

CIS-TRANS-ISOMERISIERUNGEN VON MONOOLEFINEN MIT γ -Strahlen
IN GEGENWART VON DIISOBUTYLALUMINIUMHYDRID.

Siegfried Warwel und Heinz-Peter Hemmerich

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie,
Technische Hochschule Aachen

(Received in Germany 18 June 1970; received in UK for publication 3 July 1970)

Reine cis-trans-Isomerisierungen von Olefinen können vorzugsweise durch reversible Addition eines Radikals an die olefinische Doppelbindung ^{1, 2)} oder auf photochemischem Wege in Gegenwart von Sensibilisatoren durchgeführt werden; sie erfolgen dann über einen Triplet - Triplet - Energieaustausch des angeregten Sensibilisators mit dem Olefin. Als geeignete Photosensibilisatoren werden z.B. Benzol ³⁾, Pyridin ⁴⁾ oder Benzophenon in benzolischer Lösung ^{5, 6)} eingesetzt. In der Regel dient UV-Licht als Energielieferant, daneben ist aber auch die Verwendung von γ -Strahlen ^{3, 7)} beschrieben.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten auf den Gebieten der Doppelbindungsisomerisierung ⁸⁾ sowie der katalytischen Hydroaluminierung von Mono- und Diolefinen ⁹⁻¹¹⁾ fanden wir nun, daß überraschenderweise aluminiumorganische Verbindungen bei der photochemischen cis-trans-Isomerisierung die Rolle von Photosensibilisatoren einnehmen können. Während nämlich bei der Einwirkung von γ -Strahlen einer 5000 Curie starken Cobalt-60-Quelle bei Raumtemperatur auf reines cis- bzw. trans-n-Octen-4 keine Veränderung des Olefins festgestellt werden konnte, wurde bei Bestrahlung der jeweiligen Olefine in Gegenwart von Diisobutylaluminiumhydrid eine reine cis-trans-Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung beobachtet.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 1: cis-trans-Isomerisierung von n-Octen-4 mit γ -Strahlen in Gegenwart von Diisobutylaluminiumhydrid

Nr.	Einsatzolefin	Molverhältnis Olefin : HALR_2	Addition [%] ^{*)}	zurückgewonnenes Olefin	
				Molverhältnis Octen-4:Octen-3	Molverhältnis cis-4:trans-4
1	cis-Octen-4 ^{**))}	ohne HALR_2	-	95,9 : 4,1	99,2 : 0,8
2	"	4 : 1	0,2	95,7 : 4,3	82,0 : 18,0
3	"	1 : 1	0,5	95,9 : 4,1	63,1 : 36,9
4	"	1 : 4	1,4	96,0 : 4,0	15,0 : 85,0
5	trans-Octen-4 ^{***))}	ohne HALR_2	-	100 : 0	0 : 100
6	"	4 : 1	0,2	100 : 0	6,5 : 93,5
7	"	1 : 1	0,7	100 : 0	8,7 : 91,3
8	"	1 : 4	1,4	100 : 0	14,6 : 85,4

Reaktionsbedingungen:

Temperatur: 22°C; Argonatmosphäre

Bestrahlungsdosis: $2,03 \times 10^6$ rad (5 Stdn. mit 2×10^5 rad/h, 37,6 Stdn.
mit $2,75 \times 10^4$ rad/h)

*) bez. auf eingesetztes Olefin

**) Zusammensetzung des Einsatzproduktes:

95,1 % cis-n-Octen-4, 0,6 % trans-n-Octen-4,

3,5 % cis-n-Octen-3, 0,6 % trans-n-Octen-3, 0,2 % n-Octan

***) Das eingesetzte trans-n-Octen-4 war gaschromatographisch rein.

Die Meßergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit des Isomerisierungsgrades von der dem Olefin zugesetzten Menge Diisobutylaluminiumhydrid. Bei einem Molverhältnis von cis-n-Octen-4 : $\text{HAL}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2 = 4 : 1$ (vgl. Versuch 2) wurde nur eine cis-trans-Isomerisierung von 18 % festgestellt gegenüber einer Isomerisierungsrate von 85 %, die bei einem Molverhältnis von 1 : 4 (vgl. Ver-

such 4) unter sonst gleichen Bedingungen erhalten wurde.

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß sowohl bei Einsatz von cis- als auch von trans-n-Octen-4 und einem Molverhältnis von Olefin : $\text{HAL}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2 = 1 : 4$ praktisch das thermodynamisch stabile Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomeren erreicht wurde, das sich für die vorliegenden Verbindungen bei 20°C aus 16,2 % cis- und 83,8 % trans-n-Octen-4 zusammensetzt¹²⁾. Dagegen führt die photosensibilisierte cis-trans-Isomerisierung eines Olefins in der Regel lediglich zu einem photostationären Gleichgewicht, an dem das instabilere Olefin zu einem größeren Anteil beteiligt ist, als es der thermodynamischen Gleichgewichtslage entspricht und das u.a. von dem Sensibilisator abhängig ist^{5, 6)}.

Wenngleich die Funktion der aluminiumorganischen Verbindung bei dieser cis-trans-Isomerisierung noch nicht voll geklärt ist, so darf es doch als sicher angesehen werden, daß sie nicht über eine reversible Addition von $\text{HAL}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ an die olefinische Doppelbindung verläuft, da es in einem solchen Fall zu einer Stellungsisomerisierung der Doppelbindung kommen müßte. Die Bildung von n-Octen-3 wurde bei Einsatz von n-Octen-4 jedoch nicht beobachtet.

Über weitere Versuche zur cis-trans-Isomerisierung bei Mono- und Diolefinen in Gegenwart metallorganischer Verbindungen werden wir in Kürze berichten.

Experimentelles: (vgl. Versuch 3)

5,04 g (45 mMol) cis-n-Octen-4, das durch cis-Hydrierung¹³⁾ von n-Octin-4 hergestellt worden war, wurden zusammen mit 6,4 g (45 mMol) frisch destilliertem Diisobutylaluminiumhydrid der Firma Schering AG, Bergkamen, in einem Pyrexröhrchen (Länge: 220 mm, \varnothing : 14 mm) unter einer Argonatmosphäre den Strahlen einer 5000 Curie starken Cobalt-60- γ -Bestrahlungsanlage ausgesetzt. Während des gesamten Versuchs wurde die Probe auf 22°C gehalten. Die Gesamtstrahlendosis betrug $2,03 \times 10^6$ rad, die Bestrahlungsdauer insgesamt 42,6 Stunden. Dabei wurde die Probe 5 Stdn. mit einer Dosisleistung von 2×10^5 rad/h und anschließend 37,6 Stdn. mit einer Dosisleistung von $2,75 \times 10^4$ rad/h bestrahlt. Anschließend wurde der wasserklare Inhalt des Röhrchens unter Kühlung mit Methanol zersetzt und die Zusammensetzung der C_8 -Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch bestimmt. Das GC-Gerät (Research Specialities 600, Detektor: FID) enthielt eine 18 m lange Kolonne (ID = 4,75 mm), deren Trennphase

aus β,β' -Oxydipropionitril mit 18,5 % AgBF_4 , 25 % auf Chromosorb R, 60-80 mesh bestand. Helium diene als Trägergas, die Temperatur der Säule betrug 62°C , die des Verdampfers 150°C .

Literatur:

- 1) C. Sivertz, W. Andrews, W. Elsdon und K. Graham, J. Polymer Sci. 19, 587 (1956)
- 2) S. W. Benson, K. W. Egger und D. M. Golden, J. Am. Chem. Soc. 87, 468 (1965)
- 3) R. B. Cundall und P. A. Griffiths, J. Am. Chem. Soc. 85, 1211 (1963)
- 4) R. B. Cundall, F. J. Fletcher und G. D. Milne, Trans. Faraday Soc. 60, 1146 (1964)
- 5) G. S. Hammond, P. A. Leermakers und N. J. Turro, J. Am. Chem. Soc. 83, 2396 (1961) und J. phys. Chem. 66, 1144 (1962)
- 6) G. S. Hammond, J. Saltiel et al., J. Am. Chem. Soc. 86, 3197 (1964)
- 7) R. R. Hentz, D. B. Peterson, S. B. Srivastava, H. F. Barzynski und M. Burton, J. phys. Chem. 70, 2362 (1966)
- 8) F. Asinger und B. Fell, Erdöl u. Kohle 19, 177, 258, 345, 406, 500 (1966)
- 9) F. Asinger, B. Fell und F. Theissen, Chem. Ber. 100, 937 (1967)
- 10) F. Asinger, B. Fell, R. Janssen und S. Warwel, Jahrbuch 1967 des Landesamtes für Forschung des Landes NRW, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen (1967), S. 37ff.
- 11) B. Fell, S. Warwel und F. Asinger, Chem. Ber. 103, 855 (1970)
- 12) H.-D. Hahn, Diss. TH Aachen 1967
- 13) G. Wilke und H. Müller, Chem. Ber. 89, 444 (1956) sowie Liebigs Ann. Chem. 629, 222 (1960)