

STRALENCHEMISCH INITIIERTE HYDROALUMINIERUNG HÖHERMOLEKULARER OLEFINE  
IN GEGENWART VON TRI-n-BUTYLPHOSPHIN <sup>1)</sup>

Siegfried Warwel<sup>+</sup>, Heinz-Peter Hemmerich, Paul Deurenberg und Friedrich Asinger

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen  
Technischen Hochschule, D 51 Aachen

(Received in Germany 10 March 1975; received in UK for publication 25 April 1975)

Die Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen auf höhermolekulare Olefine mit innenstehender Doppelbindung führt bei Anwesenheit molarer Mengen aluminiumorganischer Verbindungen ( $\text{HALR}_2$  <sup>2, 3)</sup> oder  $\text{AlR}_3$  <sup>3)</sup>) zur cis-trans-Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung. Die Konfigurationsisomerisierung, die ohne die geringste Verschiebung der C=C-Doppelbindung im Olefinmolekül bis zum thermodynamisch stabilen Gleichgewicht der cis-trans-Isomeren verläuft, wird dann erheblich behindert oder sogar vollständig unterbunden, wenn die aluminiumorganische Verbindung durch Elektromendonatoren wie Äther oder tertiäre Amine komplexiert ist <sup>3)</sup>.

Wir fanden nun, daß bei Verwendung von Diisobutylaluminiumhydrid und tertiären Phosphinen als Komplexbildner bereits bei Raumtemperatur eine Hydroaluminierung der eingesetzten Olefine mit innenstehender Doppelbindung stattfindet.

Versuche unter Einsatz der isomeren n-Octene (vgl. Tabelle) zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit Wanderung der olefinischen Doppelbindung ins Molekülinnere deutlich abnahm und die Umsetzung ohne die geringste Stellungs-isomerisierung verlief, wie aus der Zusammensetzung der nach Oxydation und Hydrolyse erhaltenen n-Octanol-Fractionen hervorgeht. Ohne  $\gamma$ -Bestrahlung oder bei Abwesenheit von  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  wurde unter sonst gleichen Bedingungen keine Hydroaluminierung der Olefine festgestellt.

Die strahlenchemisch initiierte Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an höhermolekulare Olefine mit innenstehender Doppelbindung in Gegenwart von Tri-n-butylphosphin weist somit gegenüber der von K. Ziegler und Mitarbb. entwickelten rein thermischen Hydroaluminierung <sup>4, 5)</sup> erhebliche Unterschiede auf. Bei letzterer findet nämlich zwischen Diisobutylaluminiumhydrid und höhermolekularen Olefinen mit innenstehender Doppelbindung bei Raumtemperatur noch keine Reaktion statt, und bei höheren Temperaturen wird neben der Addition auch eine Stellungs-isomerisierung sowohl des Adduktes als auch des nicht umgesetzten Olefins festgestellt <sup>6, 7)</sup>, die durch die temperaturabhängige Reversibilität der Hydroaluminierung bedingt ist.

**TABELLE:** Strahlenchemisch initiierte Hydroaluminierung der isomeren n-Octene mit innenstehender Doppelbindung in Gegenwart von Tri-n-butylphosphin

einges. n-Octen	G-Wert <sup>a)</sup>	Umsatz <sup>b)</sup> (%)	n-Octanol-Zusammensetzung (%) <sup>c)</sup>			
			n-Octanol-			
			-1	-2	-3	-4
cis-2	563	82	-	58	42	-
trans-2	460	67	-	58	42	-
cis-3	384	56	-	-	54	46
trans-3	357	52	-	-	52	48
cis-4	350	51	-	-	-	100
trans-4	322	47	-	-	-	100

Bedingungen: 22°C; 18 Stdn.; Strahlendosisleistung:  $7.2 \cdot 10^4$  rad/Std.

Ansatz: 200 mMol (28.4 g)  $\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ ; 100 mMol (20.2 g)  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$   
50 mMol ( 5.6 g) n-Octen

a) bez. auf die Hydroaluminierung

b) bestimmt durch das Verhältnis von n-Octan : n-Octen nach Hydrolyse

c) erhalten nach Oxydation und Hydrolyse

Wir danken Herrn B. Dederichs für die strahlentechnologische Betreuung der Versuche.

#### LITERATUR

- 1) Photochemische Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen, VI. Mitt.; V. Mitt.: H.-P. Hemmerich, S. Warwel und F. Asinger, Chem. Ber. 106, 505 (1973)
- 2) S. Warwel und H.-P. Hemmerich, Tetrahedron Letters 1970, 3185
- 3) S. Warwel, H.-P. Hemmerich und F. Asinger, Chem. Ber. 105, 88 (1972)
- 4) K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1954)
- 5) vgl. auch H. Lehmkuhl, K. Ziegler und H.-G. Gellert in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. XIII/4, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970, S. 35 f, dort weitere Literaturangaben
- 6) F. Asinger, B. Fell und F. Theissen, Chem. Ber. 100, 937 (1967)
- 7) vgl. auch G. Bruno, J. Org. Chem. 30, 623 (1965)