

Friedrich Asinger, Bernhard Fell und Ferdinand Theissen

Über die relativen Reaktivitäten der Doppelbindung
in stellungs- und konfigurationsisomeren n-Olefinen, V^{1,2)}

Die Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an die stellungs- und konfigurationsisomeren n-Undecene

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 28. September 1966)

Die Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an alle theoretisch möglichen stellungs- und konfigurationsisomeren n-Undecene wurden unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt. Auch hier weisen *cis*- und *trans*-n-Undecen-(3) unter den Isomeren mit innenständiger Doppelbindung die größte Reaktivität auf. Durch Verbindungen der Übergangselemente, insbesondere Titanterabutanolat, läßt sich die Additions-geschwindigkeit des Diisobutylaluminiumhydrids an Undecene mit innenständiger Doppelbindung so erhöhen, daß sie an die des Undecens-(1) ohne Titanterabutanolat-Katalyse heranreicht.

Im Zusammenhang mit unseren systematischen Untersuchungen über die relativen Reaktivitäten von stellungs- und konfigurationsisomeren Olefinen sowie unseren Arbeiten über die durch Verbindungen der Übergangsmetalle katalysierte Verdrängungsreaktion der Aluminiumalkyle bei Olefinen mit innenständiger Doppelbindung^{3,4)}, wobei die entsprechenden primären und nicht, wie man erwarten sollte, die sekundären n-Alkylaluminiumverbindungen entstehen, studierten wir jetzt die Kinetik der Anlagerung von Diisobutylaluminiumhydrid an die stellungs- und *cis-trans*-isomeren n-Undecene.

Ziegler und Mitarbb.⁵⁾ untersuchten bereits die Kinetik der Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an Olefine mit Hilfe einer einfachen dilatometrischen Methode am Beispiel von 1-Olefinen, 1-Olefinen mit Verzweigungen sowohl in 2- als auch in 3-Stellung und Olefinen mit innenliegender Doppelbindung, die aber wahrscheinlich *cis-trans*-Gemische darstellten, und stellten die großen Unterschiede im Verhalten der α -Olefine gegenüber den Isomeren mit innenstehender Doppelbindung fest. Systematische Untersuchungen an allen theoretisch möglichen Isomeren eines höhermolekularen Olefins wurden bisher nicht durchgeführt.

1) I. Mitteil.: F. Asinger, B. Fell und G. Steffan, Chem. Ber. 97, 1555 (1964).

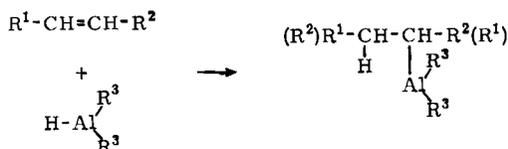
2) II. Mitteil.: F. Asinger, B. Fell, G. Steffan und G. Hadik, Chem. Ber. 97, 1562 (1964); III. Mitteil.: F. Asinger, B. Fell, G. Hadik und G. Steffan, ebenda 97, 1568 (1964); IV. Mitteil.: F. Asinger, B. Fell und F. Theissen, Erdöl u. Kohle 18, 957 (1965).

3) F. Asinger, B. Fell und R. Janssen, Chem. Ber. 97, 2515 (1964).

4) H. P. Schilbach, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1965.

5) K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1958).

Die Addition des Dialkylaluminiumhydrids dürfte analog der von *Brown*⁶⁾ beschriebenen Addition von Dialkylborhydriden über einen Vierzentrenmechanismus erfolgen und somit kinetisch einer Reaktion 2. Ordnung gehorchen:



Mit der Hydridkomponente in großem Überschuß sollte die Reaktion pseudomonomolekular ablaufen. Die Messungen an *n*-Undecen-(1) bei 45° und 65° bestätigen diese Annahme (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung bei der Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an *n*-Undecen-(1) bei 45° und 65° im Umsatzbereich von 15–85% (Molverhältnis von Diisobutylaluminiumhydrid zu Olefin = 15:1)

Temp. 65°										
Zeit [Min.]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
k [sec ⁻¹] · 10 ⁴	5.61	6.61	6.42	6.36	6.29	6.38	6.11	6.21	6.19	6.86
	6.05	6.09	6.23	6.42	6.18	6.38	6.39	6.23	6.15	6.21
Temp. 45°										
Zeit [Min.]	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
k [sec ⁻¹] · 10 ⁶	10.30	11.23	9.83	9.94	9.90	9.96	10.09	9.91	9.98	9.94

Durch Zersetzen der durch Addition des Hydrids erhaltenen Trialkylaluminiumverbindung mit einer H-aciden Verbindung wie z. B. Methanol erhält man die den Alkylresten entsprechenden Alkane. Bestimmt man gaschromatographisch das Verhältnis von eingesetztem Olefin und daraus entstandenem Alkan, so läßt sich der Verlauf der Additionsreaktion relativ einfach verfolgen; gleichzeitig lassen sich Nebenprodukte am Auftreten von zusätzlichen Peaks leicht erkennen. Wie die kinetische Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung zeigt, genügt für die Ermittlung der

$$\frac{d c_A}{d t} = k \cdot c_{A_0}; \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A_0}}{c_A}$$

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k die Kenntnis des Verhältnisses von Anfangskonzentration c_{A_0} und der Konzentration c_A zum Zeitpunkt t , die in einem beliebigen, aber gleichen Maßsystem gemessen werden können. c_A , die Konzentration des noch vorhandenen Olefins einschließlich der durch Doppelbindungsisomerisierung entstandenen Olefin-Isomeren, ergibt sich direkt aus dem Gaschromatogramm, da sich Olefin und entstandenes Alkan zu 100%, d. h. der Ausgangskonzentration c_{A_0} ergänzen müssen.

⁶⁾ *H. C. Brown*, Hydroboration, S. 121, 13, 145, W. A. Benjamin, Inc., New York 1962.

Gaschromatographisch konnten wir feststellen, daß die Olefine mit innenständiger Doppelbindung neben der Additions- auch eine Isomerisierungsreaktion eingehen. Letztere ist die Folge der Reversibilität der Additionsreaktion des Dialkylaluminiumhydrids an das Olefin. Daß sowohl *cis-trans*- als auch Stellungsisomerisierung auftritt, konnte am Beispiel der Reaktion mit definierten n-Octenen nachgewiesen werden, da man sämtliche isomeren n-Octene gaschromatographisch trennen kann⁷⁾.

Beispielsweise ergibt sich bei der Reaktion von Diisobutylaluminiumhydrid mit einem 98% reinen *cis*-n-Octen-(4) bei 65° nach 68 Stdn. folgende Isomerenverteilung im nicht umgesetzten Olefin:

<i>cis</i> -(4)	<i>trans</i> -(4)	Summe-(4)	<i>cis</i> -(3)	<i>trans</i> -(3)	Summe-(3)
86.5%	9.7%	96.2%	1.8%	2.0%	3.8%

Wegen der auftretenden Nebenreaktionen wurde eine graphische Auswertung vorgenommen, bei der die Konzentrationsabnahme gegen die Zeit aufgetragen wurde. Der resultierenden Kurve wurden die in Tab. 2 und 3 aufgeführten Werte entnommen.

Tab. 2. Graphisch ermittelte Umsatzzeiten in Min. für die Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an die isomeren n-Undecene bei 65°
(Molverhältnis Diisobutylaluminiumhydrid : Olefin = 15 : 1)

Umsatz [%]	-(1)	<i>cis</i> -(2)	<i>trans</i> -(2)	<i>cis</i> -(3)	<i>trans</i> -(3)	<i>cis</i> -(4)	<i>trans</i> -(4)	<i>cis</i> -(5)	<i>trans</i> -(5)
		Zeit [Min.]							
10	3	6.4 · 10 ²	6.6 · 10 ²	4.4 · 10 ²	5.4 · 10 ²	5.0 · 10 ²	6.0 · 10 ²	5.4 · 10 ²	6.4 · 10 ²
20	6	13.8	14.0	9.6	11.6	10.6	12.5	11.4	14.0
30	10	22.0	22.2	15.0	18.2	16.8	19.7	18.0	22.8
40	14	31.2	31.4	21.2	25.8	24.0	28.0	25.6	33.8
50	18	42.6	42.3	28.2	34.5	32.7	39.0	34.8	44.1
60	24	55.8	58.0	36.4	46.4	45.0	53.0	46.8	59.1
70	33	75.2	83.6	47.6	61.6	65.6	71.6	65.0	79.6
80	44	—	—	66.8	81.6	—	—	—	—

Tab. 3. Graphisch ermittelte Umsatzzeiten in Min. für die Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an die isomeren n-Undecene bei 78°
(Molverhältnis Diisobutylaluminiumhydrid : Olefin = 15 : 1)

Umsatz *) [%]	<i>cis</i> -(2)	<i>trans</i> -(2)	<i>cis</i> -(3)	<i>trans</i> -(3)	<i>cis</i> -(4)	<i>trans</i> -(4)	<i>cis</i> -(5)	<i>trans</i> -(5)
	Zeit [Min.]							
10	1.0 · 10 ²	1.4 · 10 ²	1.0 · 10 ²	1.2 · 10 ²	1.1 · 10 ²	1.3 · 10 ²	1.4 · 10 ²	1.5 · 10 ²
20	2.3	2.9	2.0	2.5	2.4	3.0	2.9	3.2
30	4.0	4.6	3.2	4.1	3.9	5.1	4.6	5.0
40	6.0	6.8	4.7	6.1	6.1	7.7	6.6	7.2
50	8.5	9.8	6.5	8.5	8.9	11.0	9.2	10.0
60	11.8	13.8	8.9	11.6	12.2	14.8	12.6	14.1
70	16.6	19.7	12.2	15.9	16.5	19.7	16.9	17.4
80	—	—	17.0	—	—	—	—	—

*) Das Undecen-(1) reagiert unter diesen Bedingungen so schnell, daß eine genaue Messung nicht mehr erfolgen kann.

⁷⁾ E. Bendel, M. Kern, R. Janssen und G. Steffan, *Angew. Chem.* **76**, 905 (1962).

Zum Vergleich der relativen Reaktivitäten der einzelnen n-Undecen-Isomeren wurden die Halbumsatzzeiten herangezogen.

In Tab. 4 sind neben den Halbumsatzzeiten die daraus errechneten relativen Reaktivitäten, bez. auf n-Undecen-(1) gleich 1000, aufgeführt worden.

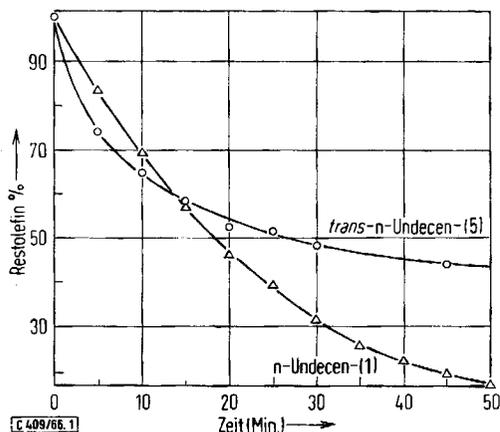
Danach ergibt sich, daß n-Undecen-(1) bei 65° 154-mal schneller als *cis*-n-Undecen-(3), das am schnellsten reagierende Olefin mit innenständiger Doppelbindung, und 241-mal schneller als das am langsamsten reagierende *trans*-n-Undecen-(5) Diisobutylaluminiumhydrid addiert.

Tab. 4. Halbumsatzzeiten und relative Reaktivitäten der stellungs- und *cis-trans*-isomeren n-Undecene bei der Addition von Diisobutylaluminiumhydrid (Molverhältnis Diisobutylaluminiumhydrid : Olefin = 15 : 1)

Temp.	65° Halbumsatz- zeiten [Min.]	78° Halbumsatz- zeiten [Min.]	65° relat. Halb- umsatzzeit	65° relat. Reaktivität, bez. auf Halb- umsatzzeit
n-Undecen-(1)	18	—	1	1000
<i>cis</i> -n-Undecen-(2)	4260	850	233	4.3
<i>cis</i> -n-Undecen-(3)	2820	650	154	6.5
<i>cis</i> -n-Undecen-(4)	3270	890	177	5.7
<i>cis</i> -n-Undecen-(5)	3480	920	190	5.3
<i>trans</i> -n-Undecen-(2)	4230	980	231	4.3
<i>trans</i> -n-Undecen-(3)	3450	850	189	5.3
<i>trans</i> -n-Undecen-(4)	3900	1100	213	4.7
<i>trans</i> -n-Undecen-(5)	4410	1000	241	4.2
<i>trans</i> -n-Undecen-(5) + 3.0 Mol-% Ti(OC ₄ H ₉) ₄ bez. auf Olefin	26.7	—	1.5	685

Da sich die Verdrängungsreaktion von Triisobutylaluminium bzw. die Additionsreaktion von Diisobutylaluminiumhydrid mit höhermolekularen innenständigen Olefinen in Gegenwart katalytischer Mengen von Verbindungen der Übergangselemente, insbesondere Titanverbindungen, sehr stark beschleunigen läßt³⁾, addierten wir Diisobutylaluminiumhydrid an *trans*-n-Undecen-(5) in Gegenwart von Titan-tetrabutanolat als Katalysator. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, vermag der Katalysator die Addition so zu beschleunigen, daß die Halbumsatzzeit bei 65° von 4410 Min. auf 26.7 Min. sinkt. Gleichzeitig nimmt aber auch die Isomerisierung der Doppelbindung in dem freien Olefin infolge der Reversibilität der Reaktion stark zu. In Gegenwart des Katalysators addiert das innenständige Olefin zunächst wesentlich schneller als das isomere 1-Olefin ohne Katalysator. Die Geschwindigkeit der Umsetzung nimmt aber schneller ab, als das beim endständigen Olefin ohne Katalysator der Fall ist (vgl. Abbild. 1).

Die großen Reaktionsunterschiede lassen sich sowohl analytisch als auch präparativ auswerten.



Abbild. 1. Addition von Diisobutylaluminiumhydrid bei 65° an *trans*-n-Undecen-(5) in Gegenwart von $Ti(OC_4H_9)_4$ als Katalysator und an n-Undecen-(1) ohne Katalysator

Analytisch kann der Anteil an α -Olefin in einem Olefingemisch gleicher C-Zahl so bestimmt werden, daß man dieses mit überschüssigem Diisobutylaluminiumhydrid umsetzt, mit Methanol zersetzt und den Anteil an Alkan gaschromatographisch ermittelt.

Präparativ kann man das α -Olefin durch Adduktbildung mit Diisobutylaluminiumhydrid in das betreffende Alkyldiisobutylaluminium überführen und die nicht in Reaktion getretenen Olefine mit innenständiger Doppelbindung davon durch Destillation bei vermindertem Druck abtrennen.

Unsere Untersuchungen werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Der analytischen Abteilung des Instituts, Leitung Frau Dr. E. Bendel, danken wir für die Aufnahme der zahlreichen Gaschromatogramme.

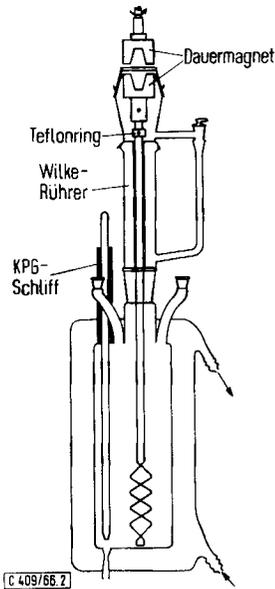
Dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterial: Die n-Undecene wurden, wie in der I. Mitteil.¹⁾ beschrieben, hergestellt. Das Diisobutylaluminiumhydrid wurde durch den Handel bezogen (Schering AG, Bergkamen).

Addition von Diisobutylaluminiumhydrid: Um zu verhindern, daß sich im Küken eines Hahnes oder im Ansatzstück zu diesem Reaktionskomponenten befinden, die nicht auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht sind oder nicht an der Durchmischung im Reaktionsgefäß teilnehmen können, wurde die aus Abbild. 2 erkennbare Konstruktion gewählt, die es gestattet, durch Öffnen eines kegelförmigen Schliffs im Gefäßboden eine Reaktionsprobe sofort in das Gemisch, das zur Zerstörung der Alkylaluminiumverbindung dient, einlaufen zu lassen. Vor Beginn eines Versuches wurde das Gefäß mit Argon gut gespült, danach mit 75 ccm Diisobutylaluminiumhydrid gefüllt und mittels eines ölgefüllten Umlaufthermostaten auf die Reaktionstemperatur gebracht. Nach erfolgtem Temperaturausgleich wurden innerhalb weniger Sekunden 5 ccm des zu untersuchenden n-Undecens mit einer Fortuna-Giftpipette eingespritzt. Mittels der Ablaufvorrichtung wurden dann nach

bestimmten Zeiten Proben in einen unter Argonatmosphäre stehenden und mit 130–150 ccm Petroläther (30–40°) sowie 10–20 ccm Methanol gefüllten 250-ccm-Erlenmeyerkolben abgelassen. (Da nur Konzentrationsverhältnisse gemessen werden, kann man bei der Entnahme der Analysenproben auf definierte Mengen verzichten.) Anschließend wurde mit ca. 1 *n* HCl versetzt, um das sich ausscheidende Aluminiummethylat in Lösung zu bringen. Die organische Phase wurde abgetrennt, einmal mit Wasser, dann mit einer 1-proz. Na₂CO₃-Lösung und danach mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Trocknen der Proben über Natriumsulfat wurde der größte Teil des Petroläthers abdestilliert und die zurückbleibende *Undecan-Undecen*-Probe gaschromatographisch untersucht.



Abbild. 2
Gefäß zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an *n*-Undecene

Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Titan-tetrabutanolat als Katalysator geschah, wie oben beschrieben, nachdem vor der Undecen-Zugabe 0,3 ccm Ti(OC₄H₉)₄ (0,2 Mol-%, bez. auf eingesetztes Diisobutylaluminiumhydrid bzw. 3 Mol-%, bez. auf eingesetztes Olefin) zugefügt worden waren.

[409/66]