

## THERMISCHE STABILITÄT VON BIS(ALK-2-ENYL)ZINK-VERBINDUNGEN

HERBERT LEHMKUHL \*, INGO DÖRING \* und HANS 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-enylzinc compounds I–III react slowly at 20 to 50°C by addition of the Zn–C bond to the C=C bond of an alk-2-enyl group to give oligomers from which the alkenes XIII–XV are released on hydrolysis. For I–III homolytic cleavage of the Zn–C<sub>allyl</sub> bond, followed by coupling of the allyl radicals to give the alkadienes V–VII, IX and XI predominates above 50°C. IV decomposes mainly homolytically even at 20°C.

### Zusammenfassung

Die Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen I–III reagieren zwischen 20 und 50°C langsam durch Zn–C-Addition an die C=C-Bindung eines Alk-2-enylrestes zu Oligomeren, die bei der Hydrolyse die Alkene XIII–XV ergeben. Ab 50°C überwiegt bei I–III die homolytische Spaltung der Zn–C<sub>allyl</sub>-Bindungen. Man erhält als Kupplungsprodukte der Allylradikale die Alkadiene V–VII, IX und XI. IV zerfällt bereits bei 20°C hauptsächlich homolytisch.

### Einleitung

Für den Einsatz von Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen in Synthesen ist es wichtig zu wissen, wie thermisch stabil diese Verbindungen sind, und unter welchen Bedingungen und zu welchen Produkten sie allein abreagieren. Es ist bekannt, dass Bis(but-2-enyl)zink [1] und Prop-2-enylzinkbromid [2] beim Erhitzen auf 50–70°C und Bis(prop-2-enyl)zink [3] in Lösung bereits bei 20°C durch Zn–C-Addition an die C=C-Bindung im Alk-2-enyl-rest in Oligomere übergehen.

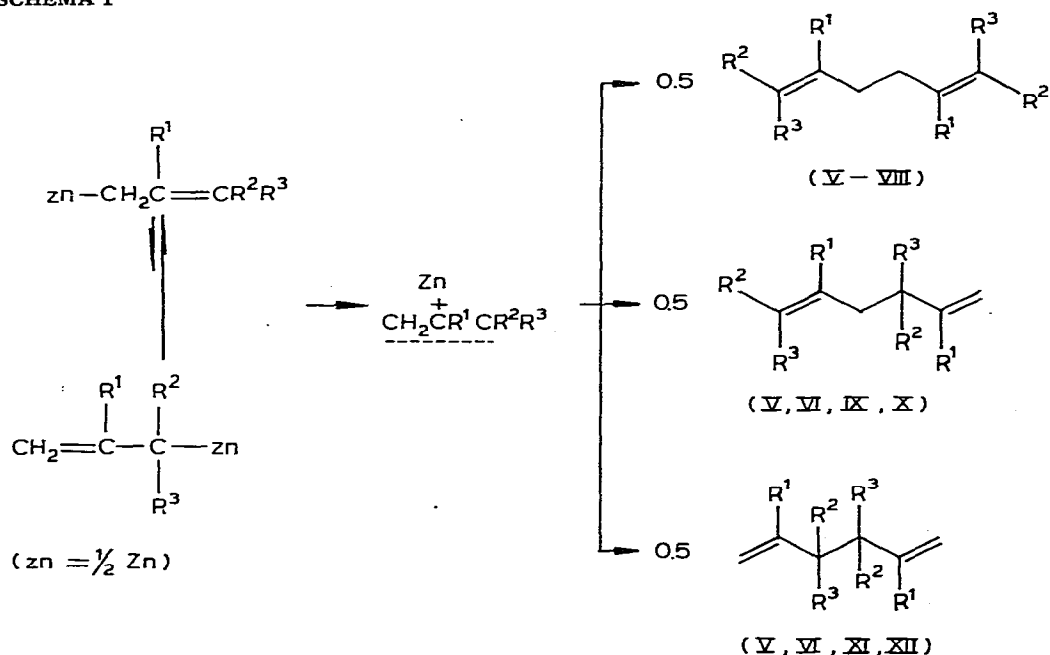
\* I.D. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

CIDNP-Untersuchungen [4] an Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen haben ergeben, dass oberhalb 50°C homolytische Spaltungen der Zn—C<sub>allyl</sub>-Bindungen eintreten.

### Thermisches Verhalten von Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen

Die Verbindungen I—IV wurden bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C gehalten und nach verschiedenen Reaktionszeiten hydrolysiert. Aus der Art und Menge der entstandenen Kohlenwasserstoffe konnte auf Zersetzungsgrad und den Reaktionsweg geschlossen werden. Durch homolytische Spaltung der Zn—C<sub>allyl</sub>-Bindungen waren Allylradikale und aus diesen Alkadiene als deren Kupplungsprodukte gemäss Reaktionsschema 1 zu erwarten.

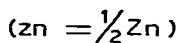
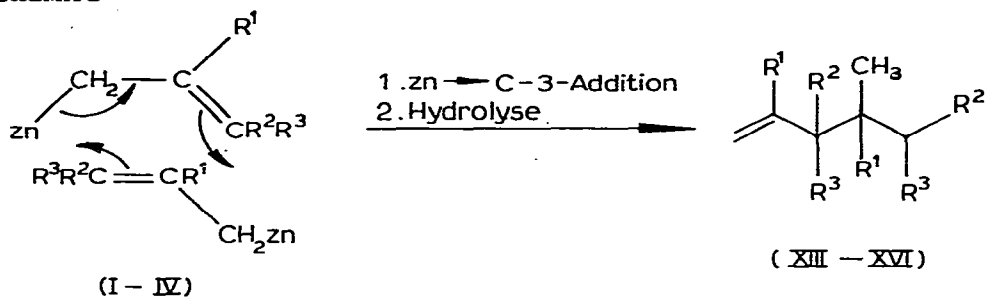
SCHEMA 1



zn-Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Alkadiene
I	H	H	H	V
II	CH <sub>3</sub>	H	H	VI
III	H	CH <sub>3</sub>	H	VII, IX, XI
IV	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	VIII, X, XII

Die zweite Möglichkeit der chemischen Veränderung von Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen ist die metallorganische Oligomerisierung durch Zn—C-Addition an die C=C-Bindung eines Alk-2-enylzink-Restes gemäss Reaktionsschema 2. Aus den Reaktionsprodukten entstehen durch Hydrolyse Alkene.

SCHEMA 2



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Nr.
H	H	H	XIII
CH <sub>3</sub>	H	H	XIV
H	CH <sub>3</sub>	H	XV
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	XVI

Nach den Ergebnissen der voranstehenden Arbeit [3] überwiegt beim Erwärmen von I auf 30–50°C die metallorganische Oligomerisierung. Durch Hydrolyse wird 4-Methylpent-1-en (XIII) erhalten. Das Produkt einer Zn–C-Addition mit umgekehrter Richtung (Zn–C-Addition an C(2) des Prop-2-enylrestes) wurde nicht beobachtet.

CIDNP-Untersuchungen an I [4] zwischen 100 und 153°C haben gezeigt, dass unter diesen Bedingungen praktisch ausschliesslich homolytischer Zerfall in Zink und Hexa-1,5-dien (V) gemäss Reaktionsschema 1 stattfindet.

II ist bei 20°C längere Zeit (>96 h) ohne Veränderung haltbar. Bei 50–150°C entsteht durch homolytische Spaltung der Zn–C<sub>allyl</sub>-Bindungen 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (VI) [4].

III verändert sich bei 20°C langsam durch metallorganische Oligomerisierung gemäss Reaktionsschema 2. Die anschliessende Hydrolyse liefert 3,4-Dimethylhex-1-en (XV), s. Tabelle 1. Bei 50°C zerfällt III überwiegend homolytisch in die drei Octa-2,6-diene VII (*cis,cis*: aa; *cis,trans*: ab und *trans,trans*: bb), in die beiden 3-Methylhepta-1,5-diene IX (*cis*: a, *trans*: b) und die zwei diastereoisomeren 3,4-Dimethylhexa-1,5-diene XI (a und b) nach Reaktionsschema 1, s. Tabelle 1. Es treten auch ca. 15–30% nicht näher identifizierte C<sub>12</sub>- und C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffe auf, die wahrscheinlich durch metallorganische Addition von III an Dimerisierungsprodukte und anschliessende Hydrolyse entstanden sind. Bei 100°C erfolgt rascher homolytischer Zerfall unter ausschliesslicher Bildung von C<sub>8</sub>-Dienen, s. Tabelle 1.

Die thermische Stabilität von IV ist wesentlich geringer als die von I–III. Bereits bei 20°C entstehen innerhalb von 96 h durch Homolyse die drei Diene 2,7-Dimethylocta-2,6-dien (VIII), 3,3,6-Trimethylhepta-1,5-dien (X) und 3,3,4,4-Tetramethylhexa-1,5-dien (XII), s. Tabelle 2, im Verhältnis 4/2/1 und in einer Ausbeute von 68%.

TABELLE 1

ZUSAMMENSETZUNG DER DURCH HOMOLYTISCHEN ZERFALL BZW. METALLORGANISCHE OLIGOMERISIERUNG AUS III ERHALTENEN KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHTE

Reaktionszeit-temp.	Ausb. <sup>a</sup> (%)	Verteilung der Kohlenwasserstoffe				Verteilung der Cg-Kohlenwasserstoffe (%)							
		C <sub>8</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>16</sub>		VIIaa	VIIab	VIIIbb	IXa	IXb	XIa	XIb	XV
96 h/20°C	0	0	0	0	0								
29 d/20°C	15	76	22	2	0	12,5	0	0	3,7	5,2	2,1	2,0	72,8
96 d/20°C	41	61	31	8	0	13,6	0	0	2,2	2,8	1,7	1,2	75,4
50 h/50°C	100	88	12	1	6,4	18,2	13,1	14,6	22,2	22,2	7,4	7,2	10,0
10 min/100°C	100	99	1	0	7,4	18,8	12,1	16,9	26,6	26,6	8,2	7,9	0

<sup>a</sup> Summe der C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>- und C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffe.

TABELLE 2

## ZUSAMMENSETZUNG DER DURCH HOMOLYTISCHEN ZERFALL AUS IV ERHALTENEN KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHTE

Reaktionszeit/-temp.	Ausbeute (%) <sup>a</sup>	Verteilung der Kohlenwasserstoffe (%)		Verteilung der C <sub>10</sub> -Kohlenwasserstoffe (%)			
		C <sub>10</sub>	C <sub>15</sub>	VIII	X	XII	nicht identifiziert
96 h/20°C	20	80	20	53.4	25.9	10.1	10.6
12 h/50°C	100	98	2	57.9	28.5	12.6	1.0
24 h/50°C	100	98	2	56.9	28.7	12.8	1.6
96 h/50°C	100	99	1	58.1	28.8	13.1	0

<sup>a</sup> C<sub>10</sub>- und C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffe.

### Experimenteller Teil

*Die Darstellung der Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen ist in der voranstehenden Arbeit beschrieben.*

Zur Thermolyse der Zinkverbindungen I–IV wurden eingewogene Proben in 250 ml-Glasampullen die entsprechenden Zeiten bei den gewählten Reaktionstemperaturen gehalten. Nach Hydrolyse mit 10 proz. HCl wurden die Kohlenwasserstoffmischungen gaschromatographisch durch Bestimmung der Retentionsindices und durch GC-MS-Kopplung analysiert.

### Literatur

- 1 H. Lehmkuhl und H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) 1.
- 2 G. Courtois und L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **52** (1973) 241.
- 3 H. Lehmkuhl, I. Döring, R. McLane und H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, **221** (1981) 1.
- 4 R. Benn, E.G. Hoffmann, H. Lehmkuhl und H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) 103.