

Untersuchungen zum strukturdynamischen Verhalten von 2-Alkenylzink-Verbindungen

Ernst G. Hoffmann*, Hans Nehl, Herbert Lehmkuhl, Klaus Seevogel und Werner Stempfle

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 23. Juni 1983

Die IR- und Raman-Spektren von Lösungen der Allylzinkverbindungen **1**–**10** zeigen Schwingungsbanden zwischen 1655 und 1606 cm^{-1} , die für isolierte C=C-Bindungen in η^1 -Allylmetallsystemen charakteristisch sind. Die bei den Diorganozinkverbindungen R_2Zn [R: $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**1**), $-\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2$ (**2**), $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe}$ (**3**) und $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ (**5**)] untersuchte Temperaturabhängigkeit der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beweist das Vorliegen valenzdynamischer η^1 -Allylmetallsysteme, deren Dynamik abhängig von Struktur, Lösungsmittel und Konzentration bei tiefen Temperaturen eingefroren werden kann. Aus den durch Linienformanalyse der ^1H -NMR-Spektren von **2** gewonnenen kinetischen Daten muß für die Allylumlagerung eine Reaktionsordnung von 2.2 ± 0.3 angenommen werden. Der Mechanismus der Umlagerung wird diskutiert.

Im Gegensatz zu den flüssigen Verbindungen **3**–**5** werden in den IR- und Raman-Festkörperspektren der kristallisierten Diorganozinkverbindungen mit symmetrischer Allylgruppe **1** und **2** sowie der ebenfalls kristallisierten Allylzinkchloride **6**–**9** langwellige Verschiebungen der Schwingungsbande auf 1550–1480 cm^{-1} beobachtet. Dies läßt auf einen Aufbau des Kristallgitters mit delokalisierten Allylgruppen schließen. Nur das an C-3 der Allylgruppe zweifach substituierte **10** zeigt auch im kristallinen Zustand die für η^1 -Allylsysteme typischen Bandenlagen.

Investigation of the Dynamic Structural Behavior of 2-Alkenylzinc Compounds

The solution IR and Raman spectra of the allyl zinc compounds **1**–**10** have absorptions between 1655 and 1606 cm^{-1} which are characteristic of isolated C=C bonds in η^1 -allyl metal compounds. The temperature dependence of the ^1H and ^{13}C NMR spectra of the diorganozinc compounds R_2Zn [R: $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**1**), $-\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2$ (**2**), $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe}$ (**3**), and $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})_2$ (**5**)] shows that these η^1 -allyl metal systems are fluxional; the rates of exchange are dependent upon the structure, solvent, and concentration, and at low temperature are reduced sufficiently to reach the region of slow exchange. Kinetic data derived from a line shape analysis of the ^1H NMR spectra of **2** indicate that the order of reaction for the allyl rearrangement is 2.2 ± 0.3 . The mechanism of this rearrangement is discussed.

In contrast to the spectra of **3**–**5**, which are liquids, the IR and Raman spectra of the crystalline diorganozinc compounds **1** and **2** (which have a symmetrical allyl group), and the allylzinc chlorides **6**–**9**, which are also crystalline, show C=C stretching modes which are shifted to lower wave number (1550–1480 cm^{-1}). From this observation it may be concluded that in the crystal lattice the allyl groups are delocalized. Only the spectrum of crystalline **10**, in which the allyl group is doubly substituted, has absorption bands that are typical of an η^1 -allyl system.

Allylmetallverbindungen lassen sich als $\pi(\eta^3)$ - oder $\sigma(\eta^1)$ -gebundene Komplexe, als statische oder als valenzdynamische Typen beschreiben¹⁻³⁾. Anhand gewisser charakteristischer Frequenzen der Schwingungsspektren ist eine Unterscheidung zwischen delokalisierter und lokalisierter π -Elektronenstruktur der Allylgruppe möglich. Die NMR-Spektroskopie ermöglicht die Unterscheidung zwischen statischen und valenzdynamischen Allyl-Metall-Bindungssystemen³⁻⁵⁾. In der Regel lassen letztere sich durch Temperaturänderung ineinander überführen und die Aktivierungsparameter der Umwandlung bestimmen. Das NMR-Spektralmuster einer „ausgefrorenen“ statischen Spezies gibt dann eine eindeutigere Aussage über den Bindungstyp als die Feststellung charakteristischer Frequenzen im IR- und Ramanspektrum. Das gilt z. B. für die valenzdynamischen Allylverbindungen der Alkalimetalle. Sie liegen in Lösung als Kontakt-Ionenpaare mit delokalisierten Allylanionen vor⁶⁻¹²⁾, wobei man Rückbindung aus dem gefüllten, nichtbindenden Ψ_2 -Orbital des Allylanions in ein leeres Metallorbital geeigneter Symmetrie und Energie annehmen kann^{9-11,13-15)}. Die Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle B¹⁶⁾ und Al^{17,18)} sind laut NMR σ -dynamische Allylverbindungen. Von Allylverbindungen des Mg konnte man bisher nur NMR-Spektren des dynamischen Typs erhalten^{11,19)}, während ihre IR-Spektren je nach Lösungsmittel und 2. Liganden alle Abstufungen vom σ -gebundenen zum π -anionischen Typ anzeigen^{11,12,20,21)}. Die Allylverbindungen der IV. Hauptgruppe kann man dagegen als valenzstabile σ -Allylverbindungen betrachten²²⁻²⁴⁾. Von den Elementen der IIB-Gruppe mit $nd^{10}(n+1)s^2$ -Elektronenkonfiguration erweisen sich die Allylverbindungen des Zn und Hg als σ -valenzdynamisch mit einer bei 20°C im NMR-Zeitmaßstab für Zn großen^{1,25-27)}, für Hg dagegen kleinen Umlagerungsgeschwindigkeit^{28,29)}. Von Allylcadmiumverbindungen existieren bisher nur ¹H-NMR-Untersuchungen, die sie auch bei -100°C als valenzdynamisch kennzeichnen³⁰⁾.

Dem Mechanismus der Strukturdynamik von η^3 -Allylübergangsmetallen sind zahlreiche Untersuchungen gewidmet. Eine Umlagerung über η^1 -Allyl-Zwischenstufen ist ein häufig angenommener Reaktionsweg. Auch die Dynamik der Allylalkalimetalle kann man auf einen analogen Mechanismus zurückführen. Dagegen liegen keine quantitativen Untersuchungen über den Mechanismus der Valenzdynamik von η^1 -Allylverbindungen der Hauptgruppen- und hauptgruppenähnlichen Metalle vor. Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen von Allylmetallverbindungen interessierten wir uns daher für die Valenz- und Strukturdynamik entsprechender Zinkderivate.

Alle bisher untersuchten Bis(2-alkenyl)zinkverbindungen lassen sich als η^1 -strukturdynamische Systeme charakterisieren^{1,25-27,31)}. In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe von ¹H-NMR-Linienformanalysen Aktivierungsparameter der Umlagerung von **1** und **2** bestimmt und deren Mechanismus diskutiert. Ein direkter Nachweis von 2-Alkenylzinkverbindungen mit delokalisiertem π -Elektronensystem ist bisher nicht bekannt. Die im folgenden zunächst beschriebenen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigen indes, daß unter bestimmten Bedingungen Delokalisation entsprechend einer η^3 -Allyl-Struktur auch bei Zinkverbindungen nachweisbar ist.

Infrarot- und Ramanspektroskopische Untersuchungen

Für alle η^1 -Allylmetallverbindungen sind die in ihren Raman- bzw. IR-Spektren auftretenden Schwingungsbanden zwischen 1590 und 1660 cm^{-1} charakteristisch. Sie werden der „isolierten“ C=C-Doppelbindung zugeordnet. Allylmetallverbindungen mit delokalisierten π -Elektronensystemen zeigen dagegen Banden des Doppelbindungssystems im Bereich von etwa 1580 bis 1450 cm^{-1} ⁵⁾. Die zugeordnete Schwingung ist angenähert als antisymmetrische Valenzschwingung des Allylkohlenstoffgerüsts be-

schreibbar. Mithin lassen sich in Allylmetallverbindungen lokalisierte von mehr oder weniger delokalisierten Allyl-Elektronensystemen durch ihr Schwingungsspektrum unterscheiden. Da die Unterscheidungsmöglichkeit sowohl durch die IR- als auch die Ramanspektroskopie gegeben ist, dient bei der vorliegenden Untersuchung von teilweise hochempfindlichen Verbindungen der Einsatz beider Methoden vorrangig zur Kontrolle der Zuverlässigkeit der schwingungsspektroskopischen Resultate.

Die das Bindungssystem charakterisierenden Wellenzahlen der 2-Alkenylzinkverbindungen **1–10** sind in Tab. 1 aufgeführt.

R	ZnR ₂ 1–5	RZnCl 6–10
–CH ₂ CH=CH ₂	Diallylzink (1)	Allylzinkchlorid (6)
–CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	Bis(2-methyl-2-propenyl)zink (2)	2-Methyl-2-propenylzinkchlorid (7)
–CH ₂ CH=CHCH ₃	Bis(2-butenyl)zink (3)	2-Butenylzinkchlorid (8)
–CH ₂ CH=CHCH ₂ C(CH ₃) ₃	Bis(5,5-dimethyl-2-hexenyl)zink (4)	5,5-Dimethyl-2-hexenylzinkchlorid (9)
–CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	Bis(3-methyl-2-butenyl)zink (5)	3-Methyl-2-butenylzinkchlorid (10)

Tab. 1. IR- und Raman-spektroskopische Wellenzahlen zur Charakterisierung der Struktur des Allylsystems in **1–10**

Verb.	in Lösung ^{a)} IR und Raman	Wellenzahl [cm ⁻¹] ohne Lösungsmittel		Aggregatzustand
		IR	Raman	
1	1606	1520 ^{b)}	1535	kristallin
2	1608 (1618) ^{c)}	1540 ^{b)}	1550	kristallin
3	1645/1625	1645/1627	1645/1627 (1596/1587) ^{d)}	flüssig glasartig ^{d)}
4	1640/1625	1640/1625	1640/1625	flüssig
5	1650	1650	1650	flüssig
6	1610	1515 ^{b)}	1515	kristallin
7	1614	1480 ^{b)}		kristallin
8	1648/1630	1545 ^{e)}	1555	kristallin
9	1642/1627	1550 ^{b)}	1550	kristallin
10	1655	1595 ^{b)}	1600	kristallin

a) In THF. – b) Einbettungsmittel KBr. – c) In Benzol. – d) 240 K. – e) Einbettungsmittel Nujol.

Für **1–10** werden in Lösung Schwingungsbanden im Bereich von 1600–1660 cm⁻¹ beobachtet, die für isolierte C=C-Bindungen charakteristisch sind. Sie besitzen relativ geringe Halbwertsbreiten von nur 10 bis 20 cm⁻¹. Für die Verbindungen **3, 4, 8** und **9** ergibt sich zusätzlich aus der Aufspaltung der charakteristischen C=C-Bande um 15 bis 20 cm⁻¹, daß sie als Gemisch der *Z*-, *E*-Isomeren vorliegen. In Lösung bzw. als Flüssigkeiten existieren demnach **1–10** ausschließlich in der η¹-Allylform.

Bislang wurden von Allylzinkverbindungen unseres Wissens keine Festkörperspektren veröffentlicht. Als wir deshalb von den kristallisierbaren Verbindungen

IR-Spektren als KBr-Preßlinge und Ramanspektren von reinen kristallisierten Substanzen aufnahmen, beobachteten wir bei **1**, **2**, **6**, **8** und **9** überraschend Bandenlagen zwischen 1515 und 1555 cm^{-1} , siehe Tab. 1. Eine Ausnahme bildet festes **7**, dessen IR-Spektrum eine noch weiter langwellig verschobene sehr breite Bande bei 1480 cm^{-1} aufweist, während das Ramanspektrum bemerkenswerterweise im charakteristischen Bereich oberhalb von 1380 cm^{-1} keine Linie mit nennenswerter Intensität zeigt.

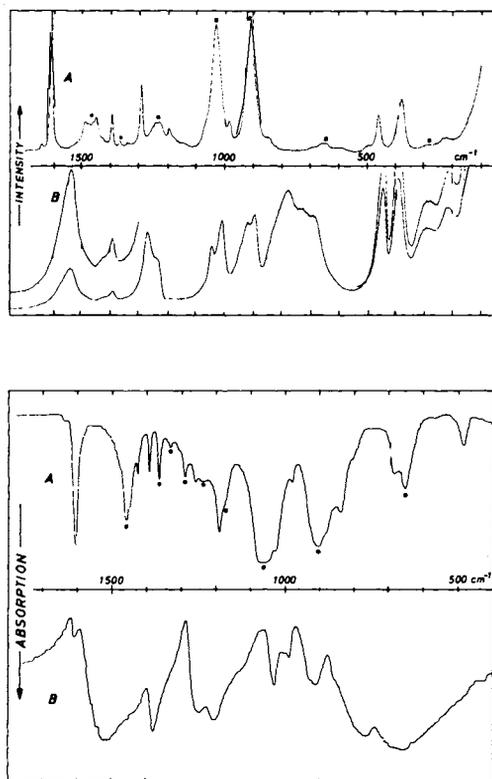


Abb. 1. Schwingungsspektren von Diallylzink (**1**). Oben: Ramanspektren in THF-Lösung (A) und als Festsubstanz (B). Unten: IR-Spektrum in THF-Lösung (A) und als Festsubstanz in KBr (B). * Lösungsmittelbanden

Durch die Ordnung im Kristallgitter ist offensichtlich über die Gitterenergie die Delokalisation des π -Bindungssystems energetisch begünstigt. Fehlt die Kristallordnung wie bei **3**, das bei 240 K nur als erstarrtes Glas erhältlich ist, so beobachtet man eine Doppelbande bei $1596/1587\text{ cm}^{-1}$, die gegenüber der Bande von geschmolzenem **3** bei Raumtemperatur zwar um ca. 45 Wellenzahlen langwellig verschoben ist, aber noch in dem für η^1 -Allylverbindungen typischen Bereich liegt. **10**, das in 3-Stellung des Allylteils geminal disubstituiert ist, zeigt auch im kristallinen Zustand – und nicht nur in Lösung – die für η^1 -Allylstrukturen typischen Bandenlagen. Dies ist verständlich,

wenn man eine Verminderung der ionischen Gitterkräfte durch die sperrige und unsymmetrische Aufweitung am Ort der Allylgruppe annimmt. Chlorid am Zn hingegen bewirkt offenbar eine Positivierung des Metalls und wirkt diesem Effekt entgegen. **8** und **9** zeigen dementsprechend für delokalisierte Allylsysteme charakteristische Bandenlagen.

In Abb. 1 ist am Beispiel von **1** an den Unterschieden zwischen den Spektren der gelösten (A) und kristallisierten (B) Verbindung demonstriert, daß diese wirklich durch verschiedene Valenzstrukturen hervorgerufen werden. Im IR- und Ramanspektrum der THF-Lösung fehlen die breiten Banden des Festkörperspektrums um 1530 cm^{-1} , statt dessen beobachtet man eine scharfe Bande bei 1606 cm^{-1} . Als weitere sehr deutliche Abweichung von den Spektren der THF-Lösung zeigt das Festkörper-IR-Spektrum breite intensive Absorption zwischen 600 und 800 cm^{-1} und das Festkörper-Ramanspektrum eine (ebenfalls intensive) Bandengruppe zwischen 680 und 780 cm^{-1} .

Die IR- und Ramanspektren von gelöstem **1** sind denen des flüssigen Bis(η^1 -allyl)-quecksilbers ($\nu_{C=C}$: 1615 cm^{-1}) sehr ähnlich³². Im kristallinen Zustand bei 93 K behält die Quecksilberverbindung die η^1 -Allylstruktur bei, was sich in nur geringfügigen Änderungen des Schwingungsspektrums ausdrückt³².

Bei den IR-Festkörperspektren besteht andererseits eine große Ähnlichkeit zwischen Diallylmagnesium^{21,33} und **1**. Die für Diallylmagnesium in THF beobachtete Bandenlage von 1567 cm^{-1} deutet indes auf die Beibehaltung der ionischen Allylstruktur²¹ auch in Lösung.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In allen bisher im geschmolzenen oder gelösten Zustand untersuchten Bis(2-alkenyl)-zinkverbindungen erweist sich der Allylrest kovalent mit C-1 an das Metall gebunden (η^1 -Allylverbindungen). Sie unterliegen jedoch einer im NMR-Zeitmaßstab schnellen 1,3-Metallumlagerung. In symmetrischen Diallylzinkverbindungen führt dies zur Äquivalenz der Substituenten in 1- und 3-Stellung in den ^1H - sowie der Atome C-1 und C-3 in den ^{13}C -NMR-Spektren.

Für **1** in THF/Diethylether-Mischungen muß eine Temperatur von 153 K und für **2** von 163 K unterschritten werden, um die Äquivalenz der 1- und 3-Positionen im Allylrest aufzuheben und um aufgelöste ^1H -NMR-Spektren (80 MHz) zu erhalten. **1** und **2** sind bei den benötigten tiefen Temperaturen nur in Lewis-basischen Lösungsmitteln ausreichend löslich. Ohne wesentliche Beeinträchtigung der spektroskopischen Auflösung durch Viskositätserhöhung ließen sich die zum Einfrieren des Umlagerungsgleichgewichtes notwendigen Bedingungen nur mit Mischungen solcher Lösungsmittel, z. B. mit THF/Diethylether (1:4) erreichen. Die dann erhaltenen ^1H -NMR-Spektren vom AMNX_2 -Typ für **1** und vom ABM_3X_2 -Typ für **2**, s. Abb. 2 und 3, konnten mit den dort angegebenen Parametern mit Hilfe des Programms LAME³⁴ simuliert werden.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2** sind ähnlich temperaturabhängig, s. Tab. 2. So zeigt z. B. **1** bei 303 K zwei Signale bei 61.4 (C-1 und C-3) und 143.7 ppm (C-2). Bei 173 K beobachtet man eine Aufspaltung in drei Signale bei 20.0 (C-1), 99.8 (C-3) und 145.4 ppm (C-2).

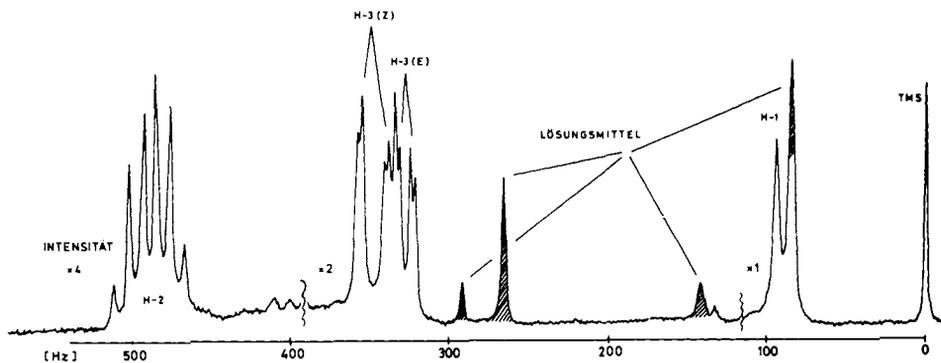


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **1** bei 151 K (11proz. in $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ (1:4)). 80 MHz; TMS ($\delta \equiv 0$); Chemische Verschiebungen in Hz (in Klammern δ -Werte in ppm); Kopplungskonstanten in Hz.

H-2: 486.00 (6.08); H-3 (Z): 346.46 (4.33); H-3 (E): 326.70 (4.08); H-1: 89.26 (1.12); $^3J_{2,3(\text{Z})} = 16.65$; $^3J_{2,3(\text{E})} = 9.80$; $^3J_{1,2} = 8.95$; $^2J_{3(\text{E}),3(\text{Z})} = 2.9$; $^4J_{1,3(\text{Z})} = -0.9$; $^4J_{1,3(\text{E})} = -0.3$. Die Bezeichnungen Z, E gelten bezüglich des Substituenten höchster Priorität

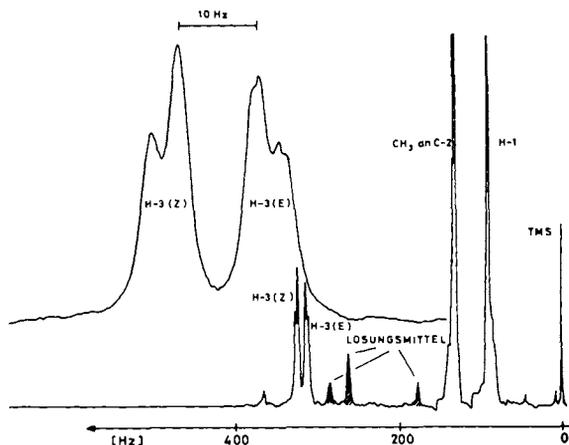


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von **2** bei 163 K (12proz. in $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ (1:4)). 80 MHz; TMS ($\delta \equiv 0$); Chemische Verschiebungen in Hz (in Klammern δ -Werte in ppm); Kopplungskonstanten in Hz.

H-3 (Z): 329.59 (4.12); H-3 (E): 316.6 (3.96); CH_3 an C-2: 113.12 (1.66); H-1: 91.19 (1.14); $^2J_{3(\text{Z}),3(\text{E})} = 3.60$; $^4J_{3(\text{Z}),\text{CH}_3} = -0.40$; $^4J_{3(\text{Z}),1} = -1.00$; $^4J_{3(\text{E}),\text{CH}_3} = -0.95$; $^4J_{3(\text{E}),1} = -0.85$; $^4J_{1,\text{CH}_3} = 0$

Bei unsymmetrisch substituierten 2-Alkenylzinkverbindungen äußert sich die Valenzdynamik wie bei entsprechenden Magnesiumverbindungen³⁵⁾ durch eine rasche Z,E-Isomerisierung, die sich durch Ausmittlung von Kopplungskonstanten und Signallagen zu erkennen gibt. So werden bei **3** und tiefen Temperaturen die Z, E-Isomeren **3a** und **b** nebeneinander im Verhältnis 56:44 beobachtet, siehe Tab. 2 und 3. Je nach Konzentration von **3** und THF-Anteil im Lösungsmittelgemisch verschmelzen die ^{13}C -NMR-

Signale (20 MHz) von **3a** und **b** zwischen 263 und 303 K, s. Tab. 2 (**5** ist in THF bei 20 °C gemäß ^{13}C -NMR noch konfigurationsstabil, Umlagerungen lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum erst oberhalb von 300 K erkennen, Tab. 3). Ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **3** bei 230 bzw. 300 K (400 MHz), s. Tab. 3. Die Ausmittlung der stark differierenden Kopplungskonstanten $^3J_{2,3}$ und der in geringerem Maß unterschiedlichen Signallagen der Protonen 2-H und 3-H bzw. der Substituenten an der Doppelbindung kann *formal* durch ein schnelles Gleichgewicht über eine spektroskopisch nicht nachweisbare 1-Methyl-2-propenyl-Zwischenstufe **3c** beschrieben werden, s. Schema 1.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **1–3**, **5** und **10**

C-Atom	^{13}C -NMR-chemische Verschiebung [ppm] ($\delta = 0$; TMS)								
	1 ^{a)} 303 K	2 ^{b)} 173 K	3 ^{a,c)} 303 K	3 ^{b,c)} 183 K	3 ^{c,d)} 213 K	3 ^{c,d)} 213 K	3 ^{c,d)} 293 K	5 ^{a,b,e)} 303 K	10 ^{a,b)} 303 K
C-1		20.0		24.3	14.5	18.1	16.8	14.6	11.4
	61.4 ^{f)}		61.6 ^{g)}						
C-3		99.8		98.1	109.5	111.7	112.5	117.1	118.4
C-2	143.7	145.4	151.1	153.0	136.4	137.8	134.2	129.1	128.6
CH ₃ an C-2	–	–	26.5	26.7	–	–	–	–	–
CH ₃ an C-3	–	–	–	–	12.9	19.0	15.6	17.3 u. 26.0	17.4 u. 25.9

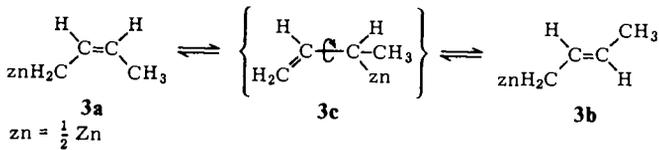
a) 10–20% in $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Diethylether}$ (1:3). – b) 10% in $[\text{D}_8]\text{THF}$. – c) Konzentration an **3**: 13.7% in $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Diethylether}$ (1:4). – d) Koaleszenztemp. $T_c \approx 280\text{ K}$; $\Delta\nu_{\text{C}_2}^{\text{Z,E}} = 35\text{ Hz}$ (25 MHz); $\Delta G_{3a=3b}^{\ddagger(280\text{ K})} \approx 13.8\text{ kcal mol}^{-1}$. – e) 30% in $[\text{D}_8]\text{THF}$. – f) 60.0 bei 215 K. – g) 61.5 bei 230 K.

Tab. 3. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **3** und **5** ($\delta = 0$; TMS)

Protonen	^1H -NMR-Daten			
	3 ^a , ^{b)} (230 K)	3 ^b , ^{a,b)} (230 K)	3 ^{a,b,c)} (300 K)	5 ^{a,b,d)} 293 (K)
	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			
H-1	1.03	1.03	1.13	0.93
H-2	5.75	5.65	5.70	5.44
H-3	4.67	4.82	4.84	–
H-4	1.48	1.53	1.52	1.49; 1.58
	Kopplungskonstanten [Hz]			
$^3J_{2,3}$	10.50	14.70		
$^3J_{1,2}$	9.30	8.70		9.0
$^3J_{3,4}$	6.60	6.4		
$^4J_{1,3}$	1.4	1.4		
$^4J_{2,4}$	1.8	1.8		1.4
$^5J_{1,4}$	1.0	1.0		

a) 400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ (1:4). – b) Konz. an **3**: 13.7 Gew.-%. – c) Koaleszenztemperatur: $T_c \approx 300\text{ K}$; $\Delta\nu_{\text{H}_3}^{\text{Z,E}} = 60\text{ Hz}$; $\Delta G_{3a=3b}^{\ddagger(300\text{ K})} \approx 14.6\text{ kcal mol}^{-1}$. – d) 30% in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (80 MHz); $T_c \approx 338\text{ K}$; $\Delta\nu_{\text{C}_4,4'} = 7.1\text{ Hz}$ (80 MHz); $\Delta G_{5a=5b}^{\ddagger(338\text{ K})} \approx 18.0\text{ kcal mol}^{-1}$.

Schema 1



Die Population der Form **3c** mit Bindung des Zinks an ein sek. C-Atom und mit endständiger $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Bindung ist aus thermodynamischen Gründen so gering, daß sie spektroskopisch nicht nachweisbar ist.

Die durch Simulation der Tieftemperaturspektren erhaltenen ^1H -NMR-Parameter von **1** und **2** bildeten die Grundlage für Linienformanalysen der Temperaturabhängigkeit zwischen 168 und 273 K, mit den etwas abgeänderten³⁶⁾ (s.u.) Programmen DNMR2 oder DNMR3³⁷⁾. Die stark variierenden Ergebnisse für die Aktivierungsparameter veranlaßten zahlreiche Meßreihen zur Klärung der Abhängigkeiten, durchgeführt am Beispiel von **2**-Lösungen. Als Resultat ergab sich eine systematische Abhängigkeit der durch Linienformanalyse mit guter Präzision bestimmbarer Koaleszenztemperatur sowohl von der Konzentration von **1** bzw. **2** als auch von der Art des Lösungsmittels. Beim Übergang von Diethylether zum stärker basischen THF steigt die Koaleszenztemperatur, d.h. der stärkere Donor hemmt die Allylumlagerung, s. Tab. 4 und Vergleich der Versuche 1 und 3 mit 9 sowie 10 mit 12. Umgekehrt steigt die Umlagerungsgeschwindigkeit durch Konzentrationserhöhung, s. Tab. 4, Versuche 4, 7, 8 und 9. Bei Lösungsmittelgemischen überlagern sich beide Einflüsse. Änderungen der chemischen Verschiebungen bei Variation von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur erwiesen sich im ausgewerteten Temperaturbereich als gering. Deshalb wurden für alle DNMR-Simulationen die gleichen Spektralparameter benutzt. So betrug z. B. die Verschiebung der Mittellage der terminalen CH_2 -Gruppen über den untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich ≈ 3 Hz in THF und ≈ 6 Hz in Diethylether bei einer chemischen Verschiebungsdifferenz dieser Gruppen im Grenzspektrum von $\Delta\nu = 250$ Hz für **1** und 215 Hz für **2**. Lediglich die Messungen von **2** in reinem Diethylether, bei denen die Koaleszenztemperatur nicht sicher eingegrenzt werden konnte, sind mit größerer Unsicherheit behaftet. Die Linienformanalyse liefert als Ergebnis die mittlere Lebensdauer der durch chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung gekennzeichneten Protonenkonstellation in Abhängigkeit von der Temperatur und, bei Reaktionen höherer Ordnung, von den Konzentrationen der Reaktionspartner. Ihr reziproker Wert ist ein Maß für die spezifische Geschwindigkeit der Umlagerungsreaktion und entspricht einer Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung:

$$\frac{1}{\tau} \equiv k_{\text{exp}} [\text{s}^{-1}] \quad (1)$$

Der Austausch von Solvatmolekülen (THF oder Diethylether) im Komplex verläuft offenbar über schnelle Vorgleichgewichte, da im ^1H -NMR-Grenzspektrum keine Linienvermehrung oder -verbreiterung zu beobachten ist. Lediglich im ^{13}C -NMR-Grenzspektrum ist das vorgelagerte Solvatationsgleichgewicht durch geringfügige Ver-

Tab. 4. Abhängigkeit der Aktivierungsparameter der Allyllagerung von Diallylzink (1) und Bis(2-methylallyl)zink (2) von Konzentration und Lösungsmittel

Vers. Nr.	Verb.	Konz. a) [Gew.-%]	$k_{\text{exp.}} = \frac{1}{T} [s^{-1}]$ bei 222,4 K	Lösungsmittel ^{b)}		Koaleszenztemperatur T_c [K]	Aktivierungsparameter		Untersuchungsbereich ^{c)}		
				THF: DEE Gewichtsverhältnis	$k_{\text{exp.}} = \frac{1}{T} [s^{-1}]$		ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹ bzw. cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kcal mol ⁻¹ bzw. cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	Temp. [°C]	Reakt.-Geschwindigkeit $k = f(T) [s^{-1}]$	
1	2	13.		0/100	≥ 140	6 ± 2	-16 ± 5	≈ 8.2	≈ 10.8	-50 bis -115	16000 bis 22000 (5)
2	2	10.6		19.8/80.2	201.3	9.0 ± 0.3	-0.7 ± 1.6	9.1	9.2	-50 bis -115	5200 bis 2 (6)
3	2	6.07		21.8/78.2	209.4	9.0 ± 0.2	-2.2 ± 1	9.5	9.7	-20 bis -100	20000 bis 6 (6)
4	2	29.1 (2.33)	1040	100/0	215.2	8.8 ± 0.1	-4.5 ± 0.3	9.8	10.1	0 bis -60	5200 bis 380 (5)
5	2	16.4		84.1/15.9	221.9	8.5 ± 0.2	-7.2 ± 0.7	10.1	10.6	-30 bis -70	3000 bis 76 (5)
6	2	≈ 5.5		29/71	222.7	8.3 ± 0.1	-8.1 ± 0.5	10.1	10.7	-10 bis -90	11000 bis 5.8 (9)
7	2	20.8 (1.50)	540	100/0	221.5	8.3 ± 0.3	-8.0 ± 1	10.1	10.7	0 bis -90	24000 bis 10 (9)
8	2	18.9 (1.32)	356	100/0	225.1	8.2 ± 0.2	-9.1 ± 0.7	10.2	10.9	-30 bis -90	2200 bis 6 (7)
9	2	7.7 (0.46)	156	100/0	235.2	8.2 ± 0.2	-10.8 ± 0.7	10.7	11.4	0 bis -85	7500 bis 9 (7)
10	1	12.0		20.4/79.6	188.8	7.9 ± 0.8	-3.3 ± 0.8	8.5	8.9	-40 bis -105	32000 bis 54 (4)
11	1	7.		26/74	200.0	8.4 ± 0.2	-3.1 ± 1	9.0	9.4	-30 bis -105	23600 bis 15 (9)
12	1	16.77		80/20	211.5	8.8 ± 0.2	-3.8 ± 0.8	9.6	9.9	-30 bis -90	23600 bis 15 (8)
13	1	20.0		100/0	211.5	8.8 ± 0.2	-3.8 ± 0.8	9.6	9.9	-30 bis -90	23600 bis 15 (8)

a) In Klammern: Molalität [mol/kg Lösungsmittel]. — b) DEE: Diethylether. — c) In Klammern: Zahl der Meßwerte.

breiterung der Signale der Atome C-1 und C-3 um 2–3 Hz erkennbar. (Für **3** und **5** ist dieser Einfluß auch in den ^1H -Spektren unübersehbar.) Wir können daher mittels Gleichung (2) die Reaktionsordnung bestimmen.

$$\frac{1}{\tau} = k_{\text{exp}} = k_n [\mathbf{2}]^{n-1} \quad (2)$$

Für vier Konzentrationen von **2** in THF ergibt die Auftragung von $\ln k_{\text{exp}}$ gegen $\ln [\mathbf{2}]$ annähernd eine Gerade mit der Steigung $(n-1) = 1.2 \pm 0.3$. Man darf mithin für die Allylumlagerung bei **2** eine Reaktion zweiter Ordnung annehmen, s. Abb. 4.

In Abb. 4 sind die Konzentrationen von **2** in Molalitäten ausgedrückt. Diese können jedoch hier den Volumenkonzentrationen annähernd proportional angenommen werden. Die Streuung der Werte ist wahrscheinlich auf Fehler bei der Einwaage des extrem empfindlichen **2** zurückzuführen.

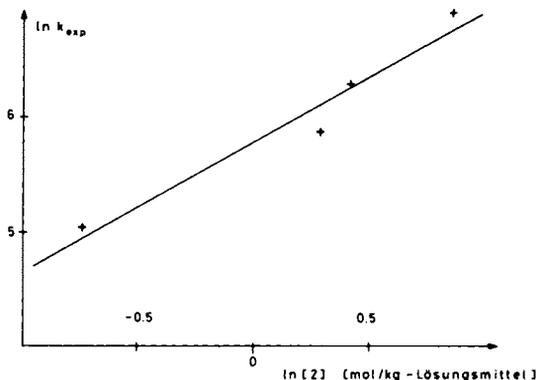


Abb. 4. Abhängigkeit des $\ln k_{\text{exp}}$ von $\ln [\mathbf{2}]$ zur Ermittlung der Reaktionsordnung

Das in Schema 1 als Zwischenstufe der *Z,E*-Isomerisierung von **3** postulierte 1-Methyl-2-propenylmetall ist als Trimethylzinnderivat isolierbar³⁸⁾. Die metastabile Zinnverbindung lagert sich langsam über das kinetisch bevorzugt entstehende *Z*-Isomere in eine Gleichgewichtsmischung beider *Z,E*-isomerer 2-Butenyltrimethylzinnverbindungen um. Aus dem Befund, daß Methanol und Lewis-basische Lösungsmittel die Umlagerung beschleunigen, wird auf einen polaren Übergangszustand **A** geschlossen, s. Schema 2. Zur Erklärung, auf welche Weise Trimethylzinnchlorid die Geschwindigkeit der Isomerisierung erhöht, wird ein $\text{S}_{\text{E}}2'$ -Mechanismus mit ebenfalls polarem Übergangszustand angenommen³⁸⁾.

Bei kristallinen 2-Alkenylzinkverbindungen weisen die IR- und Raman-Absorptionen auf einen Gitteraufbau mit delokalisierten Allylanionen. Folgt daraus auch, daß die Strukturdynamik in Lösung über Allylanionen oder zumindest Kontaktionenpaare abläuft? Das ist offenbar nicht der Fall, da dann Lewis-basische Lösungsmittel, wie bei Allyllithium oder dem bereits erwähnten 2-Butenyltrimethylzinn, die Aktivierungsschwelle erniedrigen sollten. Bei 2-Alkenylzinkverbindungen hemmen indessen Lewis-Basen die Umlagerungsgeschwindigkeit ebenso wie bei Allylverbindungen des Bors und

Daß bei verschiedenen Konzentrationen und in unterschiedlichen Mischungen von THF und Diethylether der Allylumlagerung von **2** ein gemeinsamer Mechanismus zu Grunde liegt^{45,46}, wird durch eine genähert lineare Korrelation von ΔH^\ddagger mit ΔS^\ddagger bestätigt, s. Abb. 5. In ihr kommt die starke Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsentropien, s. Tab. 4, zum Ausdruck^{46,47}. Für eine bimolekulare Reaktion mit cyclischem Übergangszustand sind ΔS^\ddagger -Werte zwischen -15 und -40 eu zu erwarten; die ermittelten Werte liegen aber zwischen 0 und -16 eu. Nach Schema 2 sollte der für die Umlagerung notwendigen Assoziation zweier Allylzinkmoleküle die Bildung koordinativ ungesättigter Zn-Spezies durch Abdissoziation von *mindestens* einem Solvatmolekül vorgelagert sein. Diese abdissoziierenden Solvatmoleküle übernehmen dann einen Teil der bei der Assoziation im Übergangskomplex abnehmenden Entropie und verkleinern damit deren absoluten Betrag. Dementsprechend erhält man in Diethylether, der wesentlich schwächer als THF mit Allylzinkverbindungen komplexiert, die höchsten Werte für ΔS^\ddagger , die sich den zu erwartenden bereits stark annähern.

Ob der bimolekulare Mechanismus auch für unsymmetrisch substituierte 2-Alkenylzinkverbindungen, z. B. für **3a** \rightleftharpoons (**3c**) \rightleftharpoons **3b**, gilt, muß weiteren kinetischen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

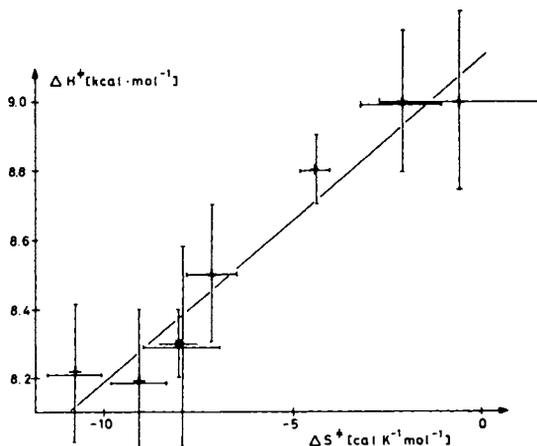


Abb. 5. Lineare Abhängigkeit von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ; ---|--- : Bereich der experimentellen Meßfehler

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organozinkverbindungen wurden unter Argon und in getrockneten Apparaturen ausgeführt. [D₈]THF wurde über Natriumtetraethylaluminat destilliert, [D₁₀]Diethylether über Molekularsieb getrocknet. Die Bis(2-alkenyl)zinkverbindungen **1**–**3** und **5** wurden gemäß Lit.⁴⁸, **4** nach Lit.⁴⁹ dargestellt. Die Darstellung der 2-Alkenylzinkchloride erfolgte durch Komproportionierung von **1**–**5** mit äquivalenter Menge Zinkdichlorid gemäß Lit.⁵⁰.

Die Ramanspektren wurden mit einem Coderg-Gerät LRT-800 aufgenommen. Als Erregerlinien dienten die Emissionen 5145 und 6471 Å der Spectra Physics Argon- bzw. Krypton-Ionen-

laser. Die Erregerintensität betrug je nach thermischer bzw. optischer Belastbarkeit der Substanzen 150 – 1000 mW. Zur Reduzierung der Strahlungsbelastung wurde in der Regel bei rotierender Probe gemessen. Eine selbstkonstruierte Kühlvorrichtung diente für die Messungen bei tiefen Temperaturen.

Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Geräten 125 und 521 aufgenommen, die ^1H -NMR-Daten mit den Bruker-Geräten WP80-FT und WH400-FT ermittelt. Die ^{13}C -NMR-Daten entstammen einem 15 MHz-Pulsspektrometer eigener Konstruktion bzw. einem Varian-Gerät XL100 mit Puls-ausrüstung.

Die Messungen für die Linienformanalysen wurden ausschließlich mit dem Gerät WP 80 ausgeführt, dessen Temperaturkontrolle der Probe besonders gut funktionierte. Der maximale Puls-winkel betrug 18° , die Pulsintervallzeit lag bei 3 s. Die Spektren wurden mit 4 – 8 Pulsen erzeugt.

Die Temperatureichung erfolgte sowohl thermoelektrisch in einem gefüllten, sich drehenden Probenröhrchen als auch nach der Methanolmethode⁵¹. Bei 2 Eichungen mit insgesamt 46 Werten zwischen -10 und -90°C lag die Standardabweichung unter $\pm 0.7^\circ\text{C}$. Die Simulation der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren von 1 und 2 erfolgte nichtiterativ mit dem Rechner PDP10 von Digital Equipment. Die Änderungen an den DNMR-Programmen von Binsch bezogen sich auf die Einführung einer anderen Diagonalisierungsroutine^{52,53}, die Schwierigkeiten und Instabilitäten durch Auftreten von gleichen Eigenvektoren vermied. Dadurch konnten mehr Kerne berücksichtigt und außerdem erheblich an Speicherplatzbedarf gespart werden. Die Rechengeschwindigkeit ließ sich nahezu verdreifachen⁵². Die jetzt hinterlegte Version (QCPE 450), nunmehr für VAX 11/780 umgeschrieben, erlaubt auch die Berücksichtigung von Spinwerten $> 1/2$.

Bei den Rechnungen braucht ein intermolekularer Austausch nicht berücksichtigt zu werden, da es nur um die Valenzdynamik innerhalb einer Allylgruppe geht. Bei den Simulationen für 2 wurde die Kopplung der Methylgruppe durch Kombination von jeweils 4 Teilspektren berücksichtigt.

Die Fehlerangaben der thermodynamischen Daten entstammen linearen Regressionsanalysen. Ihre Absolutwerte sind reichlich nach oben abgerundet.

Es ist vielfach gezeigt worden, daß einer linearen Beziehung zwischen ΔS^\ddagger oder ΔS° und ΔH^\ddagger oder ΔH° nicht zwangsläufig eine „extrathermodynamische“ Beziehung zugrunde liegen muß, sondern einfach das Fehlerabbild der durch die Arrhenius- bzw. Eyring-Gleichung gekoppelten Parameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger über die statistischen Fehler, die sich auf beide gleichartig auswirken^{47,54}.

Die in Lit.⁵⁴) angegebenen Kriterien schließen hier jedoch einen lediglich statistischen Zusammenhang zwischen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger aus.

¹) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **78**, 157 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 151 (1966).

²) E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **97**, 183 (1975).

³) K. Vrieze in „Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“ S. 441; L. M. Jackman und F. A. Cotton, Ed., Academic Press, New York 1975.

⁴) L. A. Federov, *Russian Chem. Rev.* **39**, 655 (1970).

⁵) E. Maslowsky, jr., *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1977.

⁶) C. S. Johnson, jr., M. A. Weiner, J. S. Waugh und D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1306 (1961).

⁷) V. R. Sandel, S. V. McKinley und H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 495 (1968).

⁸) P. West, J. I. Purmort und S. V. McKinley, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 797 (1968).

⁹) J. P. C. M. van Dongen, Dissertation Univ. Utrecht 1974.

¹⁰) T. B. Thompson und W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5459 (1979).

- 11) T. B. Thompson, Dissertation Univ. Illinois, Urbana 1979.
- 12) M. Schlosser und M. Stähle, *Angew. Chem.* **92**, 497 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 487 (1980).
- 13) E. R. Tidwell und B. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* **80**, 175 (1974).
- 14) A. Bongini, G. Cainelli, G. Cardillo, P. Palmieri und A. Umani-Ronchi, *J. Organomet. Chem.* **110**, 1 (1976).
- 15) T. Clark, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. St. Binkley und J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.* **150**, 1 (1978).
- 16) B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev. A* **8**, 1 (1972).
- 17) H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organomet. Chem.* **23**, C25 (1970).
- 18) A. Stefani und P. Pino, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1110 (1972).
- 19) H. E. Zieger und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **34**, 1976 (1969).
- 20) C. Prévost und B. Gross, *C. R. Acad. Sci.* **252**, 1023 (1961).
- 21) B. Gross, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 3605.
- 22) M. Fishwick und M. G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **25**, 69 (1970).
- 23) D. Seyferth und T. H. Jula, *J. Organomet. Chem.* **8**, P13 (1967).
- 24) J. A. Mangravite, *J. Organomet. Chem. Library Vol. 7*, 45 (1979).
- 25) K.-H. Thiele und P. Zdunnek, *J. Organomet. Chem.* **4**, 10 (1965).
- 26) K.-H. Thiele, S. Engelhardt, J. Köhler und M. Arnstedt, *J. Organomet. Chem.* **9**, 385 (1967).
- 27) R. Benn, E. G. Hoffmann, H. Lehmkuhl und H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **146**, 103 (1978).
- 28) H. E. Zieger und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **34**, 2826 (1969).
- 29) Vgl. aber den enormen beschleunigenden Einfluß, den Zusatz von kleinen Mengen von HgCl_2 auf eine AX_4 -Signalform (ohne Hg-Satelliten) hin hat: W. Kitching, M. L. Bullpitt, P. D. Sleezer, S. Winstein und W. G. Young, *J. Organomet. Chem.* **34**, 233 (1972).
- 30) K.-H. Thiele und J. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **7**, 365 (1967).
- 31) R. Bausch, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 765 (1976).
- 32) C. Sourisseau und B. Pasquier, *J. Organomet. Chem.* **39**, 65 (1972).
- 33) C. Sourisseau und B. Pasquier, *Spectrochim. Acta, Part A* **31**, 287 (1975).
- 34) C. W. Haigh in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 4 (E. F. Mooney Edit.), Academic Press London 1971.
- 35) D. A. Hutchison, K. R. Beck, R. A. Benkeser und J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7077 (1973).
- 36) W. Stempfle, J. Klein und E. G. Hoffmann, DNMR 3H: QCPE 450 (Quantum Chemistry Program Exchange, Dep. Chemistry, Indiana University).
- 37) G. Binsch, DNMR 2: QCPE 140; D. A. Kleier und G. Binsch, DNMR 3: QCPE 165.
- 38) J. A. Verdone, J. A. Mangravite, N. M. Scarpa und H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 843 (1975).
- 39) J. St. Denis, J. P. Oliver und J. B. Smart, *J. Organomet. Chem.* **44**, C32 (1972).
- 40) J. St. Denis, J. P. Oliver, T. W. Dolzine und J. B. Smart, *J. Organomet. Chem.* **71**, 315 (1974).
- 41) R. Mynott, I. Döring und H. Lehmkuhl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 42) J. K. Becconsall, B. E. Job und S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 423.
- 43) H. E. Zieger und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **34**, 2826 (1969).
- 44) F. J. Weigert, M. Winokur und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1566 (1968).
- 45) J. E. Leffler und E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Kap. 9, Wiley New York 1963.
- 46) L. L. Schaleger und F. A. Long, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1**, 1 (1963).
- 47) O. Exner, *Progr. Phys. Org. Chem.* **10**, 411 (1973).
- 48) H. Lehmkuhl, I. Döring, R. McLane und H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **221**, 1 (1981).
- 49) H. Lehmkuhl und O. Olbrysch, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1162.
- 50) H. Lehmkuhl und H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **221**, 131 (1981).
- 51) A. L. van Geet, *Anal. Chem.* **42**, 679 (1970).
- 52) Persönliche Mitteilung an B. L. Shapiro, Texas A. M. University 1976.
- 53) B. T. Smith, J. M. Boyle, J. J. Dongarra, B. S. Garbor, Y. Ikebe, V. C. Klema und C. B. Bohr, *Lecture Notes in Computer Science: Matrix Eigensystem Routines – Eispack Guide*, Springer Heidelberg 1974.
- 54) R. R. Krug, W. G. Hunter und R. A. Grieger, *Nature* **261**, 566 (1976); *J. Phys. Chem.* **80**, 2335, 2341 (1976).