

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL und KLAUS SCHRAGE¹⁾

Über die Doppelbindungsisomerisierung
bei höhermolekularen Olefinen, VII^{2a-d)}

Durch UV-Licht aktiviertes Eisenpentacarbonyl als Katalysator für die Doppelbindungsisomerisierung in stellungs- und konfigurationsisomeren n-Olefinen

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 1. August 1964)

Am Beispiel der neun theoretisch möglichen stellungs- und konfigurationsisomeren n-Undecene, des n-Octens-(1) sowie des *cis*- und *trans*-n-Octens-(4) wird der Einfluß von Stellung und Konfiguration der Doppelbindung auf das Ausmaß der durch photochemisch aktiviertes Eisenpentacarbonyl katalysierten Bindungsisomerisierung untersucht. Auf Grund der in dieser und in der vorhergehenden VI. Mitteilung am Beispiel des n-Undecens-(1) gefundenen Ergebnisse wird ein Reaktionsmechanismus für die metallcarbonylkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung vorgeschlagen.

In der VI. Mitteil. über die Doppelbindungsisomerisierung in höhermolekularen Olefinen berichteten wir über die durch photochemisch aktivierte Metallcarbonyle hervorgerufene Bindungsisomerisierung in n-Undecen-(1). Wir fanden, daß insbesondere Eisencarbonyle außerordentlich wirksam sind, und studierten die Abhängigkeit der Isomerisierungsreaktion von der Katalysatorkonzentration, der Reaktionsatmosphäre, der Lichtintensität sowie vom Lösungsmittel und von verschiedenen zugesetzten Elektronendonatoren.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die metallcarbonylkatalysierte Bindungsisomerisierung am Beispiel der jeweils reinen stellungs- und *cis-trans*-isomeren n-Undecene sowie des n-Octens-(1), *cis*-n-Octens-(4) und *trans*-n-Octens-(4). Als isomerisierendes Agens wählten wir das Eisenpentacarbonyl, das in Gegenwart von UV-Licht als das bisher aktivste Metallcarbonyl für die Bindungsisomerisierung erkannt wurde^{2c)}.

Die Durchführung dieser Versuchsreihe ließ uns Resultate erhoffen, die einen Einblick in den Reaktionsablauf der metallcarbonylkatalysierten Bindungsisomerisierung gestatten. Aus früheren Untersuchungen war uns bekannt, daß die durch thermisch aktiviertes Eisencarbonyl katalysierte Doppelbindungsisomerisierung nur bei α -Olefinen rasch zum thermodynamischen Gleichgewicht der bindungsisomeren Olefine führt^{2c)}. Während n-Undecen-(1) mit Hilfe von 5 Mol-% Eisenpentacarbonyl durch 10 min. Erhitzen auf 190° in das Gleichgewichtsgemisch der stellungsisomeren n-Undecene übergeführt werden konnte, gelang dies beim n-Undecen-(5) erst nach dreimaligem 15 min. Erhitzen auf die gleiche Temperatur, verbunden mit jeweiliger Zugabe von 5 Mol-% Eisenpentacarbonyl.

¹⁾ Teil der Dissertat. K. SCHRAGE, Techn. Hochschule Aachen 1963.

²⁾ a) VI. Mitteil.: F. ASINGER, B. FELL und K. SCHRAGE, Chem. Ber. **98**, 372 [1965], vorstehend. b) V. Mitteil.: F. ASINGER, B. FELL und R. JANSSEN, Chem. Ber. **97**, 2515 [1964]. c) IV. Mitteil.: F. ASINGER, B. FELL und G. COLLIN, Chem. Ber. **96**, 716 [1963]. d) III. Mitteil.: F. ASINGER und O. BERG, Chem. Ber. **88**, 445 [1956].

Ein qualitativ etwa gleiches Ergebnis zeigen unsere Versuche mit innenständigen Olefinen, bei denen wir das Eisencarbonyl durch UV-Bestrahlung aktivierten (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Die Doppelbindungsisomerisierung von *n*-Undecen^{*)} mit Eisenpentacarbonyl als Katalysator unter dem Einfluß von UV-Licht in Abhängigkeit von der Stellung und der geometrischen Konfiguration der Doppelbindung im Molekül sowie der Katalysatorkonzentration.

Reaktionstemperatur 50°, Reaktionszeit 1 Stde., Reaktionsatmosphäre Argon

| Vers.- Nr. | Olefin | Fe(CO) ₅ [Mol.-%] | Zusammensetzung des Isomerengemisches (%) <i>n</i> -Undecen- | | | | |
|---------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| | | | (-1) | (-2) | (-3) | (-4) | (-5) |
| 1 | <i>n</i> -Undecen(-1) | 10 | 1.4 | 25.3 | 23.3 | 25.7 | 24.3 |
| 2 | <i>cis-n</i> -Undecen(-2) | 10 | 0.8 | 46.5 | 16.9 | 18.6 | 17.2 |
| 3 | <i>cis-n</i> -Undecen(-3) | 10 | 0.7 | 17.2 | 44.4 | 19.9 | 17.8 |
| 4 | <i>cis-n</i> -Undecen(-4) | 10 | 1.1 | 16.4 | 14.4 | 49.2 | 18.9 |
| 5 | <i>cis-n</i> -Undecen(-5) | 10 | 1.5 | 13.7 | 12.2 | 18.1 | 54.5 |
| 6 | <i>trans-n</i> -Undecen(-2) | 10 | 0.8 | 63.9 | 12.4 | 11.9 | 11.0 |
| 7 | <i>trans-n</i> -Undecen(-3) | 10 | 0.3 | 8.0 | 72.2 | 11.5 | 8.0 |
| 8 | <i>trans-n</i> -Undecen(-4) | 10 | 0.9 | 7.2 | 6.2 | 75.6 | 10.1 |
| 9 | <i>trans-n</i> -Undecen(-5) | 10 | 1.2 | 8.9 | 8.7 | 12.1 | 69.1 |
| 10 | <i>cis-n</i> -Undecen(-5) | 55 | 0.4 | 0.7 | 0.8 | 3.6 | 94.5 |
| 11 | <i>cis-n</i> -Undecen(-5) | 50 | 0.9 | 1.0 | 1.2 | 4.3 | 92.6 |
| 12 | <i>cis-n</i> -Undecen(-5) | 25 | 0.9 | 1.8 | 2.9 | 7.2 | 87.2 |
| 13 | <i>cis-n</i> -Undecen(-5) | 10 | 0.5 | 10.0 | 9.3 | 14.0 | 66.2 |
| 14 | <i>cis-n</i> -Undecen(-5) | 5 | 0.9 | 2.3 | 2.5 | 5.8 | 88.5 |
| 15 | <i>cis-n</i> -Undecen(-5) | 1 | 0.5 | 0.6 | 1.5 | 4.5 | 92.9 |

^{*)} Bezüglich der Reinheit der *n*-Undecene vgl. I. c. 7).

Aus Tab. 1 erkennt man ferner, daß die *cis*-Olefine erwartungsgemäß schneller reagieren als die *trans*-Isomeren und — was besonders bemerkenswert ist — daß auch bei geringem Umsatz eines eingesetzten innenständigen Olefins immer alle übrigen Isomeren, einschließlich des thermodynamisch viel weniger begünstigten α -Olefins, gebildet werden. Die entstandenen Isomeren mit innenständiger Doppelbindung liegen dabei sogar in untereinander fast gleichen Mengen vor. Diese Tatsachen sind für die Deutung des Reaktionsmechanismus der durch Eisenpentacarbonyl katalysierten Doppelbindungsisomerisierung bei *n*-Olefinen sehr wesentlich. Die Versuche 10—15 zeigen die bereits früher beobachtete starke Abhängigkeit der Reaktion von der Katalysatorkonzentration^{2a)}. 10 Mol.-%Fe(CO)₅ stellen eine optimale Menge dar, bei Erhöhung oder Verminderung der Katalysatorkonzentration wird das Ausmaß der Bindungsisomerisierung drastisch herabgesetzt.

Bei unseren bisherigen Untersuchungen^{2a, c, d)} zur Frage der Doppelbindungsisomerisierung in Olefinen analysierten wir die Isomerengemische durch oxydative Ozonolyse. Ein Nachteil der Ozonolyse besteht darin, daß hierbei keine Auskunft

über die Konfiguration der Olefine erhalten wird. Nachdem gaschromatographisch alle stellungs- und konfigurationsisomeren n-Octene nebeneinander quantitativ bestimmt werden konnten³⁾, führten wir eine Reihe von Isomerisierungsversuchen mit photochemisch aktiviertem Eisenpentacarbonyl an einigen definierten n-Octen-Isomeren durch. Die Ergebnisse (Tab. 2) zeigen nochmals, daß die innenständigen Olefine

Tab. 2. Die Doppelbindungsisomerisierung von n-Octen-(1) sowie *cis*- und *trans*-n-Octen-(4) mit Eisenpentacarbonyl als Katalysator unter dem Einfluß von UV-Licht.

Katalysatorkonzentration 10 Mol-% Fe(CO)₅, Reaktionstemperatur 20°, Reaktionsatmosphäre Argon, UV-Lampe Q 700 der Fa. Quarzlampen GmbH, Hanau

| Vers.-Nr. | Olefin | Reakt.-Zeit [Min.] | Zusammensetzung des Isomerengemisches (%) n-Octen- | | | | |
|-----------|---------------------------|--------------------|----------------------------------------------------|------|------|------|--------------|
| | | | -(1) | -(2) | -(3) | -(4) | |
| 16 | n-Octen-(1) | 15 | 91.4 | 0.6 | ?*) | ?*) | <i>cis</i> |
| | | | | 3.3 | 3.0 | 1.7 | <i>trans</i> |
| 17 | n-Octen-(1) | 30 | 79.8 | 2.0 | ?*) | ?*) | <i>cis</i> |
| | | | | 7.8 | 7.1 | 3.3 | <i>trans</i> |
| 18 | n-Octen-(1) | 120 | 7.4 | 8.6 | 4.4 | 2.4 | <i>cis</i> |
| | | | | 34.0 | 29.4 | 13.8 | <i>trans</i> |
| 19 | <i>cis</i> -n-Octen-(4) | 120 | ?*) | 0.6 | 3.0 | 79.8 | <i>cis</i> |
| | | | | 3.8 | 5.3 | 7.5 | <i>trans</i> |
| 20 | <i>trans</i> -n-Octen-(4) | 120 | 0.3 | 0.6 | 0.7 | 2.1 | <i>cis</i> |
| | | | | 1.5 | 3.7 | 91.1 | <i>trans</i> |

*) Diese Werte ließen sich nicht ermitteln, da im Gaschromatogramm gegenüber dem benachbarten übergroßen Peak eine Trennung nicht gelang. Ihr Anteil am Isomerengemisch übersteigt aber auf keinen Fall 2.0 Gew.-%.

langsamer reagieren als das entsprechende α -Olefin und daß von den innenständigen Isomeren das *trans*-Olefin langsamer reagiert als das *cis*-Isomere. Weiterhin ergibt sich die wichtige Erkenntnis, daß bei der Isomerisierung bevorzugt *trans*-Olefine gebildet werden. Das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-n-Octenen bei der Isomerisierung von n-Octen-(1) beträgt im Mittel etwa 5. Ähnliche Resultate lassen sich aus den von F. A. MANUEL⁴⁾ veröffentlichten Versuchen zur Bindungsisomerisierung bei Hexenen mit Triisendodecacarbonyl erkennen.

Eine vergleichende Betrachtung aller in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Versuchsergebnisse zeigt mehrere vorerst nicht miteinander zu vereinbarende Tatsachen. Einmal werden, von einem α -Olefin ausgehend, bevorzugt *trans*-Olefine gebildet, während zum anderen die Versuche mit den *cis*- und *trans*-n-Undecen zeigen, daß gerade die *trans*-Olefine in einem deutlich geringeren Ausmaß isomerisiert werden. Nimmt man an, daß aus einem α -Olefin über einen Metallcarbonyl-Olefin-Komplex zunächst ein 2-Olefin, aus diesem wiederum über einen ähnlichen Komplex ein 3-Olefin usw. entsteht, so kann nicht erklärt werden, wie sich mit Eisenpentacarbonyl z. B. schon in einer halben Stunde aus n-Undecen-(1) das thermodynamische Gleichgewichtsgemisch der n-Undecene einstellt. Das zunächst bevorzugt gebildete *trans*-n-Undecen-(2)

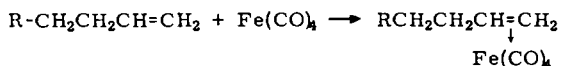
³⁾ E. BENDEL, M. KERN, R. JANSSEN und G. STEFFAN, *Angew. Chem.* **74**, 905 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 599 [1962].

⁴⁾ *J. org. Chemistry* **27**, 3941 [1962].

oder auch *trans*-*n*-Undecen-(3) reagiert zu langsam unter Bildung der übrigen *n*-Undecene weiter, als daß es in kurzer Zeit zu dem Gleichgewichtsgemisch der Bindungsisomeren kommen könnte.

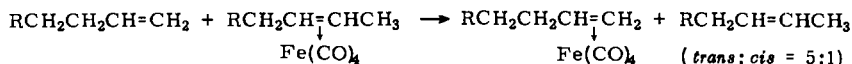
Wir glauben, daß die bisher erhaltenen experimentellen Ergebnisse bei der durch Eisenpentacarbonyl katalysierten Doppelbindungsisomerisierung in Olefinen mit den im folgenden beschriebenen Vorstellungen vom Mechanismus der Reaktion am besten in Einklang zu bringen sind.

Durch die Bestrahlung des Metallcarbonyls mit UV-Licht entsteht unter Austritt von Kohlenmonoxid ein koordinativ ungesättigtes Teilchen mit Elektronenlücke ($\text{Fe}(\text{CO})_4$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$), das als das aktive Agens angesehen werden kann^{2a}). Die Elektronenlücke im Metallcarbonylfragment wird von den π -Elektronen des α -Olefins ausgefüllt, und es kommt zur Ausbildung eines mehr oder weniger lockeren π -Komplexes.



Diese Komplexbildung verläuft relativ schnell mit α -Olefinen. Olefine mit innenständiger Doppelbindung, und von diesen wiederum besonders die *trans*-Olefine reagieren — wahrscheinlich aus rein sterischen Gründen — erheblich langsamer als die α -Olefine. Im π -Komplex verläuft dann über eine Hydridverschiebung von der 3-Stellung über das Metallatom zur 1-Stellung die Isomerisierung der Doppelbindung aus der α - in die β -Stellung.

Der gleiche Vorgang spielt sich jetzt mit dem 2-, 3-, 4-, 5- usw. -Olefin ab, ohne daß diese jeweils aus dem Komplex entlassen werden. Wenn die Komplexbildung zwischen dem Olefin und dem aktivierten Eisencarbonyl stattgefunden hat, werden in einer sehr schnell verlaufenden Reaktion alle *n*-Undecen-Isomeren innerhalb dieses Komplexes vorgebildet. Die Ablösung des Olefins aus dem Komplex wird in einer gegenüber der Doppelbindungsisomerisierung langsamer verlaufenden Verdrängungsreaktion durch neues *n*-Undecen-(1) oder durch einfache Dissoziation des π -Eisencarbonyl-Olefin-Komplexes erreicht. Dabei wird das innenständige Olefin bevorzugt als *trans*-Isomeres abgelöst.



Versuch 18 in Tab. 2 wie auch die Versuche 23 oder 36 in der vorausgegangenen VI. Mitteil. zeigen, daß bei der Doppelbindungsisomerisierung von *n*-Octen-(1) und *n*-Undecen-(1) die 2- und auch die 3-Isomeren zunächst in etwas größerer Menge entstehen, als ihrem Anteil am thermodynamischen Gleichgewicht der Bindungsisomeren entspricht. Ehe die im π -Komplex erfolgende Doppelbindungsisomerisierung in dem gebildeten π -Eisencarbonyl-Olefin-Komplex zum Gleichgewicht der Bindungsisomeren führt, findet eine Reaktion des im Überschuß vorhandenen 1-Olefins mit dem π -Eisencarbonyl-Komplex des 2- oder 3-Olefins unter Verdrängung des innenständigen Olefins aus dem Komplex statt. Bei längerer Reaktionszeit kommt es aber zur exakten Einstellung des Gleichgewichts der Bindungsisomeren, da auch die elimi-

nierten innenständigen Olefine, allerdings entsprechend ihrer verminderten Aktivität erheblich langsamer, mit dem aktiven Eisencarbonyl unter Komplexbildung reagieren. Bei Verwendung von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung tritt eine solche Erscheinung nicht auf, da kein α -Olefin vorhanden ist, das eine Verdrängung aus dem Komplex bewirken könnte.

Metallcarbonyl-Monoolefin-Komplexe waren bisher nicht in definierter Form bekannt. In jüngster Zeit berichteten H. D. MURDOCH und E. WEISS⁵⁾ über die Darstellung von π -Äthylen-eisentetracarbonyl, π -C₂H₄Fe(CO)₄. Auch in einem Patent von N. V. KUTEPOV, E. ZAHN und K. EISFELD⁶⁾ wird die Synthese von substituierten Eisencarbonylen der Zusammensetzung C₂H₄Fe(CO)₄ und C₃H₆Fe(CO)₄ beschrieben. Der Propylenkomplex konnte nur in ganz geringer Ausbeute, dazu noch mit Polypropylen verunreinigt, erhalten werden. Metallcarbonyl-Komplexe höhermolekularer Monoolefine konnten bisher überhaupt noch nicht in Substanz gefaßt werden. Bei der durch Eisencarbonyle katalysierten Doppelbindungsisomerisierung in einem Monoolefin werden solche Komplexe aber als instabile reaktive Zwischenstufen auftreten.

Der skizzierte Reaktionsmechanismus deutet in befriedigender Weise alle in dieser Arbeit und in der VI. Mitteil. beschriebenen Versuchsergebnisse bei der durch Eisencarbonyle katalysierten Doppelbindungsisomerisierung in Olefinkohlenwasserstoffen: Kohlenoxid als Reaktionsatmosphäre behindert die Doppelbindungsisomerisierung^{2a)}, da es der Abdissoziation eines Kohlenoxidmoleküls aus dem Eisenpentacarbonyl zur Bildung des koordinativ ungesättigten Metallcarbonyls entgegenwirkt. Ähnlich kann man das bei 10 Mol-% Eisenpentacarbonyl liegende Maximum der Katalysatorkonzentration dadurch erklären, daß bei weiterer Zugabe von Eisenpentacarbonyl eine Abfangreaktion des aktivierten Carbonyls durch im Überschuß vorliegendes Eisenpentacarbonyl z. B. nach $\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{Fe}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dominierend wird. Di-eisenenneacarbonyl wirkt als solches nicht bindungsisomerisierend, sondern erst nach der Dissoziation unter Bildung eines koordinativ ungesättigten Eisencarbonyls.

Die starke Zurückdrängung der Doppelbindungsisomerisierung durch Zusätze von organischen Sauerstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen mit freiem Elektronenpaar^{2a)} beruht auf einem bevorzugten Einbau dieser Donatoren in das koordinativ ungesättigte Metallcarbonyl.

Für eine im π -Komplex erfolgende Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Isomeren spricht vor allem die Tatsache, daß, ausgehend von n-Undecen-(5), auch bei sehr geringem Umsatz zunächst nicht nur n-Undecen-(4) gebildet wird, sondern neben den in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen entstehenden Olefinen mit innenständiger Doppelbindung auch das thermodynamisch viel weniger begünstigte n-Undecen-(1) bereits nachzuweisen ist (vgl. z. B. Versuche 5 und 9, Tab. 1).

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Technische Chemie, Leitung Frau Dr. E. BENDEL, durchgeführt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für eine Sachbeihilfe, dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG BEIM MINISTERPRÄSIDENTEN DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN für die Finanzierung dieser Arbeit.

⁵⁾ Helv. chim. Acta 46, 1588 [1963].

⁶⁾ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, D. A. S. 1158511 Kl. 12 o vom 5. 12. 1963.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Undecene-(2) bis -(5), dargestellt durch stereospezifische Halbhydrierung der entsprechenden *n*-Undecine, standen aus einer anderen Arbeit⁷⁾ mit 98.5—99.9-proz. Reinheit zur Verfügung. *n*-Undecen-(1) wurde nach der Allylbromid-Methode⁸⁾ aus *n*-Octylmagnesiumbromid und Allylbromid synthetisiert. *n*-Octen-(1) wurde durch thermische Spaltung von *n*-Octylacetat in der Gasphase bei 550° dargestellt⁹⁾. *trans*-*n*-Octen-(4) wurde wie die entsprechenden *trans*-*n*-Undecene durch stereospezifische Halbhydrierung von *n*-Octin-(4) mit Natrium in flüssigem Ammoniak nach K. N. CAMPBELL und C. T. EBY¹⁰⁾ und *cis*-*n*-Octen-(4) durch Umsetzung des *n*-Octins-(4) mit Diisobutylaluminiumhydrid nach G. WILKE und H. MÜLLER¹¹⁾ erhalten.

Die Durchführung der Isomerisierungsversuche erfolgte in der in der VI. Mittel.^{2a)} beschriebenen Weise.

Die Analyse der *n*-Undecen-Isomerengemische geschah durch oxydative Ozonolyse und gaschromatographische Bestimmung der Carbonsäurebruchstücke nach quantitativer Veresterung mit Diazomethan^{2a,c)}. Die *n*-Octen-Isomerengemische konnten nach dem von E. BENDEL et al.³⁾ angegebenen Verfahren direkt gaschromatographisch analysiert werden.

7) Dissertat. G. STEFFAN, Techn. Hochschule Aachen 1963; vgl. auch F. ASINGER, B. FELL und G. STEFFAN, Chem. Ber. **97**, 1955 [1964].

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

9) A. J. VAN PELT und J. R. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 61 [1941].

10) J. Amer. chem. Soc. **63**, 2683 [1941].

11) Chem. Ber. **89**, 444 [1956].