

STEUERUNG DER REGIOSELEKTIVITÄT BEI DER ADDITION VON BUT-2-ENYLZINK-VERBINDUNGEN AN STYROL

HERBERT LEHMKUHL* 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 addition of the butenyl–zinc bond in $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{ZnX}$ derivatives VI–XII ($\text{X} = n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{Ph}, \text{cyclohexyl}, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{OPh}$) to styrene (XIII) affords a mixture of $\text{Zn} \rightarrow \text{C}_{\text{prim}}$ and $\text{Zn} \rightarrow \text{C}_{\text{sec}}$ products. The regioselectivity can be controlled by the inductive effects of the substituents X. The $\log(\text{Zn} \rightarrow \text{C}_{\text{prim}}/\text{Zn} \rightarrow \text{C}_{\text{sec}})$ depends linearly on the polar Taft constants of the substituents X.

Zusammenfassung

But-2-enylzink-Derivate $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{ZnX}$ VI–XII ($\text{X} = n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{Ph}, \text{Cyclohexyl}, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{OPh}$) addieren sich mit der Zn–Butenyl-Bindung an Styrol (XIII) zu einem Gemisch von $\text{Zn} \rightarrow \text{C}_{\text{prim}}$ - und $\text{Zn} \rightarrow \text{C}_{\text{sek}}$ -Produkten. Die Regioselektivität lässt sich über den induktiven Effekt der Substituenten X steuern. Der $\log(\text{Zn} \rightarrow \text{C}_{\text{prim}}/\text{Zn} \rightarrow \text{C}_{\text{sek}})$ hängt linear von den polaren Taft-Konstanten des Substituenten X ab.

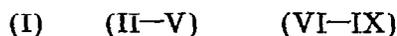
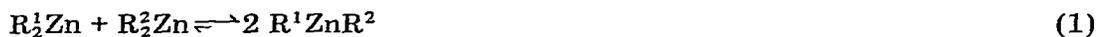
Einleitung

Di-*t*-butylzink [1] und Bis(alk-2-enyl)zink [2,3] addieren sich an C=C-Bindungen in Olefinen des Typs $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Phenyl}, \text{Vinyl}$). Di-*t*-butylzink lagert sich ausschliesslich mit dem Metall an C-Atom 2 im Oct-1-en [1] an, während bei den Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen die Metall- an C→1-Addition vorherrscht [3].

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen interessierte uns die Frage des Einflusses eines Substituenten X an Zn in Verbindungen des Typs But-2-enylzink-X auf die Richtung der Addition der Zn–But-2-enyl-Bindung. Styrol (XIII) wurde wegen der relativ hohen Reaktivität als Olefin ausgewählt.

Addition von But-2-enylzink-Derivaten an Styrol

Die Existenz gemischter Diorganozink-Verbindungen ist in der Literatur umstritten [4]. Nach neueren spektroskopischen (^{13}C -NMR [5], MS [6]) und thermochemischen [6] Untersuchungen besteht ein weitgehend auf der Seite der gemischten Verbindungen $\text{R}'\text{ZnR}''$ liegendes Gleichgewicht 1.



R^1	R^2	R_1^1Zn	R_2^2Zn	R^1ZnR^2
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$		I		
	$n\text{-C}_4\text{H}_9$		II	VI
	$t\text{-C}_4\text{H}_9$		III	VII
	Ph		IV	VIII
	Cyclohexyl		V	IX

Gemischte Monoorganozink-Verbindungen RZnX ($\text{X} =$ Halogen, Alkoxy, Phenoxy) sind als stabil bekannt [7]. Sie können entweder durch Komproportionierung entsprechend Gl. 2 oder durch partielle Protolyse nach Gl. 3 dargestellt werden. I wurde mit Styrol (XIII) im Molverhältnis 1/2, VI und VIII–XII



(I)



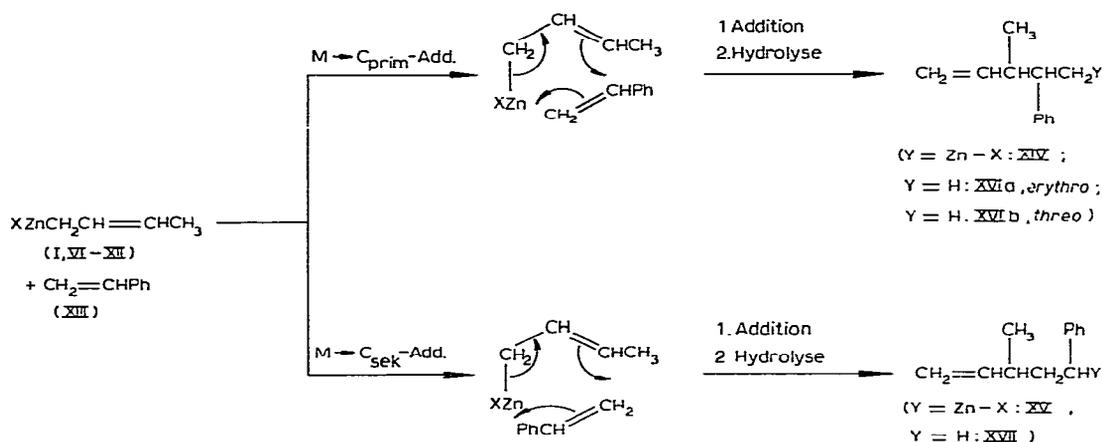
(I) (X–XII)

R^1	X	R^1ZnX
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Cl	X
	OCH_3	XI
	OPh	XII

wurden im Molverhältnis 1/1 bei 20°C und VII wegen der geringeren thermischen Stabilität bei 10°C in Benzol gemäss Schema 1 umgesetzt. Nach Hydrolyse der zinkorganischen Reaktionsprodukte wurde das Verhältnis von XVI/XVII gaschromatographisch bestimmt. Dieser Quotient entspricht dem Verhältnis von Metall $\rightarrow \text{C}_{\text{prim}}$ /Metall $\rightarrow \text{C}_{\text{sek}}$ -Reaktion, s. Tabelle 1.

Es zeigt sich, dass die Regioselektivität der Addition der But-2-enylzink-Bindung an Styrol durch den zweiten, an der Addition direkt nicht beteiligten Substituenten R^2 bzw. X in weiten Grenzen verändert werden kann. Substituenten mit $-J$ -Effekt (z.B. Cl, OPh) erhöhen im Vergleich zu I das Ausmass der $\text{M} \rightarrow \text{C}_{\text{prim}}$ -Anlagerung, während Substituenten mit $+J$ -Effekt (z.B. t -Butyl) es verringern. Der Logarithmus des Quotienten XVI/XVII ergibt in recht guter Näherung eine lineare Abhängigkeit von den polaren Taft-Konstanten [8] der

SCHEMA 1



Substituenten R^2 bzw. X, vgl. Fig. 1. Lediglich die Ergebnisse mit $X = Cl$ fallen aus der linearen Korrelation heraus s. Tabelle 1.

Die Assoziationsgrade der verschiedenen But-2-enylzink-Derivate der Tabelle 1 sind unterschiedlich. Bis(alk-2-enyl)- und Dialkyl-zink-Verbindungen [11] sowie sehr wahrscheinlich auch die gemischten Verbindungen VI–IX sind in Benzol monomer, während Organozinkhalogenide [12] und -alkoholate [13] höher assoziiert vorliegen. Aus der Tatsache, dass trotzdem die Taft-Beziehung gültig ist, kann daher geschlossen werden, dass die monomeren But-2-enylzink-X-Verbindungen die mit Styrol reagierenden Spezies sind. Bei den assoziierten Derivaten sollte folglich, ähnlich wie bei der Reaktion von Organolithium- [14] bzw. -aluminium-Verbindungen [15] mit Olefinen, ein Dissoziationsgleichgewicht vorgelagert sein. Bei der Addition von Zn-But-2-enyl-Bindungen an XIII wirken Lösungsmittel mit Elektronendonator-Eigenschaften auf die Regio-selektivität gleichsinnig wie +J-Substituenten, s. z.B. den Einfluss von THF auf das XVI/XVII-Verhältnis in Tab. 1.

TABELLE 1

REGIOSELEKTIVITÄT DER ADDITION VON 2-BUTENYLZINKVERBINDUNGEN AN STYROL IN BENZOL BZW. THF BEI 20°C^a SOWIE POLARE TAFT-KONSTANTEN DER SUBSTITUENTEN R^2 BZW. X

Zn-Verbindung R^1ZnR^2 bzw. R^1ZnX		Verhältnis XVI/XVII bzw. $M \rightarrow C_{prim}/M \rightarrow C_{sek}$ -Addition		Polare Taft-Konstante σ^* von R^2 bzw. X
R^2 bzw. X	Nr	in Benzol	in THF	
t-C ₄ H ₉	VII	1.1 ^a	—	−0.30 [8,9]
Cyclohexyl	IX	1.7	—	−0.15 [9]
n-C ₄ H ₉	VI	1.7	1.2	−0.13 [8,9]
CH ₂ CH=CHCH ₃	I	2.0	—	0.13 [8,9]
Ph	VIII	4.3	—	0.60 [8,9]
OCH ₃	XI	23	—	1.81 [20]
OPh	XII	66	—	2.43 [10]
Cl	X	43	12	2.94 [8,10]

^a Reaktion von VII: 10°C.

TABELLE 2
 BEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN DER REAKTIONEN DER BUT-2-ENYLZINKVERBINDUNGEN VI—XII MIT STYROL (XIII), REAKTIONSTEMPERATUR:
 20°C

Zn-Verbindung Nr (mmol)	Styrol (mmol)	Lösungsmittel Art ^a (g)	Zeit (h)	Umsatz Styrol (%)	Kohlenwasserstoffe			
					Ausb. ^b (mmol(%))	Zusammensetzung (mol-%)		
					XVIa	XVIb	XVII	
I (22.4)	43.6	B(20)	91	58	20.5(80)	46.9	15.6	37.5
VI (73.8)	86.5	B(20)	100	50	22.6(63)	47.7	15.9	36.4
VI (19.2)	20.0	T(20)	300	10	1.5(80)	43.0	11.0	46.0
VII (138.6)	138.8	B(32)	105 ^c	34	9.4(20) ^d	39.1	12.4	48.5
VIII (82.9)	84.6	B(14)	72	73	48.7(75)	64.6	16.6	18.9
IX (107.0)	121.0	B(30)	80	61	55.9(71)	47.1	15.4	37.6
X (106.9)	104.0	B(60)	102	66	67.5(97)	81.0	16.7	2.3
X (103.0)	130.0	T(28)	96	20	19.5(95)	77.1	15.1	7.8
XI (57.0)	57.7	B(20)	117	36	14.3(68)	74.7	21.1	4.2
XII (57.0)	48.3	B(30)	100	31	13.5(90)	78.4	20.1	1.5

^a B: Benzol; T: Tetrahydrofuran. ^b Bezogen auf umgesetztes Styrol. ^c Reaktionstemperatur: 0°C. ^d Die Reaktion überlagert sich mit einer Addition der Zn-t-C₄H₉-Bindung an XIII.

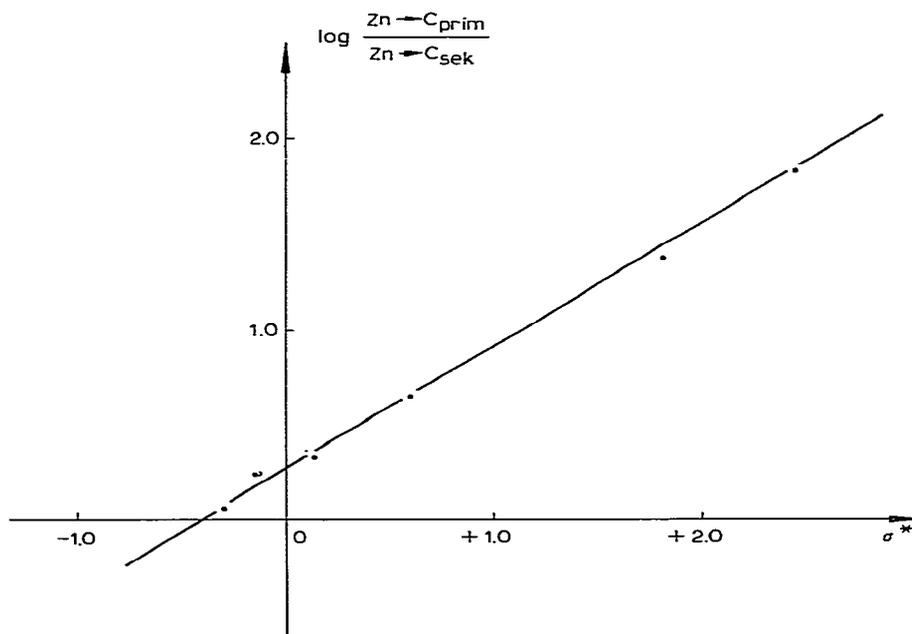


Fig. 1. Korrelation des $\log(XVI/XVII)$ mit den polaren Taft-Konstanten σ^* der Substituenten X bei der Addition von But-2-enylzink-X an XIII in Benzol bei 20°C.

Die Abweichungen der Ergebnisse mit Verbindung X von der linearen Taft-Beziehung sind wahrscheinlich auf Restmengen ($\sim 10\%$) komplexgebundenen Ethers, die von der Darstellung herrühren, zurückzuführen. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird in THF im Vergleich zu Benzol stark erniedrigt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen mit zinkorganischen Verbindungen wurden unter Argon ausgeführt. Folgende Diorganozinkverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: I [3], II [16], III [1], IV [17] und V [18].

Gemischte Diorganozinkverbindungen. I wurde bei 20°C unter Rühren mit äquimolaren Mengen II zu VI, mit III zu VII, mit IV zu VIII und mit V zu IX umgesetzt. Das thermisch sehr empfindliche VII wurde bis zur späteren Verwendung bei -40°C aufbewahrt.

But-2-enyl-butylzink (VI) aus X und n-Butyllithium: Zu 31.5 g (178 mmol) X in 100 ml Ether liess man bei -20°C 11.4 g (178 mmol) Butyllithium in 200 ml kaltem Ether sehr rasch zutropfen. Nach Abfiltrieren des LiCl wurde der Ether bei 0°C und zuletzt 1 Torr abdestilliert. Anschliessend destillierte man den Rückstand bei 27–30°C/0.001 Torr; Ausbeute: 22.5 g (123 mmol; 70%) VI. Gef.: Zn, 36.1. $C_8H_{16}Zn$ (177.6) ber.: Zn, 36.8%.

But-2-enylzinkchlorid (X) aus I mit $ZnCl_2$. Zu 30 g (175 mmol) wasserfreiem $ZnCl_2$ in 100 ml Ether liess man bei 20°C 24 g (175 mmol) I in 50 ml Ether langsam zutropfen. Nach Abdestillieren des Ethers bei 20°C und zuletzt 1 Torr blieben 53.9 g (346 mmol; 99%) X als fester, farbloser Rückstand, Gef.: Cl, 22.5,

C_4H_7ZnCl (155.9) ber.: Cl, 22.7%. Das so hergestellte Produkt enthielt noch ca. 10 Mol-Proz. komplexgebundenen Ethers (1H -NMR).

But-2-enylzinkmethanolat (XI). Zu einer Lösung von 21.1 g (69 mmol) I in 50 ml Ether liess man bei $-78^\circ C$ eine Lösung von 2.2 g (69 mmol) Methanol in 50 ml Ether zutropfen. Nach Erwärmen bis auf $20^\circ C$ während 6 h wurden der Ether abdestilliert und der Rückstand bei $20^\circ C/0.0001$ Torr 12 h getrocknet; Ausbeute: 10.1 g (67 mmol; 97%) XI. Gef.: Zn, 42.9. $C_5H_{10}OZn$ (151.5) ber.: Zn, 43.15%.

But-2-enylzinkphenolat (XII). Wie bei der Darstellung von XI beschrieben, wurden aus 11.0 g (63 mmol) I und 6.0 g (64 mmol) Phenol 12.4 g (58 mmol; 92%) XII erhalten. Gef.: Zn, 30.5. $C_{10}H_{12}OZn$ (213.6) ber.: 30.6%.

Addition der But-2-enylzinkverbindungen VI–XII an Styrol (XIII). VI–XII, XIII und Lösungsmittel wurden die in Tab. 2 angegebenen Zeiten bei $20^\circ C$ gehalten. Anschliessend destillierte man Lösungsmittel und nicht umgesetztes XIII bei $20^\circ C$ und zuletzt 1 Torr ab. Der Gehalt an XIII im Destillat wurde gaschromatographisch (GC1) bestimmt. Zur Bestimmung der an Zink gebundenen Kohlenwasserstoffreste wurde der Rückstand bei 0 bis $20^\circ C$ vorsichtig und unter Kühlung mit 20 proz. luftfreier HCl tropfenweise versetzt. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten etherischen Phasen wurden über CaH_2 getrocknet und anschliessend fraktionierend destilliert. Die Analyse der Kohlenwasserstoffgemische, bestehend aus XVIa, XVIb und XVII, erfolgte gaschromatographisch (GC2). I_{SF96}^{120} : XVIa: 1152.5, XVIb: 1160.5, XVII: 1198.3. Die Isolierung und Charakterisierung von XVIa, XVIb und XVII ist in Lit. 19 beschrieben.

Gaschromatographische Bedingungen: GC1: 45 m 0V 101 (Glas, $\phi \sim 0.25$ mm); 70 – $230^\circ C$ (Temp.-Programm: $4^\circ/\text{min}$); 1.5 atm H_2 ; FID. GC2: 78 m 0V 101 (Glas, $\phi \sim 0.25$ mm); 60 – $200^\circ C$ (Temp.-Programm: $4^\circ/\text{min}$); 2.15 at H_2 ; FID.

Literatur

- 1 H. Lehmkuhl und O. Olbrysch, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1162.
- 2 H. Lehmkuhl und H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 1.
- 3 H. Lehmkuhl, I. Döring und H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, 221 (1981) 123.
- 4 (a) H. Nützel in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/2a, S. 655 ff, Thieme Verlag Stuttgart 1973; (b) J.P. Oliver, *Adv. Organometal. Chem.*, 8 (1970) 173.
- 5 H. Lehmkuhl, I. Döring und R. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 6 H. Nehl, P. Potzinger, H. Damen, W. Joppek und W. Scheidt, unveröffentlichte Arbeiten.
- 7 *Lit.* 4a, S. 570.
- 8 R.W. Taft, *Steric Effects in Organic Chemistry*, ed. by M.S. Newman, Wiley & Sons, New York, 1956.
- 9 J.E. Huheey, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2365.
- 10 M. Charton, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1222.
- 11 *Lit.* 4a, S. 560.
- 12 *Lit.* 4a, S. 569.
- 13 *Lit.* 4a, S. 693.
- 14 M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, S. 129 ff, Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, 1973.
- 15 K. Ziegler und H. Hoberg, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2938.
- 16 *Lit.* 4a, S. 594.
- 17 *Lit.* 4a, S. 597.
- 18 *Lit.* 4a, S. 605.
- 19 H. Lehmkuhl, D. Reinehr, D. Henneberg, G. Schomburg und G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* (1975) 119, 139, 140.
- 20 G.B. Barlin und D.D. Perrin, *Quart. Rev.*, 20 (1966) 75.