

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL und KLAUS SCHRAGE *)

Über die Doppelbindungsisomerisierung bei höhermolekularen Olefinen, VI¹⁾

Durch UV-Licht aktivierte Metallcarbonyle als Katalysatoren für die Doppelbindungsisomerisierung bei n-Undecen-(1)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 27. Juni 1964)

Unter dem Einfluß von UV-Licht bewirkt Eisenpentacarbonyl bereits unter sehr milden Bedingungen eine durchgreifende Doppelbindungsisomerisierung bei n-Undecen-(1). Dieisenenneacarbonyl besitzt auch ohne gleichzeitige UV-Belichtung eine ähnliche Wirksamkeit. Andere Metallcarbonyle von Elementen der VI., VII. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zeigen unter vergleichbaren Bedingungen nur eine geringfügige bzw. keine doppelbindungsisomerisierende Eigenschaft. Über die Abhängigkeit der Isomerisierungsreaktion von verschiedenen Variablen wie der Katalysatorkonzentration, der Reaktionsatmosphäre, der Intensität des UV-Lichtes, von Lösungsmitteln usw. wird berichtet.

Die unter der katalytischen Wirkung von bestimmten Metallcarbonylen verlaufende Doppelbindungsisomerisierung bei Monoolefinen wurde von uns bei Untersuchungen über den Reaktionsverlauf der Hydroformylierung entdeckt²⁾. Wir konnten zeigen, daß Dikobaltoctacarbonyl und Eisenpentacarbonyl bei erhöhter Temperatur unter Zerfall doppelbindungsisomerisierend wirken. Später fanden wir erstmals, daß die Doppelbindungsisomerisierung bei höhermolekularen n-Olefinen mit Eisenpentacarbonyl als Katalysator schon bei Raumtemperatur zu beobachten ist, wenn das Olefin-Eisencarbonyl-Gemisch mit UV-Licht bestrahlt wird³⁾.

Über die Isomerisierung olefinischer Doppelbindungen unter dem Einfluß von Metallcarbonylen ist nach uns auch von anderer Seite mehrfach berichtet worden. Hier sind vor allem die von V. L. HUGHES und J. KIRSHENBAUM⁴⁾, J. WENDER und Mitarbb.⁵⁾, G. L. KARAPINKA und M. ORCHIN⁶⁾ sowie R. F. HECK und D. S. BRESLOW⁷⁾ durchgeführten Untersuchungen zu nennen. Über die durch Eisen- und andere Metallcarbonyle katalysierte Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen berichtete kürzlich abermals T. A. MANUEL⁸⁾.

*) Teil der Dissertat. K. SCHRAGE, Techn. Hochschule Aachen 1963.

1) V. Mittel.: F. ASINGER, B. FELL und R. JANSSEN, Chem. Ber. **97**, 2515 [1964].

2) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf.: F. ASINGER und O. BERG), Dtsch. Bundespat. 869206, 13. 9. 1942/2. 3. 1953, C. 1953, 7401; F. ASINGER und O. BERG, Chem. Ber. **88**, 445 [1955]; vgl. auch: H. H. STORCH, N. GOLUMBIC und R. B. ANDERSON, The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, 1. Aufl., S. 444, John Wiley and Sons, Inc., New York 1951.

3) F. ASINGER, B. FELL und G. COLLIN, Chem. Ber. **96**, 716 [1963].

4) Ind. Engng. Chem. **49**, 1999 [1957]; Petroleum Refiner **37** [6], 209 [1958].

5) J. WENDER, S. METLIN, S. ERGUN, H. W. STERNBERG und H. GREENFIELD, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5401 [1956]; H. W. STERNBERG, R. MARKBY und J. WENDER, ebenda **78**, 5704 [1956]; H. W. STERNBERG und J. WENDER, International Conference on Coordination Chemistry, Special Publication No. 13, S. 53, The Chemical Society, London 1959.

6) J. org. Chemistry **26**, 4187 [1961].

7) J. Amer. chem. Soc. **83**, 4023 [1961].

8) J. org. Chemistry **27**, 3941 [1962].

Wir prüften in dieser Arbeit die folgenden Metallcarbonyle auf ihre doppelbindungs-isomerisierende Wirksamkeit bei Monoolefinen in Gegenwart von UV-Licht: Eisenpentacarbonyl, Diisosenneacarbonyl, Triisendodecacarbonyl, Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl, Diosmiumenneacarbonyl, Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl, Dimangandecacarbonyl und Nickeltetraacarbonyl. Als Olefin setzten wir n-Undecen-(1) ein. Die Versuche wurden unter streng vergleichbaren Bedingungen bei konstanter Temperatur in einer Inertgasatmosphäre vorgenommen. Die Analyse der Gemische bindungsisomerer Olefine erfolgte durch oxydative Ozonolyse⁹⁾ und gaschromatographische Analyse der dabei anfallenden Carbonsäuren nach quantitativer Veresterung mit Diazomethan³⁾.

Die Metallcarbonyle verhalten sich bezüglich ihrer doppelbindungsisomerisierenden Wirkung im UV-Licht sehr verschieden. Während Eisenpentacarbonyl, Diisosenneacarbonyl und Triisendodecacarbonyl n-Undecen-(1) bei 50° etwa innerhalb einer Stunde in das thermodynamische Gleichgewicht aller n-Undecene umwandeln (thermodynamisches Gleichgewicht bei 190°: 2 Gew.-% n-Undecen-(1) und je 24.5 Gew.-% der innenständigen n-Undecene¹⁰⁾), ist die Aktivität von Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Diosmiumenneacarbonyl erheblich geringer (vgl. Tab. 1, Versuche 6–11). Die einkernigen Metallcarbonyle Chrom-, Molybdän- und Wolfram-

Tab. 1. Die Doppelbindungsisomerisierung im n-Undecen-(1) mit verschiedenen Metallcarbonylen der VI.–VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Katalysatoren unter dem Einfluß von UV-Licht. Reaktionszeit 1 Stde., Reaktionsatmosphäre Argon

Ver- such Nr.	Carbonyl (Mol.-%)	Reakt.- Temp.	UV- Lampe	Zusammensetzung des Isomerengemisches n-Undecen-				
				-(1)	-(2)	-(3)	-(4)	-(5)
Ausgangsolefin n-Undecen-(1)				97.5	1.8	0.4	0.2	0.1
1	Cr(CO) ₆ (10)	50°	Q 700 *)	97.0	1.8	0.6	0.4	0.2
2	Mo(CO) ₆ (10)	50°	Q 700	98.5	0.9	0.2	0.2	0.2
3	W(CO) ₆ (10)	50°	Q 700	97.5	1.7	0.4	0.2	0.2
4	Mn ₂ (CO) ₁₀ (5)	50°	Q 700	97.6	1.7	0.3	0.2	0.2
5	Ni(CO) ₄ (10)	20°	Q 700	98.1	1.1	0.4	0.2	0.2
6	Fe(CO) ₅ (10)	50°	Q 700	1.4	25.3	23.3	25.7	24.3
7	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	50°	Q 700	1.0	27.5	23.7	25.3	22.5
8	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	50°	Q 700	3.6	27.5	23.2	24.5	21.2
9	Co ₂ (CO) ₈ (5)	49°	Q 700	66.0	23.7	4.2	3.3	2.8
10	Co ₄ (CO) ₁₂ (2.5)	50°	Q 700	94.9	3.8	0.7	0.3	0.3
11	Os ₂ (CO) ₉ (5)	50°	Q 700	70.4	15.6	7.6	3.8	2.6
12	Fe(CO) ₅ (10)	50°	keine	90.0	6.5	2.1	1.0	0.4
13	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	50°	keine	51.4	16.8	12.4	10.9	8.5
14	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	50°	keine	84.4	9.4	4.2	1.3	0.7
15	Co ₂ (CO) ₈ (5)	49°	keine	88.2	8.2	2.2	0.9	0.5
16	Os ₂ (CO) ₉ (5)	50°	keine	89.1	6.6	1.9	1.2	1.2

*) UV-Licht-Brenner Q 700 der Firma Quarzlampen-GmbH, Hanau.

⁹⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 656 [1942].

¹⁰⁾ H. KOCH und H. RICHTER, Oel u. Kohle Gemeinsch. Brennstoff-Chem. **40**, 231 [1944].

hexacarbonyl, Nickeltetracarbonyl und das zweikernige Dimangandecacarbonyl besitzen unter den gleichen Bedingungen keine doppelbindungsisomerisierende Wirkung (vgl. Tab. 1, Versuche 1–5).

Unsere Versuchsergebnisse zeigen, daß anscheinend nur solche Metallcarbonyle in der Lage sind, eine olefinische Doppelbindung zu verschieben, die über sog. CO-Brückengruppen¹¹⁾ verfügen. Dimangandecacarbonyl, das keine CO-Brückengruppen hat, scheidet damit ebenso wie alle einkernigen Metallcarbonyle als wirksamer Katalysator aus. Eine Ausnahme bildet Eisenpentacarbonyl.

Dieses einkernige Carbonyl geht aber unter UV-Bestrahlung leicht in mehrkernige Carbonyle, vor allem Dieisenenneacarbonyl, über, das eine ungefähr gleiche Aktivität für die Doppelbindungsisomerisierung wie das Eisenpentacarbonyl besitzt. Aus beiden Carbonylen bildet sich durch UV-Belichtung oder thermische Anregung der eigentlich wirksame Katalysator [$\text{Fe}(\text{CO})_4$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$?¹²⁾]. Wie ein Vergleich der Versuche 12 und 13 (Tab. 1) zeigt, entsteht das aktive Agenz durch thermische Anregung leichter aus Dieisenenneacarbonyl, während UV-Bestrahlung bei tieferer Temperatur die wirksame Eisencarbonylart anscheinend leichter aus Eisenpentacarbonyl zu bilden vermag (vgl. Versuche 26 und 23, Tab. 3 sowie Versuche 36 und 37, Tab. 4).

EINFLUSS DER KATALYSATORKONZENTRATION

Die katalytische Wirkung von zerfallendem Eisenpentacarbonyl ist erstaunlich. Bereits 0.1 Mol-% sind imstande, innerhalb von 30 Min. bei 50° unter UV-Bestrahlung eine weitgehende Bindungsisomerisierung hervorzurufen (Versuch 22, Tab. 2), die allerdings mit steigender Carbonylkonzentration nicht in dem erwarteten Maße

Tab. 2. Die Doppelbindungsisomerisierung im n-Undecen-(1) mit Eisencarbonylen als Katalysatoren unter dem Einfluß von UV-Licht in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration. Reaktionsatmosphäre Argon, UV-Lampe Q 700 der Quarzlampen-GmbH, Hanau

Ver- such Nr.	Carbonyl (Mol-%)	Reakt.- Temp.	Reakt.- Zeit (Stdn.)	Zusammensetzung des Isomerengemisches n-Undecen-				
				-(1)	-(2)	-(3)	-(4)	-(5)
Ausgangsolefin n-Undecen-(1)				97.5	1.8	0.4	0.2	0.1
17*)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (55)	50°	0.5	87.0	7.1	2.9	1.8	1.2
18*)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (50)	50°	0.5	83.5	10.6	2.8	1.6	0.9
19*)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (25)	50°	0.5	68.6	13.7	7.7	5.8	4.2
20	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (10)	50°	0.5	9.4	24.0	22.6	22.7	21.3
21*)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1)	50°	0.5	15.8	28.1	21.8	18.9	15.4
22*)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.1)	50°	0.5	18.2	26.3	21.0	18.5	16.0
23	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (5)	20°	1	7.6	30.6	24.2	21.0	16.6
24	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0.5)	20°	1	82.5	10.6	3.4	2.2	1.3
25	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0.05)	20°	1	89.5	6.6	2.5	0.9	0.5

* Diese Versuche wurden von Herrn cand. chem. P. KRINGS durchgeführt.

11) Über die Konstitution von Metallcarbonylen vgl. z. B. J. W. CABLE und R. K. SHELIN, Chem. Reviews **56**, 1 [1956]; J. WENDER, H. W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, S. J. METLIN und R. E. MARKBY, The Chemistry and Catalytic Properties of Cobalt and Iron Carbonyls, Bureau of Mines, Bulletin 600 [1962]; H. HEISS, Organometallic Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, New York 1960.

12) Vgl. auch S. F. A. KETTLE und L. E. ORGEL, Chem. and Ind. **1960**, 49; G. O. SCHENK, E. K. VON GUSTORF und M. J. JUN, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 1059.

zunimmt. Geht man über eine gewisse Konzentration hinaus, so tritt deutlicher Rückgang der Isomerisierung ein, und bei hohen Konzentrationen ist eine weitgehende Hemmung zu beobachten (Versuche 17–21, Tab. 2). Diese Ergebnisse finden eine Parallele in einer Arbeit von C. H. BAMFORD und C. A. FINCH¹³⁾ über die Eignung von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl als Polymerisationsstarter für Vinylhomologe. Auch hier wird die polymerisierende Wirkung durch hohe Carbonylkonzentrationen wieder verringert.

EINFLUSS DER TEMPERATUR

Von starkem Einfluß auf die isomerisierende Wirkung der Metallcarbonyle ist die Temperatur, insbesondere bei Verwendung von Eisencarbonylen (vgl. Tab. 3). Wärmeenergie bewirkt ähnlich wie die photochemische Energie eine schnellere Bildung der aktiven Zwischenstufen dieser Reaktion.

Tab. 3. Die Doppelbindungsisomerisierung im n-Undecen-(1) mit Metallcarbonylen als Katalysatoren unter dem Einfluß von UV-Licht in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Reaktionszeit 1 Stde., Reaktionsatmosphäre Argon

Versuch Nr.	Carbonyl (Mol-%)	Reakt.- Temp.	UV- Lampe	Zusammensetzung des Isomerengemisches n-Undecen-				
				-(1)	-(2)	-(3)	-(4)	-(5)
Ausgangsolefin n-Undecen-(1)				97.5	1.8	0.4	0.2	0.1
26	Fe(CO) ₅ (10)	20°	Q 700 *)	4.9	27.2	23.4	23.6	20.9
6	Fe(CO) ₅ (10)	50°	Q 700	1.4	25.3	23.3	25.7	24.3
23	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	20°	Q 700	7.6	30.6	24.2	21.0	16.6
7	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	50°	Q 700	1.0	27.5	23.7	25.3	22.5
27	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	20°	Q 700	43.6	22.2	14.8	11.0	8.4
8	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	50°	Q 700	3.6	27.5	23.2	24.5	21.2
28	Co ₂ (CO) ₈ (5)	20°	Q 700	94.1	4.5	0.8	0.5	0.1
9	Co ₂ (CO) ₈ (5)	50°	Q 700	66.0	23.7	4.2	3.3	2.8
29	Os ₂ (CO) ₉ (5)	20°	Q 700	78.9	11.6	5.4	2.7	1.4
11	Os ₂ (CO) ₉ (5)	50°	Q 700	70.4	15.6	7.6	3.8	2.6
30	Mn ₂ (CO) ₁₀ (5)	20°	Q 700	98.0	1.4	0.3	0.2	0.1
4	Mn ₂ (CO) ₁₀ (5)	50°	Q 700	97.6	1.7	0.3	0.2	0.2
31	Mn ₂ (CO) ₁₀ (5)	80°	Q 700	96.9	2.3	0.3	0.2	0.2
32	Mn ₂ (CO) ₁₀ (5)	110°	Q 700	93.8	4.8	0.8	0.3	0.3
33	Fe(CO) ₅ (10)	20°	keine	88.9	8.0	2.0	0.7	0.4
12	Fe(CO) ₅ (10)	50°	keine	90.0	6.5	2.1	1.0	0.4
34	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	20°	keine	95.1	3.9	0.7	0.2	0.1
13	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	50°	keine	51.4	16.8	12.4	10.9	8.5
35	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	20°	keine	95.5	3.4	0.6	0.3	0.2
14	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	50°	keine	84.4	9.4	4.2	1.3	0.7

*) UV-Licht-Brenner Q 700 der Quarzlampen-GmbH, Hanau.

EINFLUSS DER REAKTIONSDAUER

Die Doppelbindungsisomerisierung von n-Undecen-(1) mit Eisenpentacarbonyl und Dieisenenneacarbonyl in Gegenwart von UV-Licht läuft sehr schnell ab. Innerhalb einer halben Stunde kommt es mit Eisenpentacarbonyl bei 50° praktisch zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts aller n-Undecene (vgl. Versuch 20, Tab. 4). Die Versuche 36 und 37 bzw. 23 und 26 der Tab. 4 zeigen, daß die Isomeri-

¹³⁾ Trans. Faraday Soc. 59, 118 [1963].

sierung mit Eisenpentacarbonyl etwas schneller fortschreitet als mit Dieisenenneacarbonyl. Als vergleichbare Katalysatorkonzentrationen an Eisenpentacarbonyl und Dieisenenneacarbonyl wurden stöchiometrische, auf das Katalysatormetall bezogene Mengen an Carbonyl angesehen.

Tab. 4. Die Doppelbindungsisomerisierung im n-Undecen-(1) mit Metallcarbonylen als Katalysatoren unter dem Einfluß von UV-Licht in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Reaktionsatmosphäre Argon, UV-Licht-Brenner Q 700 der Quarzlampen-GmbH, Hanau

Versuch Nr.	Carbonyl (Mol-%)	Reakt.- Temp.	Reakt.- Zeit (Std.n.)	Zusammensetzung des Isomerengemisches n-Undecen-				
				-(1)	-(2)	-(3)	-(4)	-(5)
Ausgangsolefin n-Undecen-(1)				97.5	1.8	0.4	0.2	0.1
36	Fe(CO) ₅ (10)	20°	0.5	18.4	26.2	22.3	18.3	14.8
26	Fe(CO) ₅ (10)	20°	1	4.9	27.2	23.4	23.6	20.9
20	Fe(CO) ₅ (10)	50°	0.5	9.4	24.0	22.6	22.7	21.3
6	Fe(CO) ₅ (10)	50°	1	1.4	25.3	23.3	25.7	24.3
37	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	20°	0.5	25.3	28.1	18.4	16.0	12.2
23	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	20°	1	7.6	30.6	24.2	21.0	16.6
28	Co ₂ (CO) ₈ (5)	20°	1	94.1	4.5	0.8	0.5	0.1
38	Co ₂ (CO) ₈ (5)	20°	3	90.5	7.6	1.1	0.5	0.3

EINFLUSS DER UV-LICHT-INTENSITÄT

Die Versuche in Tab. 5 zeigen die starke Abhängigkeit der durch Eisenpentacarbonyl katalysierten Doppelbindungsisomerisierung von der eingestrahlten Lichtleistung. Die verwendeten UV-Hochdruckbrenner erzeugen ein Breitbandspektrum. Die Brenneinheit Q 700 (Quarzlampen-GmbH, Hanau) nimmt 700 Watt, der Brenner Q 81 300 Watt Gesamtleistung auf.

In dem von der UV-Lampe ausgestrahlten Wellenbereich absorbieren alle in dieser Arbeit verwendeten Metallcarbonyle, insbesondere auch die für die Doppelbindungsisomerisierung ungeeigneten Katalysatoren Chromhexacarbonyl von 200 bis 320 nm^{14, 15}),

Tab. 5. Die Doppelbindungsisomerisierung im n-Undecen-(1) mit Eisenpentacarbonyl als Katalysator unter dem Einfluß von UV-Licht in Abhängigkeit von der Lichtintensität. Katalysatorkonzentration 10 Mol-%, Reaktionszeit 1 Stde., Reaktionsatmosphäre Argon, UV-Licht-Brenner Q 81 (300 Watt) und Q 700 (700 Watt) der Quarzlampen-GmbH, Hanau

Versuch Nr.	Reakt.- Temp.	UV-Lampe	Zusammensetzung des Isomerengemisches n-Undecen-				
			-(1)	-(2)	-(3)	-(4)	-(5)
Ausgangsolefin n-Undecen-(1)			97.5	1.8	0.4	0.2	0.1
39	20°	Q 81 (300 W)	58.0	15.7	10.7	8.6	7.0
26	20°	Q 700 (700 W)	4.9	27.2	23.4	23.6	20.9
40	50°	Q 81 (300 W)	33.4	20.5	15.8	14.3	16.0
6	50°	Q 700 (700 W)	1.4	25.3	23.3	25.7	24.3

¹⁴) R. CERCOLI und A. MANGINI, *Ricerca sci.* **28**, 2135 [1958].

¹⁵) R. T. LUNDQUIST und M. CAIS, *J. org. Chemistry* **27**, 1167 [1962].

Wolframhexacarbonyl von 200 bis 350 nm¹⁶⁾, Dimangandecacarbonyl von 210 bis 370 nm¹⁵⁾, Eisenpentacarbonyl von 200 bis 295 nm^{15, 17)} und Nickeltettracarbonyl von 360 nm abwärts¹⁸⁾.

EINFLUSS DER REAKTIONSATMOSPHÄRE

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde, um den Luftsauerstoff fernzuhalten, Argon als Schutzgas verwendet. Bei den Versuchen 41 bis 49 (Tab. 6) wurde das Olefin-Carbonyl-Gemisch mit Kohlenmonoxid begast. In allen Fällen wurde dadurch die Doppelbindungsisomerisierung gegenüber den entsprechenden Versuchen mit Argon deutlich zurückgedrängt. Dies ist zweifellos auf die durch Kohlenoxid behinderte Ausbildung der aktiven Katalysatorstufe zurückzuführen.

Tab. 6. Die Doppelbindungsisomerisierung im n-Undecen-(1) mit Metallcarbonylen als Katalysatoren unter dem Einfluß von UV-Licht in Abhängigkeit von der Reaktionsatmosphäre. UV-Licht-Brenner Q 700 der Firma Quarzlampen-GmbH, Hanau

Versuch Nr.	Carbonyl (Mol-%)	Reakt.-Zeit (Std.n.)	Reakt.-Temp.	Reakt.-Atmosphäre *)	Zusammensetzung des Isomerengemisches n-Undecen-				
					-(1)	-(2)	-(3)	-(4)	-(5)
Ausgangsolefin					97.5	1.8	0.4	0.2	0.1
n-Undecen-(1)									
6	Fe(CO) ₅ (10)	1	50°	Ar	1.4	25.3	23.3	25.7	24.3
41	Fe(CO) ₅ (10)	1	50°	CO	19.1	24.3	20.3	19.6	16.7
23	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	1	20°	Ar	7.6	30.6	24.2	21.0	16.6
42	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	1	20°	CO	36.0	23.2	16.8	13.6	10.4
8	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	1	50°	Ar	3.6	27.5	23.2	24.5	21.2
43	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	1	50°	CO	45.7	20.0	13.7	11.9	8.7
9	Co ₂ (CO) ₈ (5)	1	49°	Ar	66.0	23.7	4.2	3.3	2.8
44	Co ₂ (CO) ₈ (5)	1	49°	CO	86.8	9.7	2.4	0.8	0.3
11	Os ₂ (CO) ₉ (5)	1	50°	Ar	70.4	15.6	7.6	3.8	2.6
45	Os ₂ (CO) ₉ (5)	1	50°	CO	78.1	12.4	4.9	2.8	1.8
12 **)	Fe(CO) ₅ (10)	1	50°	Ar	90.0	6.5	2.1	1.0	0.4
46 **)	Fe(CO) ₅ (10)	1	50°	CO	85.4	10.3	3.0	0.9	0.4
34 **)	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	1	20°	Ar	95.1	3.9	0.7	0.2	0.1
47 **)	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	1	20°	CO	90.0	6.5	2.2	0.9	0.4
14 **)	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	1	50°	Ar	84.4	9.4	4.2	1.3	0.7
48 **)	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	1	50°	CO	85.2	10.5	2.5	1.2	0.6
15 **)	Co ₂ (CO) ₈ (5)	1	49°	Ar	88.2	8.2	2.2	0.9	0.5
49 **)	Co ₂ (CO) ₈ (5)	1	49°	CO	91.0	6.7	1.7	0.3	0.3
36	Fe(CO) ₅ (10)	0.5	20°	Ar	18.4	26.2	22.3	18.3	14.8
50	Fe(CO) ₅ (10)	0.5	20°	H ₂	20.6	24.9	21.4	19.0	14.1
37	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	0.5	20°	Ar	25.3	28.1	18.4	16.0	12.2
51	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	0.5	20°	H ₂	36.0	22.2	17.6	13.9	10.3
27	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	1	20°	Ar	43.6	22.2	14.8	11.0	8.4
52	Fe ₃ (CO) ₁₂ (3.3)	1	20°	H ₂	75.3	10.4	6.6	4.5	3.2
9	Co ₂ (CO) ₈ (5)	1	49°	Ar	66.0	23.7	4.2	3.3	2.8
53	Co ₂ (CO) ₈ (5)	1	49°	H ₂	60.0	31.7	4.4	2.3	1.6
10	Co ₄ (CO) ₁₂ (2.5)	1	50°	Ar	94.9	3.8	0.7	0.3	0.3
54	Co ₄ (CO) ₁₂ (2.5)	1	50°	H ₂	91.9	5.7	1.5	0.5	0.4
11	Os ₂ (CO) ₉ (5)	1	50°	Ar	70.4	15.6	7.6	3.8	2.6
55	Os ₂ (CO) ₉ (5)	1	50°	H ₂	60.8	23.1	7.3	5.0	3.8
4	Mn ₂ (CO) ₁₀ (5)	1	50°	Ar	97.6	1.7	0.3	0.2	0.2
56	Mn ₂ (CO) ₁₀ (5)	1	50°	H ₂	96.0	3.0	0.6	0.2	0.2

*) 3 l/Gas/Std. **) Versuche ohne UV-Bestrahlung (Blindwerte).

16) W. HIEBER und D. VON PIGENOT, Chem. Ber. 89, 616 [1956].

17) W. HIEBER und D. VON PIGENOT, Chem. Ber. 89, 193 [1956].

18) H. B. F. DUNCAN und J. W. MURRAY, J. chem. Physics 2, 636 [1934].

Wasserstoff hat keine eindeutige Wirkung auf die Doppelbindungsisomerisierung (vgl. Versuche 50—56, Tab. 6). Während er bei der Doppelbindungsisomerisierung mit Eisencarbonylen sogar etwas hemmend wirkt, ist bei den übrigen Carbonylen nur eine sehr geringfügige Steigerung der Isomerisierung festzustellen. Die Analysenwerte liegen hier zum Teil schon innerhalb der Fehlergrenze von rund zwei Prozent (absolut) bei dem über die oxydative Ozonolyse verlaufenden Analysenverfahren für die n-Undecen-Gemische.

EINFLUSS VON LÖSUNGSMITTELN UND VON ELEKTRONENDONATOREN

Die Doppelbindungsisomerisierung von n-Undecen-(1) wurde in dem unpolaren Lösungsmittel n-Hexan und den polaren Lösungsmitteln Isopropylalkohol und Aceton untersucht (Versuche 57—59, Tab. 7). Ein einfacher Verdünnungseffekt vermindert bei dem Versuch in Hexanlösung die Doppelbindungsisomerisierung des n-Undecens-(1). Die polaren Lösungsmittel Aceton und Isopropylalkohol hemmen die Doppelbindungsverschiebung dagegen sehr stark (vgl. auch l. c. ⁸⁾).

Tab. 7. Die Doppelbindungsisomerisierung im n-Undecen-(1) mit Eisencarbonylen als Katalysatoren unter dem Einfluß von UV-Licht in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und einigen organischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Reaktionstemperatur 20°, Reaktionsatmosphäre Argon, UV-Licht-Brenner Q 700 der Firma Quarzlampen-GmbH, Hanau, Molverhältnis Lösungsmittel : Olefin = 3 : 1, Donator : Carbonyl = 1 : 1

Ver- such Nr.	Carbonyl (Mol-%)	Reakt.- Zeit (Std.n.)	Lösungsmittel	Zusammensetzung des Isomerenmischtes n-Undecen-				
				(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Ausgangsolefin n-Undecen-(1)				97.5	1.8	0.4	0.2	0.1
36	Fe(CO) ₅ (10)	0.5	—	18.4	26.2	22.3	18.3	14.8
57	Fe(CO) ₅ (10)	0.5	n-Hexan	49.1	14.4	13.0	12.6	10.9
58	Fe(CO) ₅ (10)	0.5	Isopropylalkohol	88.6	7.4	2.0	1.2	0.8
59	Fe(CO) ₅ (10)	0.5	Aceton	89.7	6.8	1.8	1.0	0.7
Donator								
26	Fe(CO) ₅ (10)	1	—	4.9	27.2	23.4	23.6	20.9
60	Fe(CO) ₅ (10)	1	Diäthylamin	83.5	11.5	3.2	1.2	0.6
61	Fe(CO) ₅ (10)	1	BTC-Amin [*])	58.9	18.4	10.4	7.4	4.9
62	Fe(CO) ₅ (10)	1	Triphenylphosphin	88.0	8.5	2.5	0.6	0.4
23	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	1	—	7.6	30.6	24.2	21.0	16.6
63	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	1	Diäthylamin	80.7	13.3	4.3	1.2	0.5
64	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	1	BTC-Amin [*])	34.3	26.5	17.3	12.9	9.0
65	Fe ₂ (CO) ₉ (5)	1	Triphenylphosphin	84.3	9.9	4.3	1.2	0.3

^{*}) Bis-[2.2.4-trimethyl-cyclohexyl]-amin.

Metallcarbonyle reagieren mit Elektronendonatoren (z. B. Aminen, Phosphinen etc.) unter Bildung von Komplexen, in denen eine oder mehrere CO-Gruppen gegen ein oder mehrere Donatormoleküle ausgetauscht sind. Diese Reaktion gelingt besonders gut unter UV-Bestrahlung¹⁹⁻²²⁾. Bei einem Molverhältnis von Metallcarbonyl zu Donator wie 1 : 1 (vgl. Versuche 60—65, Tab. 7) wird die doppelbindungs-

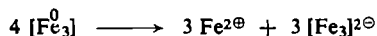
¹⁹⁾ W. STROHMEIER, H. LAPORTE und D. v. HABE, Chem. Ber. **95**, 455 [1962].

²⁰⁾ W. STROHMEIER und G. SCHÖNAUER, Chem. Ber. **95**, 1767 [1962].

²¹⁾ R. K. SHELINE, M. A. EL-SAYED und J. W. STOLZ, Inorg. Chem. **1**, 526 [1962].

²²⁾ J. LEWIS, R. S. NYHOLM, A. G. OSBORNE, S. S. SANDHU und M. H. B. STIDDARD; Chem. and Ind. **1963**, 1398.

isomerisierende Eigenschaft der Eisencarbonyle fast aufgehoben. Nach W. HIEBER und Mitarbb.²³⁾ kommt es mit Stickstoffbasen zu einer Valenzdisproportionierung gemäß



Ebensogut ist es möglich, daß eine CO-Brückengruppe im Dieisenenecarbonyl durch den Donator ersetzt wird. In der Form $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{D}$ oder einer ähnlichen Form verliert das Carbonyl weitgehend die Fähigkeit, mit den π -Elektronen des Olefins in Wechselwirkung zu treten. Diese Ansicht wird durch die Versuche 61 und 64 (Tab. 7) erhärtet, bei denen als Donator Bis-[2.2.4-trimethyl-cyclohexyl]-amin verwendet wurde. Dieses Amin geht aus sterischen Gründen nur sehr schwer einen Komplex mit dem entsprechenden Eisencarbonyl ein und beeinträchtigt deshalb die Doppelbindungsisomerisierung deutlich geringer als andere Elektronendonatoren.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Die gaschromatographischen Analysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. E. BENDEL durchgeführt.

DER DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für finanzielle Unterstützungen.

Dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG BEIM MINISTERPRÄSIDENTEN DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN danken wir für die übrige Finanzierung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Durchführung der Isomerisierungsversuche und Analyse der n-Undecen-Isomerengemische

Die Durchführung der Versuche erfolgte stets nach dem gleichen Prinzip; daher wird nur ein typischer Versuch beschrieben:

In ein Quarzgefäß mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr, Heiz- bzw. Kühltülle und Thermometer werden 3.000 g *n*-Undecen-(1) (19.45 mMol, Mol.-Gew. 154.3) mit einer Genauigkeit von ± 3 mg eingewogen. Mit Hilfe eines Umlaufthermostaten wird das Olefin unter Einleiten von Argon (ca. 3 l/Stde.) auf die Reaktionstemperatur gebracht. Durch die Thermometeröffnung werden 0.372 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1.023 mMol, 5 Mol-%) zugegeben. Das Thermometer wird wieder aufgesetzt und eine Blende aus Asbestpappe, die nur den mit dem Olefin/Metallcarbonyl-Gemisch gefüllten Teil des Gefäßes frei läßt, vor das Quarzgefäß gesetzt. Die bereits brennende Quarzlampe (Q 700, Quarzlampen-GmbH, Hanau) wird soweit an die Blende herangeschoben, daß der Abstand zwischen Brenner und Gefäß 14 cm beträgt. Wegen der Wärmeausstrahlung der Quarzlampe muß die Thermostatflüssigkeit jetzt abgekühlt werden, damit die Temperatur im Reaktionsgefäß konstant bleibt. Nach einer Stde. ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird sofort mit 25 ccm *n*-Hexan in eine auf -20° abgekühlte Kühlfalle mit Fritte gespült.

Die *n*-Undecen-Isomerengemische werden in Gegenwart des betreffenden Carbonyls nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren^{3,9)} oxydativ ozonolysiert. Die Abtrennung der peroxidischen Neutralöle ist für die gaschromatographische Analyse der mit *Diazomethan* veresterten *Carbonsäuren* nicht notwendig.

Die Blindwerte werden auf die gleiche Weise in einem verdunkelten Abzug ermittelt. Zusätze (Lösungsmittel, Amine oder Phosphine) werden dem Olefin vor Zugabe des Metall-

²³⁾ W. HIEBER, J. SEDLMEIER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 278 [1957].

carbonyls beigegeben. Flüssige Metallcarbonyle werden mit einer Mikropipette (Ablesegenauigkeit 10^{-3} ccm) eingespritzt. Zur Begasung des Reaktionsgefäßes mit Kohlenmonoxid oder Wasserstoff werden diese Gase zunächst in einem Gasometer abgemessen, mit konz. Schwefelsäure und festem Natriumhydroxid getrocknet und möglichst gleichmäßig in das Reaktionsgefäß geleitet. Kohlenmonoxid wird aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure dargestellt, der Wasserstoff wird einer Bombe entnommen.

n-Undecen-(1) wurde nach der Allylbromid-Methode hergestellt²⁴⁾, Sdp.₁₀ 73.0°, n_D^{20} 1.4261 (Lit.²⁵⁾: Sdp.₁₀ 72.02, n_D^{20} 1.4261).

Nickeltetracarbonyl und *Eisenpentacarbonyl* (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG), *Molybdän-* und *Wolframhexacarbonyl* (Climax Molybdenum Company, New York) standen zur Verfügung. Um reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erhalten, wurde nur frisch dest. Nickel-tetracarbonyl und Eisenpentacarbonyl verwendet. Bereits nach wenigen Tagen schieden sich trotz Aufbewahrung unter Kohlenmonoxid und im Eisschrank Niederschläge aus. Molybdän- und Wolframhexacarbonyl wurden vor Gebrauch getrocknet.

Diseisenneacarbonyl wurde in hoher Reinheit, aber mäßiger Ausbeute durch Bestrahlen einer Lösung von Eisenpentacarbonyl in Eisessig²⁶⁾ mit UV-Licht, *Trieisendodecacarbonyl* in geringer Ausbeute aus Eisenpentacarbonyl und Triäthylamin mit anschließender Zersetzung des Komplexes mit konz. Ameisensäure²⁷⁾ erhalten. *Dikobaltoctacarbonyl* erhielt man nach dem Verfahren von P. SZABO und Mitarbb.²⁸⁾ Zu den Versuchen wurde ausschließlich frisch hergestelltes Kobaltcarbonyl benutzt, da es sich auch unter Kohlenmonoxid im Eisschrank bereits nach wenigen Tagen verändert. *Tetrakobaltdodecacarbonyl* wurde durch zweitägiges Erwärmen von Dikobaltoctacarbonyl auf 60° in einem Inertgasstrom erhalten²⁹⁾.

Chromhexacarbonyl stellte man aus wasserfreiem *Chrom(III)-chlorid* in Äther mit Phenylmagnesiumbromid und *Kohlenmonoxid* unter Druck nach OWEN und Mitarbb. her³⁰⁾.

Dimangandecacarbonyl wurde aus wasserfreiem *Mangan(II)-acetat* in Isopropyläther mit Aluminiumtriisobutyl und *Kohlenmonoxid* im Autoklaven dargestellt³¹⁾.

Diosmiumneacarbonyl: 10.0 g (39.3 mMol) *Osmiumtetroxid* wurden unter Stickstoff in einen 0.7-l-Autoklaven gegeben. Bei Raumtemperatur wurden 155 at *Kohlenmonoxid* aufgedrückt, und langsam wurde auf 230° erhitzt. Nach 4 Stdn. wurde abgekühlt, und die Reaktionsgase wurden durch 3 Tiefkühlfallen (-120°) abgelassen. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes befand sich an den kälteren Teilen des Autoklaven. Ausb. 6.7 g $Os_2(CO)_9$ (54%). Reinigung durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff im Soxhlet. Schmp. 226° (Lit.³²⁾: 224°).

24) vgl. z. B. H. SEIFERT, Mh. Chem. 79, 210 [1948].

25) Physical Properties of Chemical Compounds II, Advances in Chemistry Series No. 22, American Chemical Society, Washington, D. C. 1959.

26) E. SPEYER und H. WOLF, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1424 [1927].

27) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf.: M. HEINTZELER), Dtsch. Bundes-Pat. 928 044, 23. 5. 1955, C. A. 52, 3284 [1958].

28) P. SZABO, L. MARKO und G. BOR, Chem. Techn. 13, 549 [1961].

29) W. HIEBER, F. MÜHLBAUER und E. A. EHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1090 [1932].

30) B. B. OWEN, J. ENGLISH, H. G. CASSIDY und C. V. DUNDON, J. Amer. chem. Soc. 69, 1723 [1947].

31) H. E. PODALL, J. H. DUNN und H. SHAPIRO, J. Amer. chem. Soc. 82, 1325 [1960].

32) W. HIEBER und H. STALLMANN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 288 [1943].