

Photochemische *cis*—*trans*-Isomerisierung höhermolekularer *n*-Olefine in Gegenwart von Triisobutylaluminium* **

Photochemische Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen, 3. Mitt.¹

Von

S. Warwel und H.-P. Hemmerich

Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen, Bundesrepublik Deutschland

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. März 1972)

Photochemical cis—trans-Isomerization of Higher Molecular n-Olefins in the Presence of Triisobutylaluminium

The linear octenes with internal double bonds and the 2-undecenes are converted on UV-irradiation at 60° into the thermodynamically stable equilibrium mixture of the configurational isomers, if a fourfold excess of Al(*i*-C₄H₉)₃ is present. No migration of the double bond in the olefin molecule is observed. Without irradiation or in the absence of AlR₃ *cis*—*trans*-isomerization does not occur.

Die linearen Octene mit innenstehender Doppelbindung sowie die 2-Undecene werden durch UV-Bestrahlung bei 60 °C in Gegenwart eines 4fach molaren Überschusses Al(*i*-C₄H₉)₃ in das jeweils thermodynamisch stabile Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomeren übergeführt. Eine Verschiebung der Doppelbindung im Olefinmolekül wird nicht beobachtet. Ohne Bestrahlung oder bei Abwesenheit von AlR₃ findet keine *cis*—*trans*-Isomerisierung statt.

Höhermolekulare *n*-Olefine mit innenstehender Doppelbindung unterliegen bei γ -Bestrahlung immer dann einer *cis*—*trans*-Isomerisierung, wenn molare Mengen einer Organoaluminium-Verbindung (HAlR₂^{1,2} oder AlR₃¹) anwesend sind.

* Herrn Professor Dr.-Ing. habil. *Friedrich Aisinger* in Verehrung und Dankbarkeit zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung 1971 in Karlsruhe, September 1971; vgl. *S. Warwel* und *H.-P. Hemmerich*, *Angew. Chem.* **83**, 938 (1971).

Wir fanden nun, daß die *cis*—*trans*-Isomerisierung von n-Olefinen in Gegenwart molarer Mengen $\text{HAl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2^3$ sowie verschiedener Aluminiumtrialkyle auch durch UV-Licht möglich ist. Dabei erwies sich Triisobutylaluminium als besonders wirksame Species.

Nach 37stdg. UV-Bestrahlung einer Mischung von *cis*-4-Octen und $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (Molverhältnis 1 : 4) bei 22° wurde ein 4-Octen erhalten, das sich nur noch zu 34,3% aus dem eingesetzten *cis*-, zu 65,7% aber aus dem durch Konfigurationsumkehr entstandenen *trans*-Isomeren zusammensetzte. Eine Verschiebung der Doppelbindung unter Bildung der 3-Octene wurde nicht beobachtet. Bei Wiederholung des Versuchs ohne UV-Bestrahlung oder in Abwesenheit von $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ wurde unter sonst gleichen Bedingungen das eingesetzte *cis*-n-4-Octen jeweils unverändert zurückgewonnen. Als Lichtquelle verwendeten wir eine Quecksilberdampfhochdrucklampe („Original Hanau Q 700“), die bei 254, 313 und 366 nm ihre Emissionsmaxima aufweist. Mit Hilfe von Filtern stellten wir fest, daß ausschließlich das kürzerwellige Licht bei 313 nm und

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit der photochemischen *cis*—*trans*-Isomerisierung von *cis*-4-Octen in Gegenwart von $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3^a$

Temp., °C	Molverhältnis ^b <i>cis</i> -4-Octen : <i>trans</i> -4-Octen	Addition ^c [%]	Zusammensetzung des thermodyn. Gleichgewichtsgemisches ^d
5	89,0 : 11,0	0,0	13,2 : 84,8
10	82,5 : 17,5	0,1	13,6 : 84,4
20	68,3 : 31,7	0,2	16,2 : 83,8
25	40,4 : 59,6	0,0	16,5 : 83,5
30	21,4 : 78,6	0,0	16,8 : 83,2
40	21,0 : 79,0	0,2	17,4 : 82,6
50	19,4 : 80,6	0,2	18,0 : 82,0
60	19,2 : 80,8	1,3	18,5 : 81,5

^a Olefin : $\text{AlR}_3 = 1 : 4$; Argonatmosphäre, Quecksilberdampfhochdrucklampe „Original Hanau Q 700“.

^b Nach 24 Stdn.

^c Bez. auf das eingesetzte Olefin; analysiert als n-Octan nach Hydrolyse der Reaktionsmischung; durch das temperaturabhängige Gleichgewicht⁵ $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 \rightleftharpoons \text{HAl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2 + i\text{-C}_4\text{H}_9$ bedingt, kommt es oberhalb 35 °C zu einer Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an die olefinische Doppelbindung; zwar ist das Ausmaß der Addition bei 60 °C und einer Verweilzeit von 24 Stdn. mit 1,3% (bez. auf das Olefin) noch sehr gering, doch erscheint die Wahl einer höheren Isomerisierungstemperatur als 60° wegen der Olefinhydrierung nicht ratsam.

^d Zur Bestimmung des Gleichgewichtsgemisches nach Isomerisierung mit verschiedenen Katalysatoren (Edelmetalle, Carbonyle) vgl. ⁴.

insbesondere die im Bereich um 254 nm emittierte Strahlung wirksam war.

Wie Tab. 1 zeigt, ist die photochemische Konfigurationsisomerisierung in Gegenwart von $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ temperaturabhängig.

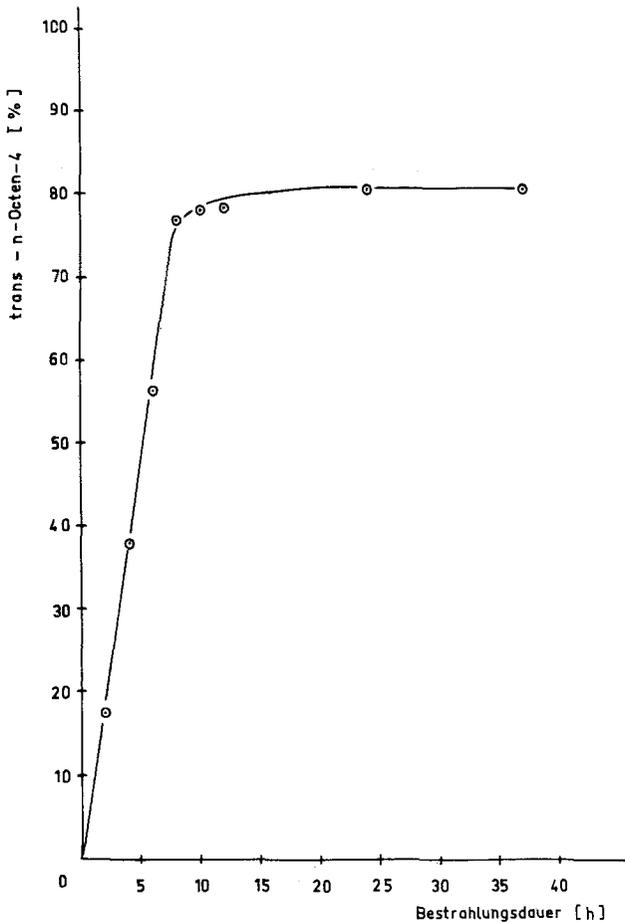


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der *cis*—*trans*-Isomerisierung von *cis*-4-Octen bei 60 °C in Gegenwart eines 4fach molaren Überschusses $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$

Die Geschwindigkeit der photochemischen *cis*—*trans*-Isomerisierung von *cis*-4-Octen in Gegenwart eines vierfach molaren Überschusses von $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ bei 60° gibt Abb. 1 wieder.

Das für diese Temperatur charakteristische Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomeren, das sich aus 18,5% *cis*- und 81,5% *trans*-4-Octen zusammensetzt⁴, liegt — wie die Abb. 1 zeigt — bereits nach

15 Stdn. vor, während es bei Raumtemp. (s. o.) selbst nach 37 Stdn. noch nicht erreicht war.

Die photochemische *cis*—*trans*-Isomerisierung in Gegenwart von $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ist nicht auf das symmetrische *n*-4-Octen beschränkt (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. Photochemische *cis*—*trans*-Isomerisierung der isomeren *n*-Octene sowie der 2-Undecene in Gegenwart von $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$

Einsatzolefin	<i>cis/trans</i> -Verhältnis im Rückolefin	Thermodynamisches Gleichgewichtsgemisch der Konfigurations- isomeren
<i>cis</i> -4-Octen	19,2 : 80,8	18,5 : 81,5 ⁴
<i>trans</i> -4-Octen	19,5 : 80,5	
<i>cis</i> -3-Octen	16,1 : 83,9	17,1 : 82,9 ⁴
<i>trans</i> -3-Octen	17,1 : 82,9	
<i>cis</i> -2-Octen	25,8 : 74,2	24,2 : 75,8 ⁴
<i>trans</i> -2-Octen	25,8 : 74,2	
<i>cis</i> -2-Undecen	25,5 : 74,5	24,1 : 75,9 ⁶
<i>trans</i> -2-Undecen	26,5 : 73,5	

Olefin : $\text{AlR}_3 = 1 : 4$; 60 °C; 24 Stdn.; Argonatmosphäre. Quecksilberdampfdrucklampe „Original Hanau Q 700“.

Alle isomeren *n*-Octene mit innenstehender Doppelbindung sowie die 2-Undecene wurden unabhängig von der Konfiguration des eingesetzten Olefins jeweils in das thermodynamische Gleichgewichtsgemisch der *cis*—*trans*-Isomeren übergeführt. In keinem Fall wurde eine Verschiebung der C=C-Doppelbindung unter Bildung stellungsisomerer *n*-Octene bzw. Undecene festgestellt.

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

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen: Die stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Octene sowie die 2-Undecene wurden durch stufenweise Alkylierung von Acetylen in flüss. Ammoniak und anschließende partielle stereospezifische Hydrierung hergestellt^{7, 8}.

Die *trans*-Hydrierung^{8, 9} erfolgte mit Natrium in flüss. Ammoniak, die *cis*-Hydrierung¹⁰ durch Umsetzung mit $\text{HAl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ und nachfolgende Hydrolyse. Die erhaltenen *trans*-*n*-Octene waren gaschromatographisch rein. Der Reinheitsgrad der *cis*-Isomeren betrug nach GC für *cis*-4-Octen 95,2%, für *cis*-3-Octen 97,5% und für *cis*-2-Octen 99,0%; *trans*-2-Undecen war 98,6proz. und *cis*-2-Undecen 96,4proz. $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ der Firma Schering AG, Bergkamen/Westf., wurde vorher im Vakuum destilliert.

Versuchsbeschreibung: Olefin und $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ wurden im Molverhältnis 1 : 4 [Beispiel: 2,8 g = 25 mMol *cis*-4-Octen und 19,8 g = 100 mMol $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$] unter Argonatmosphäre und Rühren bei den gewünschten Temperaturen in einem mit Wärmeaustauscherschlange versehenen Quarzgefäß bestrahlt (Quecksilberdampf Hochdrucklampe „Original Hanau Q 700“). Nach Beendigung des Versuchs wurde die Reaktionsmischung durch Eintropfen in 150 cm³ 0—5 °C kaltes Methanol (doppelwandiger Kolben mit Rückflußkühler und Rührer) bei anschließender Zugabe von 50 cm³ 10proz. HCl und 200 cm³ Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde gaschromatographisch¹ analysiert.

Literatur

- ¹ 2. Mitt.: S. Warwel, H.-P. Hemmerich und F. Asinger, Chem. Ber. **105**, 88 (1972).
- ² S. Warwel und H.-P. Hemmerich, Tetrahedron Lett. **1970**, 3185.
- ³ Erste Beobachtungen wurden hierbei von F. Theissen (Diss. Techn. Hochschule Aachen, 1966) gemacht.
- ⁴ H.-D. Hahn, Diss. Techn. Hochschule Aachen, 1967.
- ⁵ K. Ziegler, W.-R. Kroll, W. Larbig und O.-W. Steudel, Ann. Chem. **629**, 53 (1960).
- ⁶ Unveröffentlichte eigene Messungen.
- ⁷ Vgl. die Zusammenfassung von T. C. Jacobs, Org. Reactions **5**, 49 (1949), Wiley, New York 1949.
- ⁸ F. Asinger, B. Fell und G. Steffan, Chem. Ber. **97**, 1555 (1964).
- ⁹ K. N. Campbell und L. T. Eby, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 216 (1941).
- ¹⁰ G. Wilke und H. Müller, Chem. Ber. **89**, 444 (1956).