

Friedrich Asinger, Bernhard Fell und Peter Krings\*)

Über die Doppelbindungsisomerisierung bei höhermolekularen Olefinen, VIII<sup>1)</sup>

## Zur Kenntnis der basenkatalysierten Doppelbindungs- isomerisierung bei Monoolefinen

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 14. Dezember 1965)

Die durch Alkalisalze des Dimethylsulfoxids bewirkte Doppelbindungsisomerisierung eines  $\alpha$ -Olefins führt unter bestimmten Bedingungen sehr selektiv nur bis zum 2-Olefin. Das wirksame Agens bei der durch Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid katalysierten Doppelbindungsisomerisierung eines Olefins ist das Kaliumsalz des Dimethylsulfoxids, nicht das Alkoholat-Ion, wie auch aus Versuchen mit radioaktiv markierten Verbindungen eindeutig hervorgeht.

Die durch starke Basen katalysierte Doppelbindungsisomerisierung in Monoolefinen ist bereits lange bekannt. Das älteste Beispiel findet sich bei der von Varrentrapp<sup>2)</sup> entdeckten Spaltung einer Olefincarbonsäure (z. B. der Ölsäure) durch Alkalischmelze bei 280–300° in eine um zwei Kohlenstoffatome verminderte gesättigte Carbonsäure und Essigsäure<sup>3a–c)</sup>. Die Spaltung der ungesättigten Carbonsäure kann nämlich erst dann erfolgen, wenn die Doppelbindung in die  $\alpha$ . $\beta$ -Stellung verschoben worden ist. Auch unsubstit. Monoolefine werden durch Alkalihydroxide bei höheren Temperaturen (300–400°) bindungsisomerisiert<sup>4)</sup>. Wirksamer als die Alkalihydroxide sind stärkere Basen, wie Alkali- und Erdalkaliamide<sup>5a–b)</sup> sowie das Monolithiumsalz des Äthylendiamins ( $\text{Li}^{\oplus}[\text{NH}—[\text{CH}_2]_2—\text{NH}_2]^{\ominus}$ )<sup>6a–b)</sup>, die bereits bei Temperaturen zwischen 70 und 120° eine Doppelbindungsisomerisierung in Monoolefinen zu katalysieren vermögen. Auch die Alkalimetalle<sup>7)</sup> selbst — vor allem in fein-

\*) Teil der Dissertat. P. Krings, Techn. Hochschule Aachen 1965.

1) VII. Mitteil.: F. Asinger, B. Fell und K. Schrage, Chem. Ber. **98**, 381 (1965).

2) F. Varrentrapp, Liebigs Ann. Chem. **35**, 196 (1840).

3) Vgl. z. B. 3a) R. Fittig und E. Buri, Liebigs Ann. Chem. **216**, 171 (1882); R. Fittig und L. Weinstein, ebenda **227**, 31 (1885); R. Fittig, ebenda **283**, 47 (1894); 3b) R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1927**, 362 und **1930**, 2064; R. P. Linstead und E. G. Noble, ebenda **1934**, 610; 3c) A. Lüttringhaus und W. Reif, Liebigs Ann. Chem. **618**, 221 (1958).

4) N. F. Foster und R. J. Cvetanovic, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4274 (1960).

5) 5a) A. I. Schatenshtein, L. N. Wasiljewa, N. M. Dykhno und E. A. Israilewitsch, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **85**, 381 (1952), C. A. **46**, 9954 (1952); 5b) I. V. Gostunskaja, N. V. Tjunkina und B. A. Kazanskij, ebenda **108**, 473 (1956), C. A. **51**, 1021 (1957).

6) 6a) L. Reggel, R. A. Friedel und I. Wender, J. org. Chemistry **22**, 891 (1957); 6b) L. Reggel, S. Friedman und I. Wender, ebenda **23**, 1136 (1958).

7) Vgl. z. B. H. Pines und W. O. Haag, J. org. Chemistry **23**, 328 (1958).

verteilter Form auf einem Träger wie Aluminiumoxid — oder, wie von Lüttringhaus und Mitarbb.<sup>8a)</sup> gefunden wurde, alkaliorganische Verbindungen<sup>8b)</sup> können zur Doppelbindungsisomerisierung eines Monoolefins herangezogen werden.

Alkalialkoholate wie z. B. Kalium-tert.-butylat<sup>9)</sup> sind in der Lage, im Temperaturbereich 190–220° ein  $\alpha$ -Olefin sehr selektiv zum 2-Olefin zu isomerisieren. Dies ist für die chemische Technik insofern von Bedeutung, als durch oxydative Spaltung eines solchen Olefins eine um zwei Kohlenstoffatome verminderte Carbonsäure und Essigsäure erhalten werden kann, während ausgehend von  $\alpha$ -Olefinen statt der wertvollen Essigsäure Ameisensäure entsteht, die unter zusätzlichem Verbrauch von Oxydationsmittel in Kohlendioxid und Wasser zerfällt.

Von Schriesheim und Mitarbb.<sup>10a–f)</sup> wurde eine außerordentliche Steigerung der katalytischen Aktivität des Kalium-tert.-butylates bei Verwendung von Dimethylsulfoxid als Reaktionsmedium für die Doppelbindungsisomerisierung festgestellt. Die Autoren kommen aufgrund von Versuchen mit isotopenmarkierten Olefinen zu dem Schluß, daß die Bindungsisomerisierung intramolekular innerhalb eines Komplexes zwischen dem Olefin und dem Katalysatorsystem Kalium-tert.-butylat/Dimethylsulfoxid verläuft, weil bei der Reaktion ein Isotopenaustausch nicht zwischen Olefinen, wohl aber zwischen Olefin und Lösungsmittel Dimethylsulfoxid eintritt<sup>10a)</sup>. Auch hier wird ein  $\alpha$ -Olefin zuerst nur bis zum 2-Olefin isomerisiert. Erst nach mehreren hundert Stunden wird das thermodynamisch stabile Gleichgewichtsgemisch aller Olefinisomeren erreicht.

Im Zuge unserer systematischen Untersuchungen über die Doppelbindungsisomerisierung und deren praktische Nutzenwendung bei höhermolekularen Olefinen wandten wir uns vor allem wegen der hier vorhandenen Möglichkeit einer selektiven Isomerisierung von 1-Olefinen zu den 2-Isomeren erneut den basenkatalysierten Doppelbindungsisomerisierungen zu.

Wir ließen Kalium-tert.-butylat im Autoklaven bei 200° auf *n*-Octen-(1) bzw. *cis*-*n*-Octen-(2) einwirken und analysierten das resultierende *n*-Octen-Isomeren-gemisch gaschromatographisch<sup>11)</sup>. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Man erkennt, daß selbst nach 85-proz. Umsatz des 1-Olefins das gewünschte 2-Isomere noch mit einer Ausbeute von 97% erhalten wird (Vers. 3). Gebildetes 2-Olefin reagiert selbst in seiner energiereicheren *cis*-Form unter diesen Bedingungen praktisch nicht (Vers. 4). Der stereoselektive Verlauf der basenkatalysierten Isomerisierung eines Olefins, durch den aus einem  $\alpha$ -Olefin primär hauptsächlich das *cis*-2-Olefin gebildet wird, findet eine zwanglose Erklärung darin, daß das intermediär auftretende Allylcarbanion  $[R-CH=CH=CH_2]^\ominus$  in seiner *cis*-Form aus konformativen Gründen begünstigt ist<sup>12)</sup>.

8) 8a) A. Lüttringhaus, G. Wagner-v. Sääf, E. Sucker und G. Borth, Liebigs Ann. Chem. **557**, 46 (1945/47); 8b) A. A. Morton und E. Lanpher, J. org. Chemistry **20**, 839 (1955).

9) F. Asinger, B. Fell und G. Collin, Chem. Ber. **96**, 716 (1963).

10) 10a) A. Schriesheim, J. E. Hofman und C. A. Rowe jr., J. Amer. chem. Soc. **83**, 3731 (1961); 10b) A. Schriesheim und C. A. Rowe jr., ebenda **84**, 3160 (1962); 10c) A. Schriesheim, R. J. Müller und C. A. Rowe jr., ebenda **84**, 3164 (1962); 10d) S. Bank, C. A. Rowe jr. und A. Schriesheim, ebenda **85**, 2115 (1963); 10e) S. Bank, A. Schriesheim und C. A. Rowe jr., ebenda **87**, 3244 (1965); 10f) A. Schriesheim und C. A. Rowe jr., Tetrahedron Letters [London] **1962**, 405.

11) E. Bendel, M. Kern, R. Janssen und G. Steffan, Angew. Chem. **74**, 905 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 599 (1962).

12) Vgl. z. B. S. Bank, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3245 (1965).

Tab. 1. Doppelbindungsisomerisierung von n-Octenen mit Kalium-tert.-butylat als Katalysator \*)

Vers. Nr.	Olefin	Reakt.-zeit [Std.n.]	Umsatz [%]	Ausb.an n-Octen-(2) [%]	-(1)	Zusammensetzung des Isomerisates [%] n-Octen-						
						-(2)		-(3)		-(4)		
						<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe	
1	n-Octen-(1)	7	18	100	<u>83</u>	11	6	<u>17</u>	0	0	<u>0</u>	0
2	n-Octen-(1)	20	77	98	<u>23</u>	51	24	<u>75</u>	0.2	1.4	<u>1.6</u>	0
3	n-Octen-(1)	40	85	97	<u>15</u>	50	31	<u>81</u>	0.4	2.6	<u>3.0</u>	0
4	<i>cis</i> -n-Octen-(2)	20	2	—	<u>0</u>	97	1	<u>98</u>	1.1	0.9	<u>2.0</u>	0

\*) Temp. 200°; Katalysatorkonz. 20 Mol-%; Inertgasdruck 50 at N<sub>2</sub>. Ansatz: 5 g (45 mMol) n-Octen in 50 cm<sup>3</sup> Pentan.

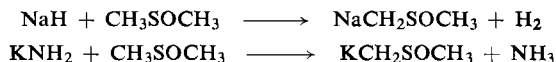
Tab. 2. Doppelbindungsisomerisierung von n-Octenen mit Alkalimetallsalzen des Dimethylsulfoxids als Katalysatoren \*)

Vers. Nr.	Olefin	Katalysator	Reakt.-Zeit [Std.n.]	Umsatz [%]	Ausb.an n-Octen-(2) [%]	Zusammensetzung des Isomerisates [%] n-Octen-							
						-(2)		-(3)		-(4)			
						<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe		
5	n-Octen-(1)	NaCH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	3	27	99	<u>73</u>	22	5	<u>27</u>	0	0.2	<u>0.2</u>	0
6	n-Octen-(1)	NaCH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	4	31	99	<u>69</u>	25	6	<u>31</u>	0	0.3	<u>0.3</u>	0
7	n-Octen-(1)	KCH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	2.5	40	99	<u>60</u>	32	8	<u>40</u>	0	0.5	<u>0.5</u>	0
8	n-Octen-(1)	KCH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	4	67	97	<u>33</u>	53	12	<u>65</u>	0	2	<u>2</u>	0
9	<i>trans</i> -n-Octen-(4)	NaCH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	4	0	—	<u>0</u>			<u>0</u>	0	Spur	Spur	100 ( <i>trans</i> )
10	n-Octen-(1)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COK	4	55	99	<u>45</u>	48	7	<u>55</u>	0	0.5	<u>0.5</u>	0

\*) Temp. 70°; Ansatz: 5 g (45 mMol) n-Octen, 10 mMol Katalysator und 7.8 g (100 mMol) Dimethylsulfoxid.

Wegen der vor allem für eine praktische Anwendung untragbar langen Reaktionszeiten von 20–40 Std.n. — die Anwendung höherer Temperaturen als 200° führt zu der unerwünschten Bildung von Nebenprodukten wie insbesondere Olefinen mit innenständiger Doppelbindung — griffen wir die Untersuchungen von *Schriesheim* und Mitarbb.<sup>10a-f)</sup> über die basenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel auf.

Ein eingehendes Studium dieser Arbeiten führte zu der Vermutung, daß hier nicht mehr das Kalium-tert.-butylat, sondern das aus diesem und Dimethylsulfoxid gebildete Kaliumsalz des Dimethylsulfoxids, KCH<sub>2</sub>SOCH<sub>3</sub>, der eigentliche Katalysator der Doppelbindungsisomerisierung ist. Wir stellten deshalb das Natrium- und das Kaliumsalz des Dimethylsulfoxids gemäß den Reaktionsgleichungen



in reiner Form dar<sup>13)</sup> und verwendeten diese Salze statt des Kalium-tert.-butylats als Katalysatoren für die Olefinisomerisierung in Dimethylsulfoxid. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß kein Kaliumamid zurückblieb, da dieses im Gegensatz

<sup>13)</sup> E. J. Corey und M. Chaykowsky, J. Amer. chem. Soc. **84**, 866 (1962).

zum Natriumhydrid auch schon für sich doppelbindungsisomerisierende Wirkung hat<sup>5a)</sup>. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2. Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen auch die Isomerisierung mit Kalium-tert.-butylat allein ausgeführt (vgl. Vers. 10 mit Vers. 8 in Tab. 2).

Mit dem Kaliumsalz des Dimethylsulfoxids kann in diesem als Lösungsmittel bereits bei 70° und nach nur vier Stunden aus einem  $\alpha$ -Olefin bei einem Umsatz von 70% zu 97% das 2-Isomer erhalten werden.

Durch unsere Versuche konnte weiterhin die Annahme von *Schriesheim* und Mitarbb.<sup>10a,e)</sup>, daß im Kalium-tert.-butylat/Dimethylsulfoxid-System das Alkoholat-Ion das isomerisierende Agens ist, eindeutig widerlegt werden. Der von den Autoren bei nicht selektiv tritiierten bzw. perdeuterierten Olefinen festgestellte Isotopenaustausch zwischen Olefin und Dimethylsulfoxid beruht auf der Gleichgewichtsreaktion:



Es ist demnach auch nicht verwunderlich, daß von *Schriesheim* und Mitarbb.<sup>10a,d)</sup> praktisch kein Isotopenaustausch zwischen den Olefinen bei der Isomerisierung eines Gemisches von tritiummarkiertem und inaktivem Olefin festgestellt werden konnte. Das Dimethylsulfoxid besitzt einmal insgesamt sechs acide Wasserstoffatome, mit denen ein Austausch gemäß Gleichung (1) eintreten kann; zum anderen lag bei den Versuchen der genannten Autoren das Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel in einem so großen Überschuß vor, daß schon aus rein statistischen Gründen die Aktivität des markierten Olefins fast nur auf das Lösungsmittel und nicht auf das inaktive Olefin übertragen werden mußte, ganz abgesehen davon, daß das Dimethylsulfoxid wesentlich acider als ein Olefin ist. Bei der Isomerisierung von perdeuteriertem n-Penten-(1) mit Kalium-tert.-butylat in Gegenwart von tert.-Butylalkohol und in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel findet, wie *Schriesheim* und Mitarbb. feststellten, kein Deuteriumaustausch zwischen Olefin und Alkohol statt<sup>10d)</sup>. Dieser Austausch kann aber nach unseren Versuchsergebnissen auch nicht eintreten, da nicht das Alkoholat, sondern das Alkalimetallsalz des Dimethylsulfoxids das isomerisierende Agens ist. Führt man dagegen die Isomerisierung eines tritiierten Olefins mit Kalium-tert.-butylat in Gegenwart von tert.-Butylalkohol ohne Dimethylsulfoxid als Reaktionsmedium durch, dann besitzt der Alkohol nach der Reaktion erwartungsgemäß einen Teil der Radioaktivität des eingesetzten Olefins, wie wir experimentell bestätigen konnten (vgl. Versuchsteil).

Unsere Arbeiten über die Doppelbindungsisomerisierung bei höhermolekularen Olefinen werden fortgesetzt.

Dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung* danken wir an dieser Stelle sehr herzlich für die großzügige finanzielle Unterstützung, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

## Beschreibung der Versuche

*Isomerisierungsversuche von *n*-Octen-(1) mit Kalium-tert.-butylat:* In einem 250-ccm-Schüttelautoklaven werden 5.0 g (44.6 mMol) durch Esterpyrolyse von *n*-Octylacetat-(1) dargestelltes *n*-Octen-(1), 1.0 g (8.9 mMol) Kalium-tert.-butylat und 50 ccm Petroläther (max. 40°) gegeben. Unter 50 at Stickstoff wird auf 200° erhitzt, nach Abkühlen das nicht gelöste Alkoholat abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Die von 70–130° übergehende Octen-Fraktion wird gaschromatographisch<sup>11)</sup> untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

*Isomerisierungsversuche mit den Kalium- und Natriumsalzen des Dimethylsulfoxids:* In Anlehnung an Corey und Chaykowsky<sup>13)</sup> werden 10 mMol Kaliumamid bzw. Natriumhydrid mit 7.8 g (100 mMol) Dimethylsulfoxid in einem zur Thermostatisierung doppelwandigen 25-ccm-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Magnetrührer unter Stickstoffatmosphäre bei 70° umgesetzt. Wenn die Ammoniak- bzw. Wasserstoffentwicklung beendet ist (etwa 30 Min.), läßt man 5.0 g (44.6 mMol) *n*-Octen-(1) zutropfen und hält bei 70° (Stickstoffatmosphäre). Nach beendeter Reaktion gibt man auf Eiswasser, extrahiert das *n*-Octen dreimal mit 40 ccm Petroläther (max. 40°), wäscht die organische Phase neutral, trocknet sie über Calciumchlorid und fraktioniert. Die von 70–130° übergehende Octen-Fraktion wird gaschromatographisch<sup>11)</sup> analysiert. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

*Isotopenaustausch bei der Isomerisierung von zum Teil in Allylstellung tritiiertem *n*-Octen-(1) und nicht markiertem tert.-Butylalkohol in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat:* In einen 250-ccm-Schüttelautoklaven werden 5.6 g (50 mMol) des markierten *n*-Octens-(1) (s. unten) (13032 ipm/mMol), 3.7 g (50 mMol) tert.-Butylalkohol, 1.15 g (10 mMol) Kalium-tert.-butylat und 50 ccm Petroläther (max. 40°) gegeben. Unter 50 at Stickstoff wird auf 200° gebracht. Nach Beendigung des Versuches werden der Petroläther, der tert.-Butylalkohol und das Octen vom Alkoholat abdestilliert. Das Destillat wird präparativ gaschromatographisch (Beckman GC 2 mit Zusatz für präparatives Arbeiten, Kolonne: Siliconöl 550, 3 m lang, Innendurchmesser 0.8 cm; Kolonnentemp. 130°, Einspritzmenge 0.5 ccm) aufgetrennt. Die Tritiumaktivität des *n*-Octens bzw. tert.-Butylalkohols wird sodann in einem Flüssigkeits-szintillator (Packard, Tri-Carb Model 3314, Szintillatorflüssigkeit: Toluol mit 0.5 Gew.-% 2.5-Diphenyl-oxazol und 0.03 Gew.-% 2.2-*o*-Phenyl-bis-(5-phenyl-oxazol)) bestimmt. Der tert.-Butylalkohol besitzt nach Beendigung des Versuches 23.2% der Tritiumaktivität des eingesetzten, in Allylstellung tritiierten *n*-Octen-(1).

*Darstellung von in Allylstellung tritiiertem *n*-Octen-(1) \*):* In absol. Diäthyläther werden 20.4 g (0.20 Mol) Capronsäure-methylester mit 9.6 g (0.26 Mol) Lithiumaluminiumhydrid, dem man 10 mg tritiiertes Lithiumalanat der Firma New England Corp. (spezif. Aktivität 42 mC/mMol) beigemischt hatte, reduziert. Das erhaltene tritiierte *n*-Hexanol-(1) wird nach Whitmore<sup>14)</sup> in das tritiierte 1-Brom-hexan übergeführt, das in flüssigem Ammoniak mit Natrium-acetylid zum in 3-Stellung tritiierten *n*-Octin-(1) umgesetzt wird. Dieses hydriert man zum *n*-Octen-(1) nach Henne und Greenlee<sup>15)</sup> mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

\*) Über die Herstellung und Reinheitsprüfung von selektiv in Allylstellung tritiierten Olefinen wird demnächst berichtet werden.

14) F. C. Whitmore, R. W. Schiessler, C. S. Rowland und J. N. Cosby, J. Amer. chem. Soc. **69**, 263 (1947).

15) A. L. Henne und K. W. Greenlee, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2020 (1943); vgl. auch F. Asinger, B. Fell und G. Steffan, Chem. Ber. **97**, 1555 (1964). [557/65]