

Preliminary communication

DIE BILDUNG (*E*)(*Z*)-ISOMERER ALKENYLZIRCONOCEN-KOMPLEXE

PETER CZISCH und GERHARD ERKER*

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 20. Juni 1983)

Summary

Photolysis of the hydrozirconation product 1(*E*) of phenylacetylene yields a 70/30 mixture of (*Z*)- and (*E*)- β -styrylzirconocene chloride. Reaction of the 1(*E*)/1(*Z*) mixture with organolithium or Grignard reagents gives alkenylzirconocene complexes with a substantial excess of the (*Z*)-isomer. The photochemically induced geometrical isomerization of alkyl- and aryl(alkenyl)zirconocenes can also be observed, provided the decomposition rate of these organozirconium complexes is being sufficiently reduced by added triphenylphosphine or trimethylphosphite.

Die Hydrozirconierung von Alkinen hat sich als eine nützliche präparative Methode zur Einführung der Alkenylfunktionalität entwickelt [1]. Wegen der mechanistisch festgelegten *cis*-Addition des Zirconiumhydrids werden auf diesem Weg ausgehend von 1-Alkinen (*E*)-konfigurierte Alkenylzirconocen-Komplexe erhalten [2]. Die Reaktivität der Zirconium-Kohlenstoff σ -Bindung steht einer (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung durch die üblichen chemischen Methoden entgegen [3]. Wir haben beobachtet, dass die C=C-Doppelbindungsisomerisierung sehr leicht photochemisch induziert erfolgt und bei den β -Styrylzirconocen-Komplexen 1–4 zum photostationären Gleichgewicht mit einem hohen Anteil des (*Z*)-Isomeren führt (Tabelle 1).

Belichtet man eine 0.5 molare Lösung des orangefarbenen 1(*E*) in Benzol bei Raumtemperatur (Philips HPK 125, Pyrex Filter), so ist schon nach kurzer Zeit die Bildung von 1(*Z*) zu beobachten, erkenntlich im ^1H NMR Spektrum an der geringfügig gegenüber dem Ausgangsmaterial verschobenen Cp-Resonanz (Benzol- d_6 : δ 5.95, 1(*Z*); 5.90 1(*E*)) sowie der veränderten Absorptionslage und der deutlich kleineren vicinalen Kopplungskonstante der olefinischen Wasserstoffe (1(*Z*): δ 6.55, 7.75, 3J 14.0 Hz; 1(*E*): δ 6.90, 7.80, 3J 18.8 Hz) [4]. Nach 2.5 Std. hat sich unter diesen Bedingungen ein photostationäres Gleichgewicht

TABELLE 1

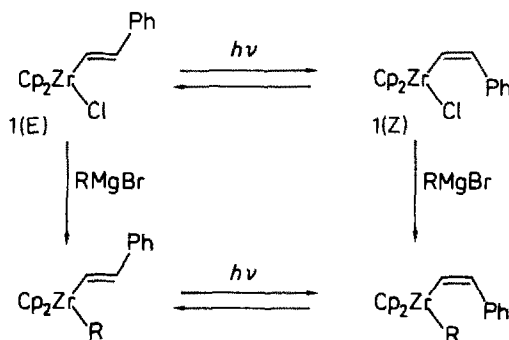
(E)(Z)-ISOMERE STYRYLZIRCONOCEN-KOMPLEXE $Cp_2Zr(R)(-CH=CHPh)$: VERGLEICH AUSGEWÄHLTER 1H NMR DATEN^a UND PHOTOSTATIONÄRES GLEICHGEWICHT^b

R	Cp	CH=CH	$^3J(HH)$	(Z)/(E) ^b
1 Cl	Z 5.95	6.55, 7.75	14.0	70/30
	E 5.90	6.90, 7.80	18.8	
2 CH ₃	Z 5.76	^d , 7.45	14.0	50/50 ^c
	E 5.78	6.60, 7.50	19.6	
3 CH ₂ Ph	Z 5.65	^d , 7.75	14.0	55/45 ^{c,e}
	E 5.67	6.85, 7.80	19.3	
4 Ph	Z 5.81	^d , 7.75	14.0	50/50 ^{c,f}
	E 5.82	6.90, 8.00	19.4	

^a 1, 3, 4 in Benzol-*d*₆, 2 in Toluol-*d*₈, chem. Verschiebung in ppm rel. TMS, δ -Skala, Kopplungskonstante in Hz. ^b Angegeben ist der erreichte Wert nach 150 min (1), 90 min (2), 250 min (3) bzw. 30 min (4) Photolysezeit. ^c Begleitet von ca. 20% Zerfallsprodukten [7]. ^d Verdeckt. ^e Photolyse in Gegenwart von Triphenylphosphin. ^f Photolyse in Gegenwart von Trimethylphosphit.

zwischen 1(E) und 1(Z) eingestellt; weitere Belichtung führt zu einer langsamen Zersetzung beider Alkenylzirconocene. Zirconocendichlorid und (*s-trans*- η^4 -*trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien)zirconocen (5) [5] treten als Produkte dieser mechanistisch komplexen photochemischen Folgereaktion auf [6].

Die analoge photochemisch induzierte Disproportionierung zu Cp_2ZrR_2 und 5 verläuft ausgehend von 2 und 3 wesentlich schneller als bei 1. Dazu wird bei der Photolyse von 2 konkurrierend damit, ausgehend von 4 sogar ausschliesslich, die rasche Bildung zweikerniger alkenylüberbrückter Zirconocenkomplexe beobachtet [7]. Diese mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufenden "Zerfallsreaktionen" verhindern den Aufbau substantieller Konzentrationen der geometrischen Isomeren 3(Z) und 4(Z). Diese Verbindungen sind dagegen bequem durch Umsetzung des sehr leicht erhältlichen (E)/(Z)-Gemisches des β -Styrylzirconocenchlorids 1 mit Lithiumorganylen oder Grignard-Reagenzien zugänglich (Schema 1).



SCHEMA 1

R = -CH₃ (2), -CH₂Ph (3), -Ph (4).

Sie können allerdings durchaus direkt durch photochemisch induzierte Isomerisierung von 3(E) bzw. 4(E) hergestellt werden, da die hier unerwünschten photochemischen Folgereaktionen durch Zusatz geeigneter Reagenzien erheblich in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst werden können. Wir haben festgestellt, dass

diese Reaktionen bei Zugabe äquimolarer Mengen an Triphenylphosphin oder Trimethylphosphit so langsam werden, dass das photostationäre Gleichgewicht der geometrischen Isomeren 3 und 4(*E,Z*) experimentell erreicht wird (Tabelle 1).

Literatur

- 1 Siehe zum Beispiel: M. Yoshifuji, M.J. Loots und J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 1303; N. Okukado, D.E. Van Horn, W.L. Klima und E.I. Negishi, *ibid.*, (1978) 1027; H. Matsushita und E.I. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2882; D.B. Carr und J. Schwartz, *ibid.*, 101 (1979) 3521; J.S. Temple, M. Riedker und J. Schwartz, *ibid.*, 104 (1982) 1310.
- 2 P.C. Wailles, H. Weigold und A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 373; D.W. Hart, T.F. Blackburn und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 679; J.A. Labinger, D.W. Hart, W.E. Seibert und J. Schwartz, *ibid.*, 97 (1975) 3851.
- 3 W. Carruthers, *Some modern methods of organic synthesis*, Cambridge University Press, 1978, S. 149 und dort angegebene Literatur.
- 4 Abbau von 1(*E*) mit einer stöchiometrischen Menge Br₂ in Chloroform liefert als einziges organisches Produkt (*E*)- β -Bromstyrol 6(*E*). Entsprechende Behandlung des Photolysegemisches (1(*E*), 1(*Z*)) liefert eine Produktmischung, die neben wenig 6(*E*) als Hauptprodukt das (*Z*)- β -Bromstyrol 6(*Z*) enthält; vergl.: D.T. Witalak und B.B. Chaudhari, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1467.
- 5 G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300.
- 6 G. Erker und P. Czisch, *Manuskript in Vorbereitung*.
- 7 K. Kropp, *Dissertation*, Bochum 1981; G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) im Druck.