

BIS(ALK-2-ENYL)ZINK AUS ORGANOMAGNESIUMHALOGENIDEN

HERBERT LEHMKUHL *, INGO DÖRING *, RAYMOND McLANE und H. NEHL
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Bundesrepublik Deutschland)
 (Eingegangen den 19. Juni 1981)

Summary

The dialk-2-enyl zinc compounds II, XI–XIV can be prepared via reaction of $ZnCl_2$ with the corresponding alk-2-enylmagnesium halides I, VII–X at 20–35°C in ether in 68–94% yield. Diprop-2-enylzinc (II) oligomerizes into 2-allylpropane-1,3-diylzinc (III) during attempted sublimation at 30–50°C. The yield of II decreases therefore to <15%. The oligomerization can be prevented by complexation of II with dioxane. In this case II is obtained in 86% yield by cleavage of the dioxane complex.

Zusammenfassung

Die Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen II, XI–XIV können durch Umsetzung von $ZnCl_2$ mit den entsprechenden Alk-2-enylmagnesiumhalogeniden I, VII–X bei 20–35°C in Ether in 68–94 proz. Ausbeute dargestellt werden. Bis(prop-2-enyl)zink(II) oligomerisiert beim Versuch der Sublimation bei 30–50°C zu 2-Allylpropan-1,3-diylzink-Derivaten III. Die Ausbeute an II sinkt dadurch auf <15%. Die Oligomerisierung kann durch Komplexierung von II an 1,4-Dioxan verhindert werden. II wird dann durch Spaltung des Dioxan-komplexes in 86% Ausbeute erhalten.

Einleitung

Organozink- sind wie Organomagnesiumverbindungen wichtige Hilfsstoffe bei der Synthese organischer Verbindungen. Im Gegensatz zu analogen Magnesiumderivaten sind die meisten Diorganozinkverbindungen auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich, wodurch sich die Einsatzmöglichkeiten erhöhen. Bestimmte Reaktionen lassen sich je nach Verwendung von Zink- oder Magnesiumverbindungen in andere Richtungen lenken. So können z.B. Ketone [1]

* I.D. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

aus Säurechloriden und Organozink in guten Ausbeuten dargestellt werden, während Organomagnesium über die Ketostufe hinaus zum t-Alkohol [2] reagiert.

Bis(alk-2-enyl)zinkverbindungen gehören zu den reaktivsten Organozinkderivaten. Sie reagieren im Gegensatz zu Dialkyl- oder Diarylzinkverbindungen beispielsweise mit Kohlendioxid glatt zu den entsprechenden Carbonsäuren [3–5]. Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen sind jedoch nur selten in der organischen Synthese eingesetzt worden, da sie bisher nur schwer zugänglich waren. Thiele et al. [4,6,7] haben als erste einige dieser Verbindungen isoliert und charakterisiert. Bei der Reaktion von Zinkdichlorid mit Prop-2-enylmagnesiumbromid [6] erhielten die Autoren Bis(prop-2-enyl)zink nur in 10–30% Ausbeute und wichen deshalb zur Darstellung von Bis(alk-2-enyl)zink auf die aufwendigere Umsetzung von Dimethylzink mit Tris(alk-2-enyl)bor aus [4,7].

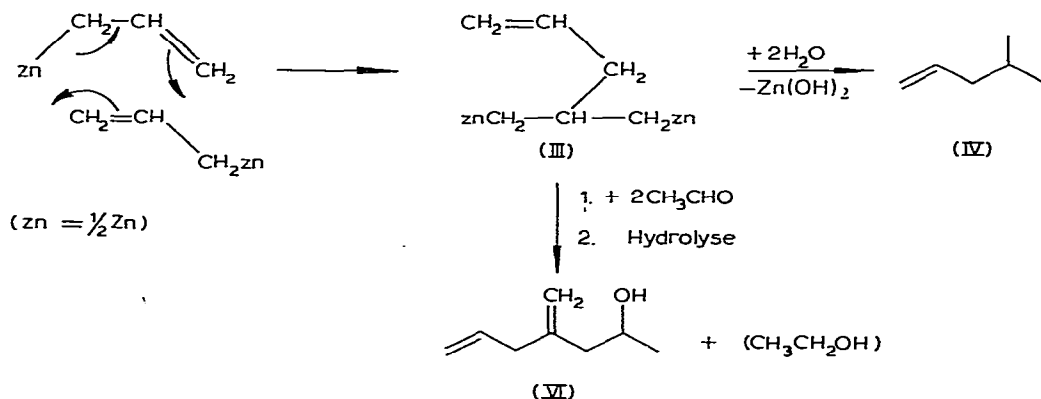
Unser Interesse an einer einfacheren Synthese veranlasste uns, die Reaktionen von Zinkdichlorid mit Alk-2-enylmagnesiumhalogeniden ausführlicher zu untersuchen.

Darstellung von Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen

Aus Umsetzungen von Zinkdichlorid mit Prop-2-enylmagnesiumbromid (Ib), die zwischen -20 und 20°C in Ether durchgeführt wurden, erhielten wir zunächst Ausbeuten von max. 20% an sublimiertem Bis(prop-2-enyl)zink(II). Diese Befunde bestätigen die Thiele'schen Ergebnisse [4].

Bei der Hydrolyse der Sublimationsrückstände wurde neben wenig Propen (aus II) und hochsiedenden, nicht identifizierten Kohlenwasserstoffen hauptsächlich 4-Methylpent-1-en (IV) erhalten, dessen Bildung durch metallorganische Oligomerisierung von II zu III entsprechend Schema 1 gedeutet werden kann. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Toluol- d_8 -Extrakts vom Sublimationsrückstand zeigt die für III zu erwartenden Resonanzsignale. Setzt man Etherextrakte der Sublimationsrückstände mit Acetaldehyd um, so werden nach Hydrolyse neben wenig Pent-4-en-2-ol (V) (9.7%), aus einer Restmenge an II, hauptsächlich 4-Methylenhept-6-en-2-ol (VI) (69%) aus III erhalten, s. Schema 1.

Ein analoges Verhalten wie II zeigt Prop-2-enylzinkbromid [8] in siedendem THF oder Dimethoxyethan. Bei der anschließenden Umsetzung mit Acetaldehyd wurde VI in 25% Ausbeute erhalten [8].



Für die Darstellung von II erhob sich jetzt die Frage, ob die Oligomerisierung zu III bereits während des Umsatzes von Zinkchlorid mit I oder erst während der Sublimation bei 30–40°C erfolgte.

¹H-NMR-Untersuchungen an 1–3 M Lösungen von II zeigten folgendes: 1. 1 M Lösungen von II in Ether-*d*₁₀, THF-*d*₈ oder Dioxan-*d*₁₀ enthalten nach 7 Tagen bei 20°C keine erkennbaren Mengen an III.

2. In 1 M Lösungen von II in Ether-*d*₁₀ mit Zusatz von Ib, bzw. MgBr₂ bzw. Ib und MgBr₂ lassen sich nach 48 h bei 20°C 4–5% und nach 13 Tagen ca. 15–17% III nachweisen.

3. Konzentrierte Lösungen von II in Ether-*d*₁₀ (ca. 3 M) enthalten nach 27 Tagen 50% III; nach 108 Tagen hat sich praktisch alles II in III umgewandelt.

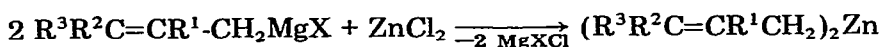
4. In Benzol-*d*₆ verläuft die Oligomerisierung rascher als in Ethern. Nach 8 h lassen sich bereits 25% III nachweisen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass bei 20°C eine langsame Oligomerisierung von II in III, abhängig von der Basizität des Lösungsmittels, von der Anwesenheit von Mg-Verbindungen und von der Konzentration, erfolgt. Unter den Bedingungen der Darstellung (0.5 M Etherlösung; 20°C, ca. 6 h) ist jedoch kaum Oligomerisierung zu erwarten. Der kritische Punkt bei der Synthese sollte folglich die Sublimation sein.

Zu deren Erleichterung wurde das während der Reaktion gemäss Schema 2 gebildete Magnesiumdihalogenid möglichst quantitativ durch Zugabe von 1,4-Dioxan ausgefällt und abgetrennt. Dabei zeigte sich ein weiterer Vorteil, den die Dioxanzugabe mit sich brachte: Bis(prop-2-enyl)zink bildet, wie andere Diorganozink-Verbindungen [9], mit 1,4-Dioxan einen 1/1-Komplex. Dieser lässt sich bei 35–40°C/0.001 Torr spalten und man erhält reines II als Sublimat. Man muss allerdings vermeiden, den Dioxan-Komplex längere Zeit bei 20–25°C/i. Vak. ohne Sublimation zu halten, da er dann Dioxan abgibt und offenbar in einen Dioxan-ärmeren Komplex übergeht, der erst bei 50–60°C/i. Vak. spaltbar ist. Unter diesen Bedingungen erfolgt jedoch in beträchtlichem Ausmass metallorganische Oligomerisierung zu III.

Berücksichtigt man diese Befunde, so lassen sich II, Bis(2-methylprop-2-enyl)zink (XI), Bis(but-2-enyl)zink (XIII) und Bis(3-phenylprop-2-enyl)zink (XIV) reproduzierbar in Ausbeuten zwischen 68 und 95% aus Zinkchlorid und Alk-2-enylmagnesiumhalogeniden gemäss Schema 2 darstellen.

SCHEMA 2



(I, VII–X)

(II, XI–XIV)

R ¹	R ²	R ³	X	Mg-Verbindung	Zn-Verbindung	Ausbeute (%)
H	H	H	Cl	Ia	II	78
G	H	H	Br	Ib	II	86
CH ₃	H	H	Cl	VII	XI	90
H	CH ₃	H	Cl	VIII	XII	94
H	CH ₃	CH ₃	Cl	IX	XIII	84
H	Ph	H	Cl	X	XIV - Dioxan	68

Die in 2- oder 3-Stellung mono- bzw. dimethylsubstituierten Zinkverbindungen XI–XIII neigen weniger als II zur metallorganischen Oligomerisierung. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der geringeren Reaktionsfähigkeit der substituierten C=C-Bindung gegenüber einer Zn–C-Addition. Mit zunehmendem Substitutionsgrad an C(3) tritt allerdings verstärkt die homolytische Spaltung der Zn–C-Bindung auf [10,11].

Aus diesen Gründen ist bei der Darstellung von XI–XIII folgendes zu beachten: 1. XI ist ausreichend stabil; ein Dioxanzusatz ist nicht unbedingt erforderlich.

2. Die Umsetzung von Zinkchlorid mit VIII zu XII lässt sich auch in siedendem Ether in kurzen Reaktionszeiten von 5–10 min durchführen.

3. Wegen der Empfindlichkeit von XIII gegen homolytischen Zerfall empfehlen sich kleinere Ansätze mit max. 200 mmol $ZnCl_2$.

4. Bis(3-phenylprop-2-enyl)zink (XIV) fällt als 1/1-Komplex mit Dioxan an. XIV lässt sich nicht mehr durch Sublimation isolieren. Bei 30°C/0.001 Torr wird noch kein Dioxan abgespalten, bei höherer Temperatur erfolgt Zerfall unter Zinkausscheidung.

Experimenteller Teil

2-Allylpropan-1,3-diylzink (III). Zu einer Suspension von 7.5 g (55 mmol) Zinkchlorid in 60 ml Ether wurden bei –20°C während 4 h 100 mmol Prop-2-enylmagnesiumbromid in 100 ml Ether getropft. Nach 12 h wurde das Magnesiumhalogenid bei –20°C abfiltriert, der Ether bei –10°C/1 Torr abdestilliert und der Rückstand bei 35–40°C/0.0001 Torr gehalten. Während 6 h konnten 737 mg (5 mmol; 10%) Bis(prop-2-enyl)zink II sublimiert werden. Ein kleiner Teil des Sublimationsrückstands wurde mit Toluol- d_8 extrahiert. 1H -NMR von III (80 MHz; Toluol- d_8): δ (ppm) 5.96 (m, CH=), 5.23 (m, CH= (cis)), 5.06 (m, CH= (trans)), 2.42 (sept, CH), 2.05 (m, CH₂ (allylständig)), 0.53 (d, CH₂Zn).

Umsetzung von III mit Acetaldehyd. Der Sublimationsrückstand wurde in 200 ml Ether aufgenommen und filtriert. Das Filtrat mit 50 mmol Zn liess man bei –15°C innerhalb 6 h zu 231 mmol Acetaldehyd in 20 ml Ether tropfen. Nach Hydrolyse erhielt man bei 30–35°C/0.001 Torr 6.9 g Destillat mit 13.4% (0.922 g, 10.7 mmol, 9.7%) Pent-4-en-2-ol (V) und 69.4% (4.79 g, 37.9 mmol, 68.9%) 4-Methylenhept-6-en-2-ol (VI) (GC1 = 36 m CW20 (Glas, ϕ 0.25 mm); 90–250°C; 0.6 atü H₂; FID). V und VI wurden durch präp. GC getrennt (GC2 = 6 m, 20 proz. SE30, ϕ 20 mm; 70°C; 2.1 atü N₂ = 650 ml/min. Pent-4-en-2-ol (V); Reinheit 90.0 proz.: 1H -NMR (80 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 5.82 (m, CH=), 5.07 (m, CH₂=), 3.81 (sex, 2-CH), 2.28 (s, OH), 2.19 (t, 3-CH₂), 1.18 (d, CH₃). MS (70 eV): m/e = 71 (M^+ – CH₃) (2.4%), 45 (100%), 43 (17.3%), 42 (11.8%), 41 (11.5%), 27 (11.1%); rel. Intensitäten in Klammern. 4-Methylenhept-6-en-2-ol (VI); Reinheit 97.3 proz.: 1H -NMR (80 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 5.79 (m, 6-CH=), 5.02 (m, 7-CH₂=), 4.84 (s, CH₂= (Methylen)), 3.90 (sex, 2-CH), 2.79 (s, OH), 2.74 (d, 5-CH₂), 2.13 (d, 3-CH₂), 1.16 (d, 1-CH₃). MS (70 eV): m/e = 111 (M^+ – CH₃) (0.3%), 93 (7.6%), 91 (2.1%), 82 (30.2%), 67 (91.6%), 45 (100%), 43 (20.8%), 41 (27.7%), 39 (26.4%), 27 (17.6%).

Bis(prop-2-enyl)zink (II). Zu einer Suspension von 20.7 g (152 mmol)

Zinkchlorid in 100 ml Ether wurden innerhalb 1 h bei 20°C eine Lösung von 304 mmol Prop-2-enylmagnesiumbromid (Ib) in 250 ml Ether getropft. Nach Zugabe von 353 mmol 1,4-Dioxan wurde das Magnesiumhalogenid abfiltriert und anschliessend vom Filtrat bei 20°C/0.1 Torr das Lösungsmittel abgezogen. Durch Sublimation bei 30–40°C (Bad) wurden 12.1 g (82 mmol; 54%) II erhalten. In der Kühlfalle aufgefangenes Dioxan enthielt noch weitere 48 mmol II, die nach Abziehen des Dioxans und erneuter Sublimation isoliert werden konnten. Die Gesamtausbeute betrug 86%. Das ¹H-NMR Spektrum ist identisch mit dem in der Literatur [6,4] angegebenen.

Bis(2-methylprop-2-enyl)zink (XI). Zu 113 ml einer 1.21 M etherischen Lösung mit 137 mmol VII liess man bei 20°C innerhalb 1 h 9.5 g (69 mmol) ZnCl₂ in Ether zutropfen, filtrierte das ausgefallene Magnesiumchlorid ab, destillierte den Ether ab und sublimierte XI bei 40–50°C (Bad)/0.0001 Torr. Es wurden 11.0 g (62.6 mmol; 91%) XI erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit den in der Literatur [10,4] angegebenen.

Bis(but-2-enyl)zink (XII). Zu 645 ml einer 0.89 M etherischen Lösung mit 572 mmol VIII liess man bei 25°C innerhalb 3 h eine etherische Lösung von 38.8 g (284.7 mmol) ZnCl₂ zutropfen. Nach Filtration und Abdestillieren des Ethers erhielt man durch Destillation bei 40°C (Bad)/0.0001 Torr 46.8 g (266.5 mmol; 94%) XII Ber.: Zn, 37.23. C₈H₁₄Zn (175.6) Gef. Zn, 37.2%. Das ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem in der Literatur [10,4] angegebenen.

Bis(3-methylbut-2-enyl)zink (XIII). Zn 169 ml einer 0.71 M etherischen Lösung mit 120 mmol IX wurden bei 35°C innerhalb 25 min 8.0 g (59 mmol) ZnCl₂ in Ether getropft. Nach Filtration und Abdestillieren des Ethers erhielt man durch Destillation bei 40°C (Bad)/0.0001 Torr 10.1 g (49.6 mmol; 84%) XIII. Ber. Zn, 32.10. C₁₀H₁₈Zn (203.6) Gef. Zn, 31.6%. ¹H-NMR (100 MHz; Benzol-d₆): δ (ppm) 4.40 (t, 2-CH=), 1.66 (s, CH₃ an C(3)), 1.51 (s, CH₃ an C(3)), 1.05 (d, 1-CH₂).

Bis(3-phenylprop-2-enyl)zink (XIV). Zu 18 ml einer 2.88 M etherischen Lösung mit 51.8 mmol ZnCl₂ wurden bei 20°C innerhalb 2.5 h 220 ml einer 0.47 M etherischen Lösung mit 103.4 mmol X getropft. Danach wurde filtriert und das Filtrat zu 15.5 g (176 mmol) Dioxan getropft. Nach erneuter Filtration wurde der Ether abdestilliert und der Rückstand bei 20°C/0.0001 Torr 6 h getrocknet. Man erhielt 13.6 g (35.1 mmol; 68%) XIV · Dioxan als gelbes Pulver. C₂₂H₂₆O₂Zn (387.8) Gef. Zn, 16.1%. Ber. Zn, 16.86. ¹H-NMR (80 MHz; Toluol-

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER BIS(ALK-2-ENYL)ZINK-VERBINDUNGEN II, XI–XIII

Zn-Verbindung	m/e (relative Intensitäten)
II	146 (M ⁺) (5), 105 (5), 67 (13), 64 (4), 54 (3), 41 (100), 39 (39), 27 (3)
XI	174 (M ⁺) (4), 119 (1), 110 (2), 95 (15), 68 (15), 64 (3), 55 (100), 53 (10), 41 (23), 39 (31), 29 (31), 28 (8), 27 (26)
XII	174 (M ⁺) (8), 119 (1), 95 (3), 81 (2), 64 (4), 55 (100), 41 (5), 39 (13), 29 (17), 27 (13)
XIII	204 (M ⁺) (5), 133 (1), 69 (90), 67 (18), 64 (7), 55 (8), 54 (26), 53 (22), 41 (100), 39 (45), 29 (5), 28 (5), 27 (29).

d_8): δ (ppm) 7.10 (m, Ph-Protonen), 6.31 (m, 3-CH=), 6.12 (m, 2-CH=)
 $^3J(3\text{-CH}, 2\text{-CH})$ 15 Hz, 1.28 (d, 1-CH), $^3J(1\text{-CH}, 2\text{-CH})$ -1.0 Hz, $^4J(1\text{-CH}, 3\text{-CH})$
8.4 Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz; Toluol- d_8): δ (ppm) 20.5 (t, C(1)), 118.3 (d, C(3)),
124.3 (d, *para*-C (Phenyl)), 125.0 (d, *ortho*-C (Phenyl)), 128.8 (d, *meta*-C
(Phenyl)), 139.8 (d, C(2)) 141.9 (s, C(4)).

Literatur

- 1 K. Nützel in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Org. Chem., Bd. XIII, 2a, S. 780, G. Thieme Verlag Stuttgart 1973.
- 2 s. Lit. 1 S. 413.
- 3 s. Lit. 1 S. 706.
- 4 K.H. Thiele und P. Zdunneck, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 10.
- 5 K.H. Thiele, J. Köhler und P. Zdunneck, Z. Chem., 7 (1967) 307.
- 6 K.H. Thiele, W. Hanke und P. Zdunneck, Z. Anorg. Allg. Chem., 337 (1965) 63.
- 7 K.H. Thiele, G. Engelhardt, J. Köhler und M. Arnstedt, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 385.
- 8 G. Courtois und L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 52 (1973) 241.
- 9 K.H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 322 (1963) 71.
- 10 R. Benn, E.G. Hoffmann, H. Lehmkuhl und H. Nehl, J. Organometal. Chem., 146 (1978) 103.
- 11 H. Lehmkuhl, I. Döring und H. Nehl, J. Organometal. Chem., 221 (1981) 7.