

ADDITIONEN VON 2-ALKENYLZINK AN UNGESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE

HERBERT LEHMKUHL und HANS NEHL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Februar 1973)

SUMMARY

Dicrotylzinc (I) adds to C=C double bonds in olefins even at temperatures between 20 and 60°. With ethylene bis(3-methyl-4-pentenyl)zinc (II) is formed selectively, and with 1-octene the 1/1 adduct as which is derived from the 1-methyl-2-propenyl form of (I) is formed almost exclusively. In the reactions with styrene and butadiene metal-to-C(1) addition competes with metal-to-C(2) addition: with butadiene, products which are derived from the 2-butenyl structure of (I) are formed in only 3-13% yield. In comparison with crotylmagnesium and crotylaluminium, (I) reacts more selectively to give products derived from the 1-methyl-2-propenyl form.

ZUSAMMENFASSUNG

Dicrotylzink (I) addiert sich bereits bei 20 bis 60° an C=C-Doppelbindungen in Olefinen. Mit Äthylen entsteht selektiv Bis-(3-methyl-4-pentenyl)zink (II), und auch mit 1-Octen wird praktisch ausschliesslich das Addukt erhalten, das sich aus der 1-Methyl-2-propenylstruktur von (I) ableiten lässt. Gegenüber Styrol und Butadien überlagern sich Metall-an-C(1)- und Metall-an-C(2)-Addition. Mit Butadien werden zu wenigen Prozent (3-13%) auch Produkte erhalten, die sich aus der 2-Butenylstruktur von (I) ableiten lassen. Im Vergleich mit Magnesium- und Aluminiumcrotyl reagiert (I) selektiver zu den Produkten, die sich von der 1-Methyl-2-propenyl-Form ableiten lassen.

EINLEITUNG UND DISKUSSION

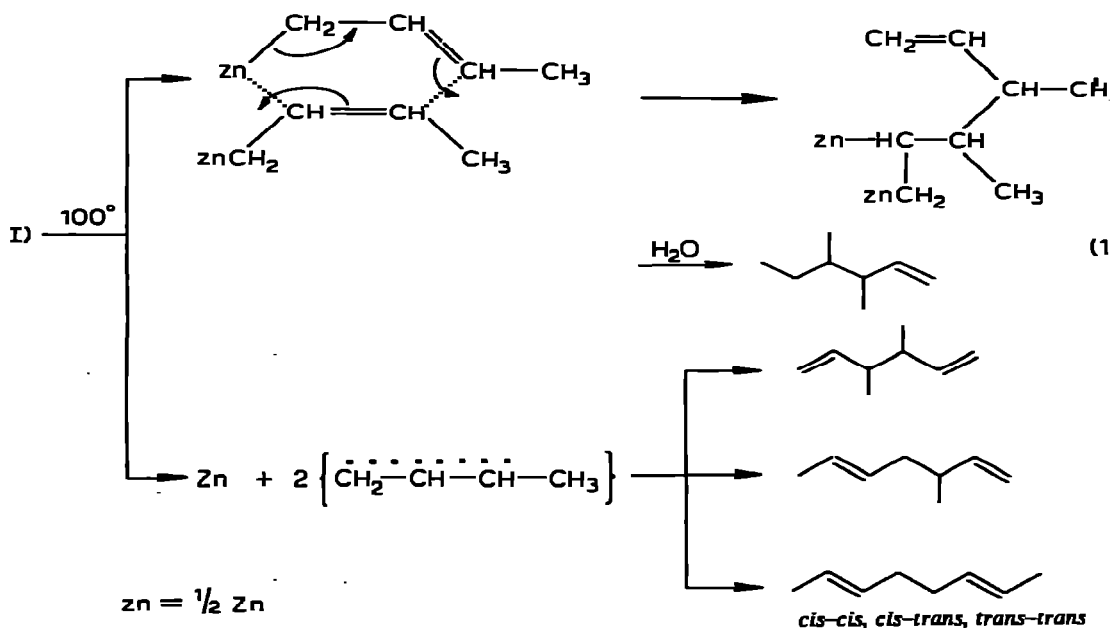
Bei unseren Untersuchungen über die Anlagerung von 2-Alkenylmetallverbindungen an C=C-Doppelbindungen, die nicht durch funktionelle Gruppen aktiviert sind¹⁻⁵, haben wir gefunden, dass sich auch die 2-Alkenylverbindungen des Zinks an Äthylen, 1-Alkene, Styrol und Butadien unter verhältnismässig milden Bedingungen (20-80°) zu addieren vermögen.

Hauptsächlich aus Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Miginiac⁶⁻⁹ sowie von Gaudemar¹⁰ ist bekannt, dass sich 2-Alkenylzinkverbindungen recht leicht an C-C-Mehrfachverbindungen in Aminen oder ungesättigten metallorganischen

Verbindungen anlagern. Eine Reaktion zinkorganischer Verbindungen mit Olefinen ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden.

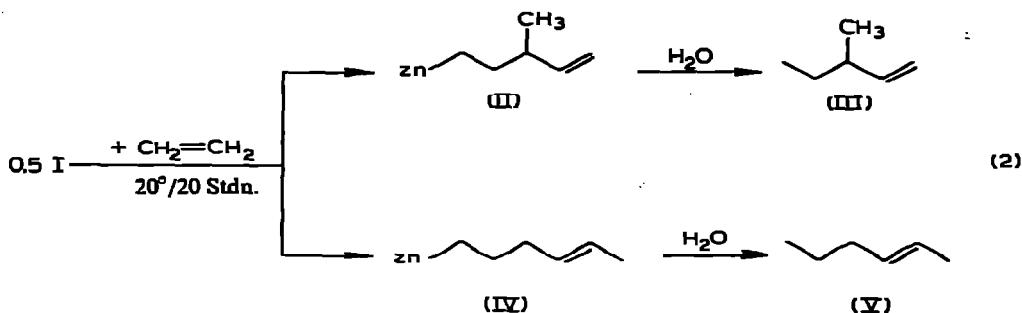
Dicrotylzink (I) (Sdp. 32–37°/0.0001 mmHg), das in Anwendung der Thiele'schen Methode^{11,12} aus Crotylmagnesiumchlorid und Zinkchlorid in Äther bei –20° in 70% Ausbeute erhalten wurde, bleibt bei mehrstündigem Erhitzen auf 50° unverändert.

Bei 100° verändert sich (I) innerhalb von 3 Stdn. vollständig; Zink (≈30% von der Gesamtmenge) wird ausgeschieden, aus den Butenylresten entstehen durch Dimerisierung 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien, 3-Methyl-1,5-heptadien und 2,6-Octadien. Daneben wird durch Hydrolyse noch 3,4-Dimethyl-1-hexen erhalten, das offenbar aus einer Organozinkverbindung stammt, die sich durch Addition der Zink-Kohlenstoff-Bindung in (I) an die C=C-Doppelbindung eines zweiten Butenylrestes gebildet hat*:

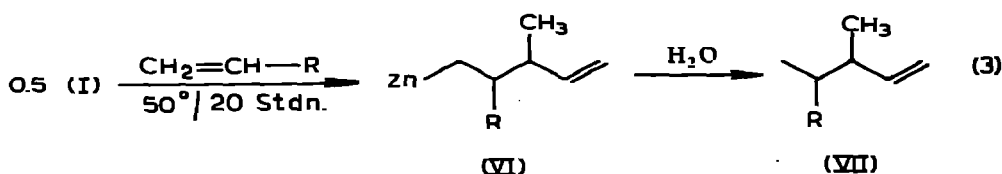


Die Anlagerung von (I) an Äthylen führt praktisch ausschliesslich zu 3-Methyl-4-pentenyl-zink (II), das bei der Hydrolyse 3-Methyl-1-penten (III) liefert. 2-Hexen (V), das aus (IV) zu erwarten ist, wird nur zu etwa 0.1% nachgewiesen. Damit überwiegt auch¹ bei der Addition der Crotylverbindung des Zinks die Bildung solcher Reaktionsprodukte, die sich aus der 1-Methyl-2-propenylstruktur von (I) ($zn-CHCH=CH_2$) ableiten lassen, obwohl nach dem ¹H-NMR-Spektrum (I) ausschliesslich in der 2-Butenylform ($zn-CH_2CH=CHCH_3$) vorliegt¹².

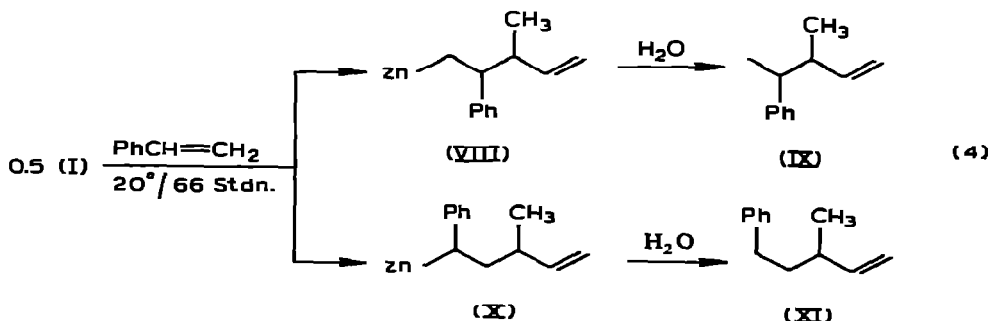
* Nach M. Gaudemar¹⁰ vermag sich Allylzinkbromid an 1-Alkynyl- und 1-Alkenyl-Verbindungen des Zinks und Magnesiums zu addieren.



Das Verhältnis von (III) zu (V) ist ~99.9/0.1. (I) addiert sich bei 50° an 1-Octen zu (VI), dessen Hydrolyseprodukt 3,4-Dimethyl-1-decen (VII) ist:



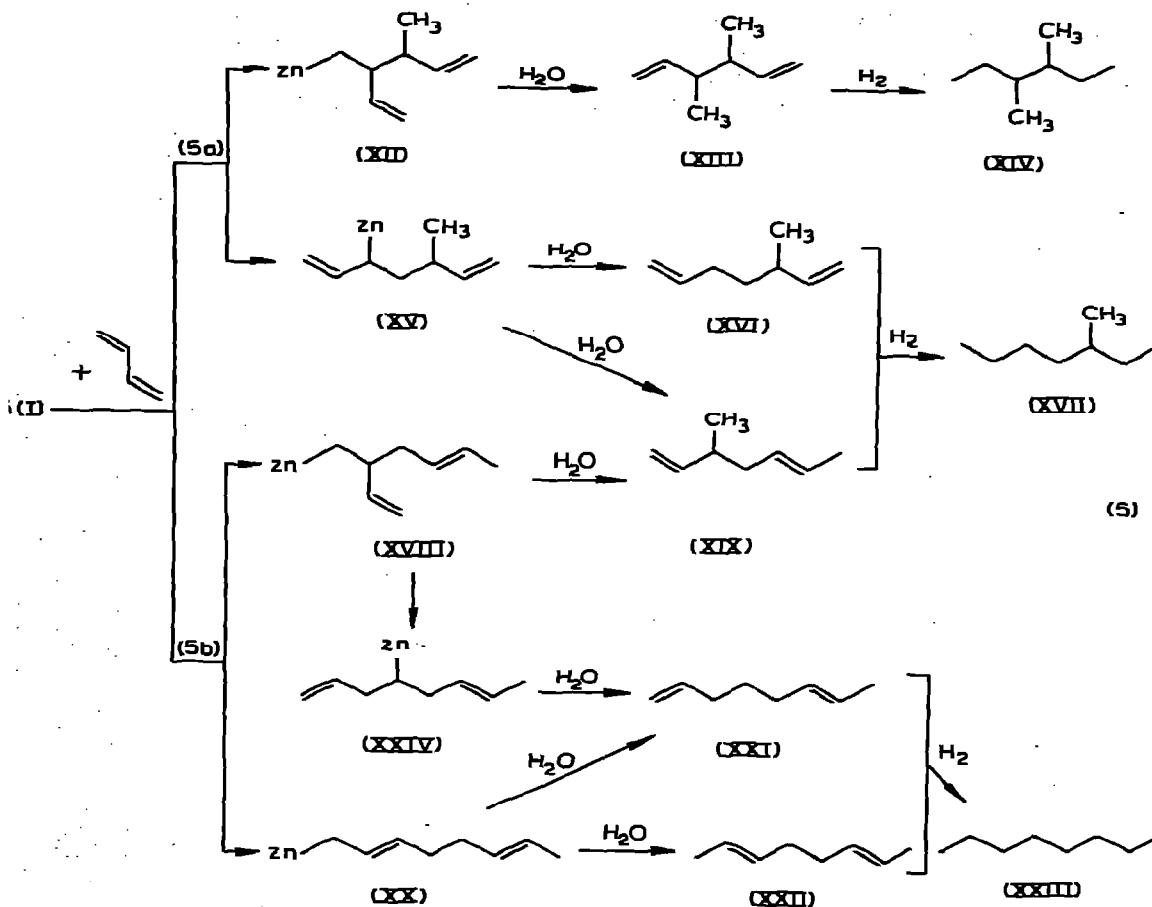
In der Reaktion mit Styrol überlagern sich erwartungsgemäss Metall-an-C(1)- und Metall-an-C(2)-Addition; dabei werden bei 20° in Analogie zur Bildung von (II) und (VI) nur die aus der 1-Methyl-2-propenylstruktur ableitbaren Reaktionsprodukte (VIII) und (X) erhalten. Verbindungen ohne Methylverzweigung wurden nicht gefunden:



(IX) entsteht als Diastereomerenpaar, das durch präparative Gaschromatographie getrennt werden konnte. Das Verhältnis von (IX) zu (XI) ist 67/33.

Reaktionsmischungen aus (I) und Butadien (20°, 62 Std.) ergaben bei der Hydrolyse neben Buten aus nichtumgesetztem (I) Mischungen von C₈-Diolefinen folgender Zusammensetzung: 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien (XIII), 56.3%; 3-Methyl-1,6-heptadien (XVI), 31.0%; 3-Methyl-1,5-heptadien (IX), 10.2%; 1,6- bzw. 2,6-octadien (XXI bzw. XXII), 2.7%.

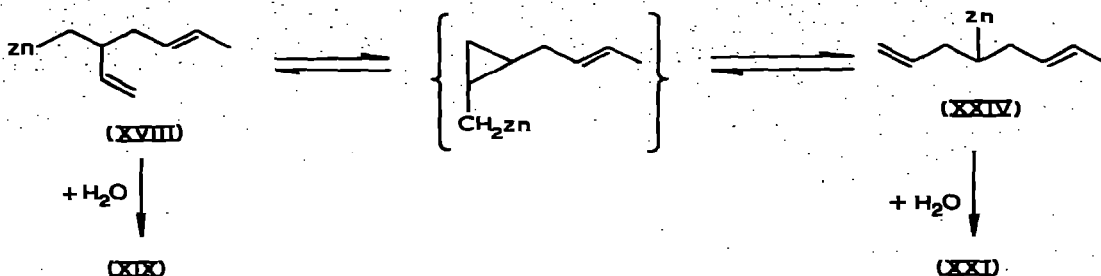
Aus den Kohlenwasserstoffen kann man auf eine Überlagerung folgender Reaktionswege schließen:



Der Reaktionsweg (5a) scheint weitaus bevorzugt zu sein; der Anteil an (5b) liegt zwischen 3 und 13%. Nimmt man für die aus (XV) entstehenden Diolefine (XVI) und (XIX) ein ähnliches Verhältnis von 80/20 an, wie es für 1-Buten zu 2-Buten bei der Hydrolyse von (I) gefunden wird, so lässt sich daraus ein Anteil von 5% für Weg (5b) abschätzen.

1,6-Octadien (XXI) kann sowohl aus dem 1,4-Addukt von (I) an Butadien (XX) als auch über eine aus (XVIIII) (1,2-Addukt) durch Isomerisierung über einen intermediär gebildeten Dreiring* entstehende Zinkverbindung (XXIV) gebildet werden:

* Derartige Isomerisierungen sind von 3-Alkenylmagnesiumverbindungen bekannt, siehe Ref. 13.



Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen sowie Cyclohexanderivate aus Butadien und einem Alkenylrest, wie sie aus Crotylmagnesium² und Dien entstehen, konnten bei den 20°-Versuchen nicht nachgewiesen werden. Sie entstehen erst bei 50° und höheren Temperaturen. Hier konnten wir neben (XIII), (XVI), (XIX), (XXI) und (XXII) auch C₁₂-Kohlenwasserstoffe erhalten.

Vergleicht man die Reaktionen zwischen (I) und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so erkennt man, dass: (1) der Anteil an Verbindungen, die aus der 2-Butenylform von (I) stammen, bei den Produkten mit Butadien grösser ist als bei denen der Monoolefine; (2) bei Substituenten am Olefin, die einen -I-Effekt zeigen (Ph, CH=CH₂), der Anteil an Metall-an-C(2)-Anlagerung ansteigt; und (3) beim Vergleich mit den analogen Reaktionen von Crotylmagnesium^{1,2} und -aluminium¹⁴ (I) am selektivsten die sich aus der 1-Methyl-2-propenylform ableitenden Produkte gibt.

TABELLE 1

VERGLEICH DER REAKTIONSPRODUKTE AUS 1-METHYL-2-PROPENYL- UND 2-BUTENYLFORM FÜR DIE ADDITION VON CROTYLMETALL (ZINK, CHLOROMAGNESIUM) AN OLEFINE

Olefin	Metall	Reaktions- temperatur (°C)	Verhältnisse von	
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}=\text{CH}_2 \text{ (A)} \\ -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \text{ (B)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{cis-(B)} \\ \text{trans-(B)} \end{array}$
Äthylen	Zn	20	Form A	
Äthylen	ClMg	25	53	3,3 ^{1,15}
Äthylen	ClMg	60	40	2,9 ^{1,15}
Äthylen	ClMg	100	27	3,0 ^{1,15}
1-Octen	Zn	50	Form A	
1-Octen	ClMg	100	0,8	1,7 ^{1,15}
Styrol	Zn	20	Form A	
Styrol	ClMg	100	Form A	15

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

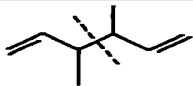
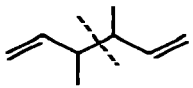

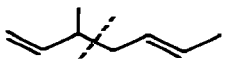
Die Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser durchgeführt, die Reaktionsprodukte nach Abdestillieren von Olefin und Lösungsmittel in Diäthyl-

äther—unter Kühlung—mit luftfreiem Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Die Kohlenwasserstoffe wurden durch Gaschromatographie (GC), Massenspektrometrie (MS), GC-MS-Kombination mit und ohne zwischengeschaltete Hydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sowie durch NMR-Spektroskopie der durch fraktionierte Destillation oder präparative Gaschromatographie aufgetrennten Proben analysiert.

TABELLE 2

ERGEBNISSE DER GC- UND GC-MS-ANALYSE^a DER REAKTIONSMISCHUNG AUS (I) UND BUTADIEN NACH DER HYDROLYSE

Bedingungen: 100 m DC 200 (Glas; 70°; 0.8 atü He)

GC-Analyse		Struktur		MS-Kommentar	
Peak	Flächen-%			Unhydrierte Probe m/e	Hydrierung der Probe zwischen GC-Säule und MS
1 ^b	34.2		(XXIII)	110 (MP) (sehr wenig intensiv) 95; 81; 55 (Basepeak)	Ident. mit Eichspektrum von (XIV)
2 ^b	12.1		(XXIII)	Sehr ähnlich dem Spektrum von Peak 1	Ident. mit Eichspektrum von (XIV)
3	25.5		(XXVI)	110 (MP) (sehr wenig intensiv) 95; 81; 55; 41 (Basepeak) verschieden von 1, 2, 4 und 5	Ident. mit Eichspektrum von (XVII)
4 ^c	4.2		(XIX)	110 (MP) (sehr wenig intensiv) ähnlich dem MS-Spektrum von Peak 1	Ident. mit Eichspektrum von (XVII)
5 ^c	4.2		(XIX)	110 (MP) (sehr wenig intensiv) ähnlich dem MS-Spektrum von Peak 1	Ident. mit Eichspektrum von (XVII)
6-10	2.2	(XXI) + (XXII)			Ident. mit Eichspektrum von (XXII)

^a GC-MS-Analyse in den chromatographischen und massenspektrometrischen Abteilungen des Institutes. Leitung: Dr. G. Schomburg und Dr. D. Henneberg. Wir danken Herrn Damen für die Interpretation der MS-Spektren. ^b Peak 1 und 2 sind wahrscheinlich Diastereomere. ^c Peak 4 und 5 sind wahrscheinlich *cis,trans*-Isomere.

Dicrotylzink (I).

Aus 490 ml ätherischer Lösung mit 0.33 Val Crotylmagnesium und 23 g (0.17 Mol) Zink(II)chlorid, suspendiert in 80 ml Äther, bei -20° innerhalb von

TABELLE 3

ERGEBNISSE DER GC- UND GC-MS-ANALYSE DER C₈-KOHLENWASSERSTOFFE AUS DER PYROLYSE VON (I) NACH DER HYDROLYSE

 GC-Bedingungen: 100 m DC 200 (Glas; 70°, 0,8 atü He)^a. Pyrolysebedingungen: 60°; 5 Std.; 18,3 mMol C₈-Kohlenwasserstoffe pro 100 mMol (I), d.s. 9,3%

GC-Analyse		MS-Kommentar		Struktur
GC-Peak	Flächen-%	Unhydrierte Probe (m/e)	Hydriert nach der GC-Säule (ident. mit Eichspektrum)	
1	7.9	110 (Mp) 55 (Basepeak)	(XIV)	m/e: 55
2	7.3	Spektrum sehr ähnlich dem von Peak 1	(XIV)	m/e: 55
3	21.8	Spektrum ähnlich dem von Peak 1	(XVII)	m/e: 55
4	13.6	112 (Mp) 84 = Mp - C ₂ H ₄ 57, 56 (Basepeak)	(XIV)	m/e: 57
5	13.9	110 (Mp) Spektrum sehr ähnlich dem von Peak 3 55 (Basepeak)	(XVII)	m/e: 55
6	9.0	110 (Mp) 55 (Basepeak)	(XXIII)	m/e: 55
7	13.3	Spektrum ist ähnlich dem von Peak 6		
8	4.4	Spektrum ist identisch mit dem von Peak 7		

^a GC-MS-Analyse in den chromatographischen und massenspektrometrischen Abteilungen des Institutes.

^b Die beiden Verbindungen entsprechend den GC-Peaks 1 und 2 sind wahrscheinlich Diastereomere.

^c Die beiden Verbindungen entsprechend den GC-Peaks 3 und 5 sind wahrscheinlich *cis,trans*-Isomere.

^d Die 2,6-Octadiene können als *cis,cis*-, *cis,trans*- und *trans,trans*-Isomere auftreten.

5 Stdn. Bei 45–50° (Bad) 0.0001 mmHg destilliert, 21 g (0.120 Mol) (I), d.s. 70% d.Th. $C_8H_{14}Zn$ (175.6) Zn: 37.0; ber. 37.23; Schmp. +1°. Hydrolyse: 302.4 mg (1.72 mMol) (I) ergeben 68 ml von 1 N (3.04 mMol) Butene folgender Zusammensetzung (GC 1): 77.1% 1-Buten, 9.9% 2-Buten (*trans*) und 12.1% 2-Buten (*cis*).

Reaktion von (I) mit Äthylen

9.6 g (54.5 mMol) (I) wurden in 20 ml Benzol im 200 ml-Autoklaven bei 20° 20 Stdn. mit 50 atü Äthylen geschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 12.3 g (55 mMol) (II) als flüssiger Rückstand. $C_{12}H_{22}Zn$ (223.6) Zn: 28.2; ber. 29.2.

NMR (C_6D_6 ; 100 MHz):

$$Zn \left[\begin{array}{c} \text{---} \overset{7}{CH_2} \text{---} \overset{5}{CH_2} \text{---} \overset{4}{CH} \text{---} \overset{3}{C} = \overset{2}{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{1} \\ \text{6} \end{array} \right]_2$$

(II)

Proton	Chemische Verschiebung ^a τ (ppm)	Intensität	
		Gef.	Ber.
1	4.47 m	0.9	
2	4.95 dd	2.0	1
3	5.08 dd		2
4, 5	8–8.4 m		2.0
5	8.57 m	1.1	
6	9.06 d	3.1	1
7	9.80 m	1.9	3
$J_{1,2}$	10.5 Hz		2
$J_{1,3}$	17.0 Hz		
$J_{2,3}$	2.5 Hz		

^a TMS=10.0 ppm.

Hydrolyse (GC 2)

436 mg (1.9 mMol) (II) ergaben 2 mMol 3-Methyl-1-penten (III) neben wenig *cis*-2-Hexen (V) (Verhältnis 99.9/0.1).

Reaktion von (I) mit 1-Octen

6.3 g (36 mMol) (I) und 39 g 1-Octen wurden 20 Stdn. auf 50° erhitzt. Nach Abziehen des Octens wurden 5 g Reaktionsprodukt, die 25 mAtom Zn enthielten, hydrolysiert. 3.4 g organischer Phase enthielten 85.5% (2.9 g; 17.3 mMol) 3,4-Dimethyl-1-decen (VII), d.s. 35% d.Th. (GC 2).

NMR (ohne, 100 MHz):

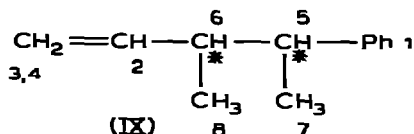
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{6}{\text{CH}} - \overset{6}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_5 \text{CH}_3 \\ \text{2,3} \quad \text{1} \quad \quad \quad \text{4} \quad \quad \quad \text{4}' \quad \quad \quad \text{5} \quad \quad \quad \text{7} \\ \text{(VII)} \end{array}$$

Proton	Chemische Verschiebung τ (ppm)	Intensität	
		Gef.	Ber.
1	4.1–4.4 m	1.1	1
2	5.06 m	2.1	2
3	5.09 m		
4, 4'	7.7–8.3 m		1.5
5	8.76 m	10.9	10
6	9.06 d	8.4	
7	9.17 t		9

Reaktion von (I) mit Styrol

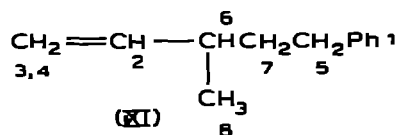
4.2 g (40 mMol) Styrol und 3.0 g (17.3 mMol) (I) in 60 ml Benzol reagierten 66 Stdn. bei 20°. Nach Abdestillieren von Benzol und Styrol blieben 7.1 g mit 15.6% (17 mAtom) Zn. Davon ergaben 6.0 g bei der Hydrolyse 2.5 g Produkt mit 3 Komponenten, die durch präparative GC isoliert wurden: A 37.3% und B 12.2%: (1.24 g; 8.1 mMol) 3-Methyl-4-phenyl-1-penten (Diastereomerenpaar) (IX); C 24.6% (0.62 g; 4.0 mMol) 3-Methyl-5-phenyl-1-penten (XI). Ausbeute an Summe von (IX) und (XI): 42% d.Th.

NMR (ohne, 100 MHz) (IX) A und B:



Proton	Chemische Verschiebung τ (ppm)	
	(IX) A	(IX) B
1	2.90	2.92
2	4.30	4.39
3	5.04	5.15
4	5.05	5.16
5	7.62	7.47
6	7.80	7.76
7	8.84	8.87
8	9.21	9.11

NMR (ohne, 100 MHz):



Proton	Chemische Verschiebung τ (ppm)
	1
2	4.33 m
3	5.07 d
4	5.08 d
5	7.51 t
6	7.94 sept.
7	8.51 dt
8	9.08 d

Reaktion von (I) mit Butadien (20°)

6.7 g (38 mMol) (I) in 50 ml Benzol wurden im 200 ml-Autoklaven 43 Stdn. bei 20° mit 16.2 g (300 mMol) Butadien geschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des Butadiens blieben 11.7 g Reaktionsprodukt mit 24.0% Zn. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Zn}$ (283.8) ber.: Zn, 23.0.

Hydrolyse

11.7 g ergaben 30 ml von 1 N Buten (entspricht einem Umsatz von (I) zu 98%). 4.5 g Reaktionsmischung enthielten 82.3% (3.7 g; 33.6 mMol) C_8 -Kohlenwasserstoffe, die bei der Hydrierung eine Mischung aus 46.3% (18.3 mMol) 3,4-Dimethylhexan (XIV), 33.9% (13.4 mMol) 3-Methylheptan (XVII) und 2.2% (0.8 mMol) n-Octan (XXIII) ergaben (GC 2). Die Mischung der Diene wurde durch GC-MS-Messung von unhydrierter und hydrierter Probe analysiert, siehe Tabelle 1. Unter Berücksichtigung der chemisch denkbaren Reaktionen ergibt sich folgende Zusammensetzung: 46.3% (18.9 mMol) (XIII), 25.5% (10.4 mMol) (XVI), 2.2% (0.8 mMol) (XXI) und (XXII) sowie 8.4% (2.8 mMol) (XIX).

GC-Bedingungen

 GC 1. 10 m Säule Al_2O_3 - Na_2SO_4 ; Ar; FID.

GC 2. 50 m Säule DC 200; 130°; 1 at Ar; FID.

LITERATUR

- 1 H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C47.
- 2 H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 1.
- 3 H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 29.
- 4 H. Lehmkuhl, D. Reinehr, J. Brandt und G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 39.
- 5 H. Lehmkuhl, D. Reinehr, D. Henneberg und G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 49.
- 6 L. Miginiac und B. Mauzé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 462.
- 7 B. Mauzé, G. Courtois und L. Miginiac, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 269 (1969) 1225.
- 8 B. Mauzé, C. Nivert und L. Miginiac, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 271 (1970) 698.
- 9 C. Nivert und L. Miginiac, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 272 (1971) 1996.
- 10 M. Gandemar, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 273 (1971) 1669.
- 11 K. H. Thiele und P. Zdunneck, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 10.
- 12 K. H. Thiele, G. Engelhardt, J. Köhler und M. Arnstedt, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 385.
- 13 M. S. Silver, P. R. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2646.
- 14 H. Lehmkuhl und D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C25; unveröffentlichte Arbeiten siehe Ref. 15, S. 38.
- 15 D. Reinehr, *Dissertation*, Universität Bochum, 1971, S. 53, 64.