

FORSCHUNGSBERICHTE DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN

Nr. 2522

Herausgegeben im Auftrage des Ministerpräsidenten Heinz Kühn  
vom Minister für Wissenschaft und Forschung Johannes Rau

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Siegfried Warwel  
Dr. rer. nat. Heinz-Peter Hemmerich  
Dipl.-Chem. Christoph von Fragstein  
Prof. Dr.-Ing. habil. Friedrich Asinger

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie  
der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen

Strahlen- und photochemisch  
initiierte Konfigurationsisomerisierung  
höhermolekularer Monoolefine mit  
Metallalkylen der III. und IV. Hauptgruppe



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

© 1975 by Springer Fachmedien Wiesbaden  
Ursprünglich erschienen bei Westdeutscher Verlag GmbH, Opladen 1975

ISBN 978-3-531-02522-3      ISBN 978-3-322-87826-7 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-322-87826-7

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	4
2. Literaturübersicht zur Konfigurationsisomerisierung der olefinischen Doppelbindung	5
2.1 Die thermische Konfigurationsisomerisierung der olefinischen Doppelbindung	5
2.2 Die katalytische Konfigurationsisomerisierung der olefinischen Doppelbindung	5
2.3 Die photochemische Konfigurationsisomerisierung der olefinischen Doppelbindung	7
2.4 Die durch $\gamma$ -Strahlen initiierte Konfigurationsisomerisierung der olefinischen Doppelbindung	9
2.5 Konfigurationsisomerisierung der olefinischen Doppelbindung in Gegenwart metallorganischer Verbindungen	9
3. Eigene Versuche	11
3.1 Die strahlenchemisch initiierte Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer n-Olefine in Gegenwart aluminiumorganischer Verbindungen	11
3.1.1 Einleitung	11
3.1.2 Strahlenchemisch initiierte Konfigurationsisomerisierung der 4-n-Octene in Gegenwart von Diisobutylaluminiumhydrid - Abhängigkeit von den molaren Verhältnissen und der Bestrahlungszeit -	11
3.1.3 Strahlenchemisch initiierte Konfigurationsisomerisierung der stellungs- und cis-trans-isomeren n-Octene in Gegenwart verschiedener Aluminiumalkyle	15
3.1.4 Strahlenchemisch initiierte Konfigurationsisomerisierung der 4-n-Octene in Gegenwart komplexierter Aluminiumalkyle	17
3.2 Photochemische Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer n-Olefine in Gegenwart aluminiumorganischer Verbindungen	19
3.2.1 Einleitung	19
3.2.2 Photochemische Konfigurationsisomerisierung von cis-4-n-Octen in Gegenwart verschiedener Aluminiumalkyle	20
3.2.3 Photochemische Konfigurationsisomerisierung von cis-4-n-Octen in Gegenwart von Triisobutylaluminium - Abhängigkeit von der Temperatur und der Bestrahlungszeit -	21
3.2.4 Photochemische Konfigurationsisomerisierung der stellungs- und cis-trans-isomeren n-Octene sowie der 2-n-Undecene in Gegenwart von Triisobutylaluminium	23
3.2.5 Zusammenhang zwischen der UV-Absorption von Aluminiumalkylen und ihrer Wirksamkeit bei der photochemischen Konfigurationsisomerisierung von Olefinen	24
3.2.6 Photochemisches Verhalten von Aluminiumalkyl-Donator-Komplexen bei der Konfigurationsisomerisierung von Olefinen	29

	Seite	
3.2.7	Zum Reaktionsmechanismus der strahlen- und photochemisch initiierten Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer Olefine in Gegenwart von Aluminiumalkylen	32
3.3	Photochemische Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer n-Olefine in Gegenwart von Gallium- und Indiumalkylen	35
3.3.1	Einleitung	35
3.3.2	Photochemische Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer n-Olefine in Gegenwart von Tri-n-butylgallium	36
3.3.3	Photochemische Konfigurationsisomerisierung von cis-4-n-Octen in Gegenwart von komplexiertem Tri-n-butylgallium	38
3.3.4	Photolyse von Tri-n-butylindium in Gegenwart von cis-4-n-Octen	40
3.4	Photochemische Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer n-Olefine in Gegenwart von Zinntetraalkylen	41
3.4.1	Einleitung	41
3.4.2	Photochemische Konfigurationsisomerisierung von cis-4-n-Octen in Gegenwart von Tetra-n-butylzinn - Abhängigkeiten von den molaren Verhältnissen und der Temperatur -	42
3.4.3	Photochemische Konfigurationsisomerisierung der 4-n-Octene in Gegenwart verschiedener Zinntetraalkyle	44
3.4.4	Zum Reaktionsmechanismus der photochemischen Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer Olefine in Gegenwart von Zinntetraalkylen	46
3.5	Photochemische Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer n-Olefine in Gegenwart von Germaniumtetraalkylen sowie zur Photolyse von Bleitetraäthyl in Gegenwart von cis-4-n-Octen	48
3.5.1	Einleitung	48
3.5.2	Photochemische Konfigurationsisomerisierung höhermolekularer n-Olefine in Gegenwart von Germaniumtetraalkylen	49
3.5.3	Photolyse von Bleitetraäthyl in Gegenwart von cis-4-n-Octen	51
4.	Zusammenfassung	52
5.	Experimentelles	54
5.1	Darstellung höhermolekularer stellungs- und konfigurationsisomerer Monoolefine	54
5.1.1	Darstellung von 4-n-Octin	54
5.1.2	Hydrierung von 4-n-Octin zu trans-4-n-Octen	55
5.1.3	Hydrierung von 4-n-Octin zu cis-4-n-Octen	56
5.1.4	Reinheit der isomeren n-Octene sowie der 2-n-Undecene	56
5.2	Herkunft und Darstellung metallorganischer Verbindungen	57
5.2.1	Aluminiumalkyle	57
5.2.2	Gallium- und Indiumalkyle	59
5.2.3	Zinnalkyle	59

	Seite	
5.2.4	Germanium- und Bleialkyle	59
5.3	Durchführung der Isomerisierungsversuche	59
5.3.1	Isomerisierungsversuche unter $\gamma$ -Bestrahlung	59
5.3.2	Isomerisierungsversuche unter UV-Bestrahlung	60
5.3.3	Aufarbeitung der Reaktionsmischungen	61
5.4	Gaschromatographische Analysen	61
5.5	Aufnahme von UV-Spektren aluminiumorganischer Verbindungen	61
6.	Literatur	62