

Photochemische Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen, V¹⁾

Photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der *n*-4-Octene in Gegenwart von Tetraalkylzinn-Verbindungen

Heinz-Peter Hemmerich, Siegfried Warwel und Friedrich Asinger *

Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Alte Maastrichter Str. 2

Eingegangen am 2. Oktober 1972

Die *n*-4-Octene unterliegen einer reinen *cis-trans*-Isomerisierung, wenn sie in Gegenwart von Tetraalkylzinn-Verbindungen mit UV-Licht bestrahlt werden. Diese Konfigurationsisomerisierung, die ohne die geringste Verschiebung der C–C-Doppelbindung im Olefinmolekül abläuft, tritt ohne Bestrahlung oder in Abwesenheit der Organozinn-Verbindungen nicht auf. Als Mechanismus der Reaktion wird die UV-initiierte Homolyse der Sn–C-Bindung mit anschließender reversibler Addition des dabei gebildeten Stannyl-Radikals an die olefinische Doppelbindung diskutiert.

Photochemical Reactions with Organometallic Compounds, V¹⁾

Photochemical *cis-trans*-Isomerization of the *n*-4-Octenes in the Presence of Tetraalkyltin Compounds

The *n*-4-octenes undergo *cis-trans*-isomerization on irradiation with u.v. light in the presence of tetraalkyltin compounds. This configurational isomerization, which proceeds without the slightest shift of the C=C-double bond in the olefin molecule, does not occur without irradiation or in the absence of SnR₄. The u.v. light initiated homolyses of the Sn–C bond with subsequent reversible addition of the formed stannyl radical to the olefinic double bond is the proposed mechanism of this *cis-trans*-isomerization.

Die reine *cis-trans*-Isomerisierung eines Olefins²⁾ ist vorzugsweise durch reversible Addition eines geeigneten Radikals an die olefinische Doppelbindung oder auf photochemischem Wege (UV-Licht, γ -Strahlen) möglich. Hierbei bedarf es im allgemeinen der Sensibilisierung durch z. B. aromatische Carbonylverbindungen^{3,4)}. An die Stelle dieser Photosensibilisatoren können – wie wir vor kurzem fanden – auch aluminium-^{5–8)} oder galliumorganische¹⁾ Verbindungen treten.

¹⁾ IV. Mitteil.: S. Warwel und H.-P. Hemmerich, Liebigs Ann. Chem. **763**, 83 (1972).

²⁾ F. Asinger und B. Fell, Erdöl Kohle Erdgas–Petrochem. **19**, 500 (1966), dort weitere Literaturangaben.

³⁾ G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt und C. Dalton, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3197 (1964).

⁴⁾ G. S. Hammond, P. A. Leermakers und N. J. Turro, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2396 (1961), und J. phys. Chem. **66**, 1144 (1962).

⁵⁾ S. Warwel und H.-P. Hemmerich, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3185.

⁶⁾ Vgl. auch S. Warwel, H.-P. Hemmerich und F. Asinger, Angew. Chem. **83**, 296 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 280 (1971); S. Warwel und H.-P. Hemmerich, Angew. Chem. **83**, 938 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 863 (1971).

⁷⁾ S. Warwel, H.-P. Hemmerich und F. Asinger, Chem. Ber. **105**, 88 (1972).

⁸⁾ S. Warwel und H.-P. Hemmerich, Mh. Chem., im Druck.

So wird z. B. bei Einsatz der einzelnen stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Octene durch Einwirkung von γ -Strahlen eines ^{60}Co -Präparates schon bei Raumtemperatur eine bis zum thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomeren ablaufende *cis-trans*-Isomerisierung erreicht, wenn molare Mengen einer Organoaluminium-Verbindung anwesend sind⁷⁾.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung höhermolekularer *n*-Olefine in Gegenwart metallorganischer Verbindungen der 4. Hauptgruppe stellten wir fest, daß hier Tetraalkylzinn-Verbindungen wirksam sind. Während nämlich nach Einwirkung von UV-Licht auf reines *cis*- bzw. *trans*-4-Octen das Olefin unverändert blieb, wurde bei UV-Bestrahlung in Gegenwart von $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ eine deutliche *cis-trans*-Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung beobachtet. So bestand das durch Destillation quantitativ zurückgewonnene Olefin nach 24 h UV-Bestrahlung einer äquimolaren Mischung von *cis*-4-Octen und $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ bei 60° nur noch zu 50.5% aus dem eingesetzten *cis*-, zu 49.5% aber aus dem durch Konfigurationsumkehr entstandenen *trans*-4-Octen (vgl. Vers. 2 in Tabelle 1). Eine Verschiebung der Doppelbindung unter Bildung stellungsisomerer *n*-Octene trat nicht auf. Als Lichtquelle verwendeten wir eine Quecksilberdampfhochdrucklampe („Original Hanau Q 600“), die bei 254, 313 und 366 nm ihre Emissionsmaxima aufwies. Mit Hilfe von Filtern stellten wir fest, daß ausschließlich das kürzerwellige Licht im Bereich von 313 nm und besonders um 254 nm wirksam war.

Die Abhängigkeit der *cis-trans*-Isomerisierung vom molaren Verhältnis Olefin : SnR_4 gibt Tab. 1 wieder.

Tab. 1. Photochemische *cis-trans*-Isomerisierung von *cis*-4-Octen in Gegenwart von $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ bei 60° (24 h) — Abhängigkeit vom Molverhältnis

Vers. Nr.	Molverhältnis Olefin : SnR_4	Molverhältnis <i>cis</i> -4- : <i>trans</i> -4-Octen
1	1 : 0.1	72.6 : 27.4
2	1 : 1	50.5 : 49.5
3	1 : 2	45.2 : 54.8
4	1 : 4	40.5 : 59.5

Die Versuche 3 und 4 zeigen, daß über äquimolare Verhältnisse hinausgehende Mengen an $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ die Isomerisierungsgeschwindigkeit nur mäßig erhöhten. Andererseits waren schon katalytische Mengen an $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ (10 Mol-%, bez. auf *cis*-4-Octen, vgl. Vers. 1) in der Lage, eine erhebliche Konfigurationsisomerisierung hervorzurufen, wenngleich die Isomerisierungsrate dann nur halb so groß war wie bei der Arbeitsweise mit äquimolaren Mengen (Vers. 2).

Wir untersuchten weiterhin den Einfluß der Reaktionstemperatur bei gleichen Reaktionszeiten (Tab. 2) und stellten dabei eine mit steigender Temperatur linear zunehmende *cis-trans*-Isomerisierung fest. Doch selbst bei 100° konnte das thermodynamisch stabile Gleichgewichtsgemisch noch nicht voll erreicht werden (vgl. Vers. 8).

Tab. 2. Photochemische *cis-trans*-Isomerisierung von *cis*-4-Octen in Gegenwart äquimolarer Mengen $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^{\text{a)}$ — Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Vers. Nr.	Reaktions-temperatur (°C)	Molverhältnis <i>cis</i> -4- : <i>trans</i> -4-Octen	thermodynamisch stabiles Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomeren ⁹⁾
5	20	71.7 : 28.3	16.2 : 83.8
6	40	62.0 : 38.0	17.4 : 82.6
7	50	55.7 : 44.3	18.0 : 82.0
2	60	50.5 : 49.5	18.5 : 81.5
8	100	30.2 : 69.8	19.8 : 80.2

^{a)} Verweilzeit: 24 h.

Wie die in Tab. 3 zusammengestellten Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen und molaren Verhältnissen zeigen, konnten neben $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ auch andere Tetraalkylzinn-Verbindungen zur Konfigurationsisomerisierung von *cis*- bzw. *trans*-4-Octen unter UV-Bestrahlung eingesetzt werden.

Dabei fällt eine deutliche Abhängigkeit der *cis-trans*-Isomerisierung von der C-Zahl der am Zinn gebundenen Alkylreste auf. Während zunächst die Isomerisierungsrate mit steigender Kettenlänge (C_2 — C_8) abnahm (Vers. 9—11 und 13, 2, 14), trat in Gegenwart von Tetradodecylzinn wieder eine stärkere Isomerisierung ein. Bei 60° wurde jetzt — unabhängig von der Konfiguration des eingesetzten Olefins — das thermodynamisch stabile Gleichgewichtsgemisch der konfigurationsisomeren 4-Octene, das sich für diese Temperatur aus 18.5% *cis*- und 81.5% *trans*-4-Octen zusammensetzt⁹⁾, praktisch erreicht (Vers. 15 und 16).

Tab. 3. Photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der 4-Octene in Gegenwart verschiedener Tetraalkylzinn-Verbindungen^{a)}

Vers. Nr.	Eingesetztes 4-Octen	SnR_4 , R —	Molverhältnis Octen : SnR_4	Reakt.-Temp. (°C)	Molverhältnis <i>cis</i> -4- : <i>trans</i> -4-Octen
9	<i>trans</i> -	C_2H_5	1 : 4	20	12.7 : 87.3
10	<i>trans</i> -	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	1 : 4	20	10.0 : 90.0
11	<i>trans</i> -	$\text{n-C}_8\text{H}_{17}$	1 : 4	20	2.7 : 97.3
12 ^{b)}	<i>trans</i> -	$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$	1 : 4	20	5.6 : 94.4
13	<i>cis</i> -	C_2H_5	1 : 1	60	33.2 : 66.8
2	<i>cis</i> -	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	1 : 1	60	50.5 : 49.5
14	<i>cis</i> -	$\text{n-C}_8\text{H}_{17}$	1 : 1	60	92.2 : 7.8
15	<i>cis</i> -	$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$	1 : 1	60	19.4 : 80.6
16	<i>trans</i> -	$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$	1 : 1	60	16.7 : 83.3

^{a)} Verweilzeit: 24 h.^{b)} $\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4$ lag nur z. Teil gelöst vor.⁹⁾ H.-D. Hahn, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1967.

In keinem Fall wurde eine Stellungsisomerisierung der Doppelbindung festgestellt. Bei Wiederholung der Versuche 2 sowie 9–16 ohne UV-Bestrahlung oder bei Abwesenheit der Organozinn-Verbindungen wurde das jeweilige Olefin unverändert zurückerhalten.

Zum Reaktionsmechanismus

Neben den polaren Reaktionen von Organozinn-Verbindungen haben in zunehmendem Maße solche eine Bedeutung, die über radikalische Zwischenstufen ablaufen^{10, 11)}. So konnten Neumann und Mitarbb.^{10, 12, 13)} zeigen, daß z. B. die Addition von Organozinnhydriden an α -Olefine bereits in Abwesenheit von Katalysatoren zum überwiegenden Teil, mit Radikalbildnern ausschließlich radikalisch verläuft.

Bei der Hydrostannierung der 1,3-Pentadiene stellten sie ferner eine *cis-trans*-Isomerisierung des nicht umgesetzten Diens fest^{14, 16)}. Für diese durch 2,2'-Azobisobuttersäuredinitril (AIBN) oder UV-Licht (254 nm) katalysierte Reaktion gilt ein Mechanismus als gesichert, der nach homolytischer Spaltung der Sn–H-Bindung die reversible Addition des gebildeten Stannyl-Radikals $R_3Sn\cdot$ an die olefinische Doppelbindung beinhaltet^{14, 15)}.

Stannyl-Radikale sollten sich nun nicht nur durch Homolyse der mit ca. 35 kcal/mol¹⁶⁾ relativ schwachen Sn–H-Bindung, sondern auch durch Spaltung der Sn–C-Bindung einer Tetraalkylzinn-Verbindung (Dissoziationsenergien im Bereich 45 bis 55 kcal/mol¹⁷⁾) mit Licht des Wellenlängenbereichs 400–200 nm (70–140 kcal) erzeugen lassen.

In der Tat wurden bei der Photolyse von Tetramethylzinn¹⁸⁾ und Tetraäthylzinn¹⁹⁾ Reaktionsprodukte erhalten, die eine homolytische Spaltung der Sn–C-Bindung und damit das Auftreten von Stannyl-Radikalen unter diesen Bedingungen belegen. Auch bei der photochemischen Oxidation von Tetraalkylzinn-Verbindungen wird die Homolyse der Sn–C-Bindung diskutiert^{20, 21)}.

Im vorliegenden Fall der UV-Licht-initiierten *cis-trans*-Isomerisierung höhermolekularer Monoolefine in Gegenwart von Tetraalkylzinn-Verbindungen sollte es sich gleichfalls um eine radikalisch ablaufende Reaktion handeln. Sie wird eingeleitet durch die unter dem Einfluß von UV-Licht bewirkte Homolyse einer Sn–C-Bindung. Das

¹⁰⁾ W. P. Neumann, Die organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1967.

¹¹⁾ R. C. Poller, The Chemistry of Organotin Compounds, Logos Press Limited, London 1970.

¹²⁾ W. P. Neumann, H. Niermann und R. Sommer, Angew. Chem. **73**, 768 (1961).

¹³⁾ W. P. Neumann, Angew. Chem. **76**, 849 (1964).

¹⁴⁾ H. J. Albert, W. P. Neumann, W. Kaiser und H. P. Ritter, Chem. Ber. **103**, 1372 (1970).

¹⁵⁾ H. J. Albert, W. P. Neumann und H. P. Ritter, Liebigs Ann. Chem. **737**, 152 (1970).

¹⁶⁾ W. P. Neumann, H. J. Albert und W. Kaiser, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2041.

¹⁷⁾ Übersicht: H. A. Skinner, Advances Organometal. Chem. **2**, 49 (1964).

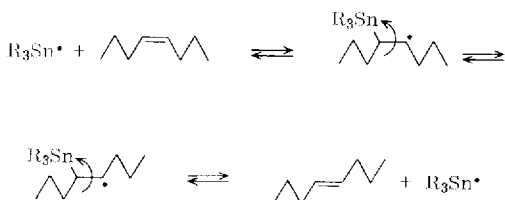
¹⁸⁾ P. Borrell und A. E. Platt, Trans. Faraday Soc. **66**, 2286, 2279 (1970).

¹⁹⁾ N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und O. A. Kruglaya, Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk **1962**, 2008, C. A. **58**, 9114 d (1963).

²⁰⁾ Yu. A. Aleksandrov, V. N. Glushakova und B. A. Radbil, Tr. Khim. Khim. Tekhnol. **1967**, 69, C. A. **69**, 27506 (1968).

²¹⁾ Yu. A. Aleksandrov und B. A. Radbil, Zh. Obshch. Khim. **37**, 2345 (1967), C. A. **69**, 2276 (1968).

dabei gebildete Stannyl-Radikal $\text{SnR}_3\cdot$ addiert sich reversibel an die olefinische Doppelbindung. Dadurch wird diese intermediär frei drehbar und unterliegt der *cis-trans*-Isomerisierung:



Der Mechanismus läßt nur eine Konfigurations- aber keine Stellungsisomerisierung der Doppelbindung zu. Diese Erwartung wird von den Experimenten voll erfüllt.

Wir führten nun die *cis-trans*-Isomerisierung in Gegenwart von $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ und unter Zusatz von Radikalbildnern bzw. -fängern durch und fanden (vgl. Tab. 4), daß bewährte Radikalfänger wie z. B. das Phenoxyl „Galvinoxyl“^{22, 23)} oder Chloranil die Konfigurationsumkehr nahezu vollständig verhindern (Vers. 17, 18 und 20), während Zusätze von Radikalbildnern (AIBN) deutlich beschleunigend wirken (Vers. 19 und 21), was für Radikalreaktionen typisch ist.

Tab. 4. Photochemische *cis-trans*-Isomerisierung von *cis*-4-Octen in Gegenwart äquimolarer Mengen $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ sowie unter Zusatz von Radikalfängern bzw. Radikalbildnern^{a)}

Vers. Nr.	Zusatz ^{b)}	Reaktions- temperatur (°C)	Molverhältnis <i>cis</i> -4- : <i>trans</i> -4- Octen
5	ohne	20	71.7 : 28.3
17	Galvinoxyl	20	97.4 : 2.6
18	Chloranil	20	98.2 : 1.8
19	AIBN	20	63.5 : 36.5
2	ohne	60	50.5 : 49.5
20	Chloranil	60	96.7 : 3.3
21	AIBN	60	41.3 : 58.7

^{a)} Verweilzeit: 24 h.

^{b)} 3 Mol-%, bez. auf SnR_4 . AIBN = 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril.

Bei Wiederholung von Vers. 19 und 21 ohne $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, aber unter sonst gleichen Bedingungen, wurde *cis*-4-Octen unverändert zurückgewonnen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Annahme, daß das Stannyl-Radikal allein die isomerisierende Spezies ist.

Obwohl AIBN die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung in Gegenwart von $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ erheblich verstärkte (Vers. 19 und 21), konnte ohne UV-Bestrahlung selbst bei 100° *cis*-4-Octen in Gegenwart äquimolarer Mengen $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ und 3 Mol-% AIBN nicht isomerisiert werden.

²²⁾ W. P. Neumann, R. Sommer und H. Lind, Liebigs Ann. Chem. **688**, 14 (1965).

²³⁾ W. P. Neumann und R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. **701**, 28 (1967).

Herrn Prof. Dr. W. P. Neumann und Herrn Dr. H. J. Albert, Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund, danken wir herzlich für die kritische Durchsicht des Manuskripts sowie fruchtbare Diskussionen, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

H.-P. Hemmerich dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für die Förderung seines Studiums.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen: Die konfigurationsisomeren 4-Octene wurden durch partielle stereospezifische Hydrierung von 4-Octin dargestellt, das durch Alkylierung von Acetylen gewonnen wurde^{24, 25)}. Die *trans*-Hydrierung^{25, 26)} erfolgte mit Natrium in flüssigem Ammoniak, die *cis*-Hydrierung²⁷⁾ durch Addition von $\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ und anschließende Hydrolyse. *trans*-4-Octen war gaschromatographisch rein, der Reinheitsgrad des *cis*-4-Octens betrug 96.3 %.

Die zinnorganischen Verbindungen der Firma Schuchardt, München, wurden wie erhalten eingesetzt. Sie waren frei von R_3SnH (nach IR). Sie wurden ferner auf einen eventuellen Gehalt an Distannanen, Stannoxanen und Alkylzinnhalogeniden hin untersucht. Die Titration von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ und $\text{Sn}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_4$ mit 0.01 N benzolischer Jodlösung^{10, 28)} ergab, daß die Substanzen weder Sn—Sn- noch Sn—O-Bindungen enthielten. Die Elementaranalyse lieferte Chlorgehalte von 0.8, 0.5 und 1.6 Gew.-%.

Als UV-Strahlenquelle wurde ein Quecksilberdampfhochdruckbrenner „Original Hanau Q 600“ verwendet, dessen Licht nicht gefiltert wurde.

Alle Versuche wurden in einem zylindrischen Quarzglasgefäß (Höhe 50 mm, Durchmesser 34 mm) unter Argonatmosphäre durchgeführt. Eine Wärmeaustauscherschlange diente zur genauen Einstellung der Versuchstemperatur, die Durchmischung des Reaktionsgutes erfolgte mittels Magnetrührer.

Versuch 2: 2.24 g (20 mmol) *cis*-4-Octen und 6.95 g (20 mmol) $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ wurden unter Rühren 24 h bei 60° UV-bestrahlt. Das Olefin wurde dann unter vermindertem Druck destillativ abgetrennt, tiefgeköhlt aufgefangen und gaschromatographisch analysiert. Einzelheiten zur Analytik wurden bereits mitgeteilt⁷⁾.

²⁴⁾ Vgl. die Zusammenfassung von T. C. Jacobs, Org. Reactions **5**, 49 (1949).

²⁵⁾ F. Asinger, B. Fell und G. Steffan, Chem. Ber. **97**, 1555 (1964).

²⁶⁾ K. N. Campbell und L. T. Eby, J. Amer. chem. Soc. **63**, 216 (1941).

²⁷⁾ G. Wilke und H. Müller, Chem. Ber. **89**, 444 (1956).

²⁸⁾ W. P. Neumann und K. König, Liebigs Ann. Chem. **677**, 1 (1964).