00	0,72	1,62
	(E)-∅-C=C-C	74	0,2	52,4	30,6	12,6	3,8	0,00	0,75	2,56	
	(Z)-∅-C=C-C	10	—	—	—	—	—	0,00	0,65	2,48	

(a) Viene considerata solo la parte alifatica (nell'ordine [∅]-C-C-C), ∅ = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Dalla fig. 1 si nota che mentre per (1) e (5) la velocità di isomerizzazione diminuisce col tempo, per (2) e più marcatamente per (3), essa sembra aumentare; si nota inoltre che l'allilbenzolo isomerizza più velocemente di (4) in presenza di (5).

Per tutti i sistemi catalitici esaminati il rapporto tra il prodotto di isomerizzazione *cis* e quello *trans* rimane costante nel corso della reazione e corrisponde a quello riportato in Tabella con variazioni relative del ± 1%.

#### DISCUSSIONE

I risultati ottenuti nella isomerizzazione di (4) catalizzata da (1) concordano col meccanismo π-allilico [4, 5] proposto per la reazione di isomerizzazione di olefine in presenza di tale sistema catalitico. La presenza di protio in (7) sull'atomo di carbonio legato al nucleo fenilico indica che la

reazione di isomerizzazione è in tali condizioni reversibile; non è però possibile dai dati a disposizione definire se ha luogo una isomerizzazione multipla [4] prima della dissociazione dell'olefina o se la dissociazione del substrato isomerizzato è condizione necessaria per un successivo stadio di isomerizzazione.

I dati ottenuti nell'isomerizzazione di (4) in presenza di (5) concordano invece col meccanismo di 1,2-addizione-eliminazione proposto per tale sistema catalitico [8, 9]. L'unica differenza rispetto a quanto riportato per l'isomerizzazione con (5) del pentene-1 è che per questo substrato il *cis*-pentene è l'isomero cineticamente favorito nella reazione di isomerizzazione, trasformandosi successivamente in *trans*-pentene; nel nostro caso invece il rapporto (6)/(7) rimane costante durante tutta la reazione.

Da un confronto della velocità di isomerizzazione di (4) (fig. 1) con quella dell'allilbenzolo in presenza di (5) risulta un effetto isotopico primario  $k_H/k_D = 2.6$ ; tale effetto è risultato riproducibile; evidentemente alle elevate concentrazioni di catalizzatore usate, le reazioni di decadimento di (5) [16] non hanno influenza, specie a tempi corti di reazione. Un simile effetto isotopico è stato trovato nella formazione di *n*-pentanale ottenuta per idroformilazione catalizzata da  $Rh_4(CO)_{12}$  del 1,1,1-d<sub>3</sub>-2-butene [17].

Nell'isomerizzazione di (4) catalizzata da (2) non sembra dall'analisi RMN dei prodotti di reazione che ci sia arricchimento in deuterio sull'atomo di carbonio interno del sistema propenilico e a causa dell'errore piuttosto elevato che si fa con tale tipo di analisi non si può neppure affermare che l'allilbenzolo presente in soluzione serva come donatore di idrogeno. Gli spettri di massa dei prodotti di reazione rivelano comunque uno scambio intermolecolare di idrogeno abbastanza notevole, anche se più dell'ottanta per cento delle molecole rimane dideuterato. Lo scambio intermolecolare di deuterio può essere solo spiegato, a meno di meccanismi inconsueti, attraverso un meccanismo di addizione-eliminazione di un complesso metallo idrurico. L'origine di tale idruro non è chiara; tuttavia dalla miscela di reazione dell'1-pentene in presenza di (2) sono stati isolati ben cinque complessi contenenti legami Ru-H, uno dei quali è stato dimostrato essere  $H_4Ru_4(CO)_{12}$ , che è capace di isomerizzare l'1-pentene con un meccanismo di 1,2-addizione-eliminazione [18].

Per l'isomerizzazione del pentene-1 in presenza di (2) e di un eccesso di  $CH_3COOD$  nessuno scambio protio-deuterio è stato osservato tra acido acetico e i penteni [2]; tale risultato tuttavia non può essere preso come prova di un meccanismo  $\pi$ -allilico poiché, ad esempio, uno scambio di tale tipo non è stato riscontrato nella reazione di isomerizzazione catalizzata da  $PdCl_2$  in  $CH_3COOD$  od in  $CH_3OD$  [6], in cui un meccanismo  $\pi$ -allilico sembra sia da escludere.

Sulla base del fatto che lo scambio intermolecolare di deuterio non è così grande come quello osservato nella isomerizzazione dell'1,2-d<sub>2</sub>-1-pentene con  $H_4Ru_4(CO)_{12}$  i risultati ottenuti potrebbero risultare dalla combinazione

di due meccanismi diversi prodotti da specie catalitiche diverse; ciò sarebbe in accordo con l'andamento della concentrazione dell'allilbenzolo in funzione del tempo (fig. 1) durante la reazione di isomerizzazione. Tale andamento, che mostra un aumento della velocità di reazione col progredire della reazione, è molto più accentuato nella isomerizzazione dello stesso substrato in presenza di (3). Per quest'ultimo complesso lo scambio intermolecolare di deuterio è paragonabile a quello riscontrato usando (5) come sistema catalitico. In questo caso si nota inoltre presenza di deuterio nell'atomo di carbonio legato all'anello aromatico sia in (6) che in (7). Ciò si può spiegare ammettendo una relativamente rapida reversibilità della reazione di isomerizzazione. Anche nel caso dell'interazione tra (3) ed olefine sono stati isolati complessi contenenti legami Os-H [19, 20]; inoltre complessi idrocarbonilici dell'osmio sono noti come catalizzatori di isomerizzazione con un meccanismo di 1,2-addizione eliminazione [21, 22]. Il notevolissimo scambio intermolecolare di deuterio che si ha nella reazione di isomerizzazione in presenza di (3) tenderebbe perciò a far escludere qualsiasi partecipazione di un meccanismo  $\pi$ -allilico della reazione di isomerizzazione di (4).

Il meccanismo  $\pi$ -allilico che risulta nella catalisi di isomerizzazione di (4) in presenza di (1), non è quindi rivelabile con (2) ed è probabilmente da escludersi nel caso di (3). Il notevole scambio intermolecolare di deuterio ottenuto in presenza di (3) indica piuttosto un meccanismo di 1,2-addizione-eliminazione; per (2), invece, una coesistenza dei due tipi di meccanismo appare possibile.

La ragione del diverso comportamento di (1), (2) e (3) non è nota, ma potrebbe essere ricercata nella formazione di specie cataliticamente attive di diversa natura per i diversi metalli, in conseguenza della differenza di stabilità dei legami metallo-metallo [23] nei tre diversi cluster.

L'Autore è grato al Dott. A. Stefani per gli spettri di massa, al sig. F. Bangerter per gli spettri RMN ed allo Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung per un contributo finanziario.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] T. A. MANUEL (1962) - « J. Org. Chem. », 27, 3941.
- [2] M. CASTIGLIONI, L. MILONE, D. OSELLA, G. A. VAGLIO e M. VALLE (1976) - « Inorg. Chem. », 15, 394.
- [3] R. P. FERRARI e G. A. VAGLIO (1976) - « Inorg. Chim. Acta », 20, 141.
- [4] C. P. CASEY e C. R. CYR (1973) - « J. Amer. Chem. Soc. », 95, 2248.
- [5] D. BINGHAM, B. HUDSON, D. E. WEBSTER e P. B. WELLS (1974) - « J. Chem. Soc. Dalton », 1521.
- [6] B. I. CRUIKSHANK e N. R. DAVIES (1973) - « Aus. J. Chem. », 26, 1935.
- [7] D. EVANS, J. A. OSBORN e G. WILKINSON (1968) - « J. Chem. Soc. (A) », 3133.
- [8] M. YAGUPSKY e G. WILKINSON (1970) - « J. Chem. Soc. (A) », 941.
- [9] B. HUDSON, D. E. WEBSTER e P. B. WELLS « J. Chem. Soc. Dalton », (1972) 1204.
- [10] W. T. HENDRIX e J. L. VON ROSENBERG, (1976) - « J. Amer. Chem. Soc. », 98, 4850.
- [11] R. B. KING e F. G. A. STONE (1966) - « Inorg. Syn. », 8, 178.

- 
- [12] G. BRACA, G. SBRANA e P. PINO, (1968) - «Chim. Ind. (Milan)», 50, 121.
- [13] P. PINO, G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, e C. SALOMON, (1974) - «Adv. Chem. Ser.», 132, 295.
- [14] K. TAMAO, K. SUMITANI, Y. KISO, M. ZEMBYASHI, A. FUJOKA, S. KODAMA, I. NAKAJIMA, A. MINATO e M. KUMADA (1976) - «Bull. Chem. Soc. Japan», 49, 1958.
- [15] R. S. MONSON (1971) - *Advanced Organic Synthesis, Methods and Techniques*, Academic Press, N.Y., p. 45.
- [16] M. YAGUPSKY, C. K. BROWN, G. YAGUPSKY e G. WILKINSON (1970) - «J. Chem. Soc. (A)», 937.
- [17] G. CONSIGLIO, D. A. VON BÉZARD e P. PINO - Risultati da pubblicare.
- [18] M. VALLE, D. OSELLA e G. A. VAGLIO (1976) - «Inorg. Chim. Acta», 20, 213.
- [19] A. J. DEEMING e M. UNDERHILL (1974) - «J. Chem. Soc. Dalton», 1415.
- [20] R. P. FERRARI e G. A. VAGLIO (1976) - «Inorg. Chim. Acta», 20, 141.
- [21] J. B. KEISTER e J. R. SHAPLEY (1976) - «J. Amer. Chem. Soc.», 98, 1056.
- [22] A. J. DEEMING e S. HASSO (1976) - «J. Organometal. Chem.», 114, 313.
- [23] C. H. WEI e L. F. DAHL (1969) - «J. Amer. Chem. Soc.», 91, 1351.