

GEMISCHTE ORGANOZINKVERBINDUNGEN DURCH AUSTAUSCHREAKTIONEN VON DIORGANOZINKVERBINDUNGEN

HANS NEHL* und WALTER R. SCHEIDT

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 27. November 1984)

Summary

The exchange of organyl groups between various diorganozinc compounds, R^1_2Zn ($R^1 = CHMe_2$ (1), $CH_2(CH_2)_2Me$ (2), $CH_2C(Me)=CH_2$ (3), $CH_2CH=CHMe$ (4)) and R^2_2Zn ($R^2 = Et$ (5), $CH(Me)Et$ (6), $CH_2(CH_2)_3Me$ (7), CMe_3 (8), Menthyl (9), Ph (10), Cyclohexyl (11)), has been followed by mass spectroscopy: molecular ions for the mixed compounds R^1R^2Zn were observed. The exchange equilibrium constants for 1-5 and 7-11 in toluene were shown calorimetrically to lie between 10^8 and 0.2. In contrast, the rates of exchange are comparable.

Zusammenfassung

Der Austausch von Organylresten zwischen verschiedenen Diorganozink-Verbindungen R^1_2Zn ($R^1 = CHMe_2$ (1), $CH_2(CH_2)_2Me$ (2), $CH_2C(Me)=CH_2$ (3), $CH_2CH=CHMe$ (4)) und R^2_2Zn ($R^2 = Et$ (5), $CH(Me)Et$ (6), $CH_2(CH_2)_3Me$ (7), CMe_3 (8), Menthyl (9), Ph (10), Cyclohexyl (11)), wird massenspektroskopisch durch Auftreten der Molekülionen der gemischten Verbindungen R^1R^2Zn nachgewiesen. Die Konstanten der Austauschgleichgewichte von 1-5 und 7-11 in Toluol wurden kalorimetrisch zu 10^8 bis 0.2 bestimmt; die Austauschgeschwindigkeiten sind dagegen vergleichbar schnell.

Ein Austausch metallgebundener Organylgruppen, wie er für einige metallorganische Verbindungen beschrieben ist [1-5], wurde bei Organozink-Verbindungen bisher sicher nur bei Mischungen von Diorganozink-Verbindungen mit Zinkdihalogeniden, mit Zinkdialkoholaten bzw. Organozinkhalogeniden nachgewiesen [6b], [7]. Bei den in Benzol, Heptan oder Dioxan monomeren [6a] Diorganozink-Verbindungen Me_2Zn , 5 und 8 waren solche Austauschreaktionen 1H -NMR-spektroskopisch nicht beobachtbar [6b]. Bestimmte ^{13}C -NMR-Befunde beim Me_2Zn [8] und nicht näher beschriebene Ergebnisse bei Mischungen von Me_2Zn und $(CH_2=CH)_2Zn$ [5] werden durch das Vorliegen von Austauschgleichgewichten erklärt. Andere Autoren [9-11] beschreiben die Darstellung gemischter Diorganozink-Verbindun-

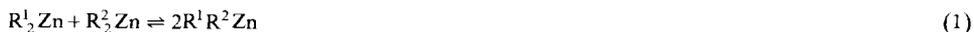
gen, deren Eigenschaften sich von denen äquimolarer Mischungen von R^1_2Zn und R^2_2Zn unterscheiden sollen.

Wir hatten beobachtet, dass die Regioselektivität der Addition von Bis(2-butenyl)zink (**4**) an Styrol [12] durch die Anwesenheit von Diorganozink-Verbindungen beeinflusst wird, die unter den Reaktionsbedingungen selbst nicht reagieren. Wir führten dies auf die Bildung gemischter 2-Butenyl-organylzink-Verbindungen zurück und waren daher am Nachweis von Austauschreaktionen organischer Reste am Zink interessiert.

Nachweis gemischter Diorganozink-Verbindungen durch Austausch von Organylgruppen

Um den Austausch von Organogruppen zwischen den Diorganozink-Verbindungen R^1_2Zn und R^2_2Zn und die Bildung gemischter Verbindungen R^1R^2Zn nach Schema 1 zu überprüfen, wurden die Massenspektren der reinen Verbindungen **1–10** mit denen äquimolarer Mischungen verglichen [13,14]. In allen Fällen traten in den Mischungsspektren neben den Molekülmassen der Ausgangsverbindungen auch diejenigen der gemischten Verbindungen R^1R^2Zn auf (s. Tab. 1). So zeigt das Massenspektrum des Gemisches von **2** und **7** die in den Spektren der Ausgangsverbindungen nicht vorhandene Masse 192 des Molekülions der gemischten Verbindung **14** (s. Fig. 1).

SCHEMA 1



R^1	R^2	R^1_2Zn	R^2_2Zn	R^1R^2Zn
CHMe ₂	Et	1	5	12
CHMe ₂	CH(Me)(Et)	1	6	13
CH ₂ (CH ₂) ₂ Me	CH ₂ (CH ₂) ₃ Me	2	7	14
CH ₂ C(Me)=CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ Me	3	2	15
CH ₂ C(Me)=CH ₂	CMe ₃	3	8	16
CH ₂ C(Me)=CH ₂	Menthyl ^a	3	9	17
CH ₂ C(Me)=CH ₂	Ph	3	10	18
CH ₂ CH=CHMe	CH ₂ (CH ₂) ₂ Me	4	2	19
CH ₂ CH=CHMe	CMe ₃	4	8	20
CH ₂ CH=CHMe	Cyclohexyl	4	11	21
CH ₂ CH=CHMe	Menthyl ^a	4	9	22
CH ₂ CH=CHMe	CH ₂ C(Me)=CH ₂	4	3	23
CH ₂ CH=CHMe	Ph	4	10	24

^a 2-Isopropyl-3-methylcyclohex-1-yl.

In zwei Fällen wurden die 1:1-Mischungen von zwei Diorganozink-Verbindungen im Massenspektrometer vollständig verdampft und unter Berücksichtigung unterschiedlicher Empfindlichkeiten die Gleichgewichtslagen der Reaktion 1 bestimmt [15]. Für Mischungen von **2** und **7** bzw. Diethylzink (**5**) und **1** errechnen sich Gleichgewichtskonstanten von 2 bzw. 3 (s. Fig. 2).

Bei günstiger Lage von Gleichgewicht und NMR-chemischer Verschiebung lassen sich die durch Austausch entstehenden gemischten Diorganozink-Verbindungen auch ¹³C-NMR-spektroskopisch nachweisen. 1:1-Mischungen von **1** und **6** zeigen

bei -30°C in $\text{THF-}d_8$ ausser deren Resonanzsignalen auch diejenigen von **13** (ca. 30 mol%). Durch Nachbarschaft mit dem chiralen C(1) am 2-Butylrest werden die CH_3 -Gruppen an Isopropylrest in **13** diastereotop aufgespalten [17].

Mittels Differentialkalorimetrie wurden die Mischungsenthalpien von Zinkverbindungen **1–4** mit den Diorganozink-Verbindungen **5, 7–11** bestimmt. Unter Berücksichtigung der Verdünnungsenthalpien, die bei **2–4** und **7–10** mit $4.2 \pm 0.8 \text{ kJ}$

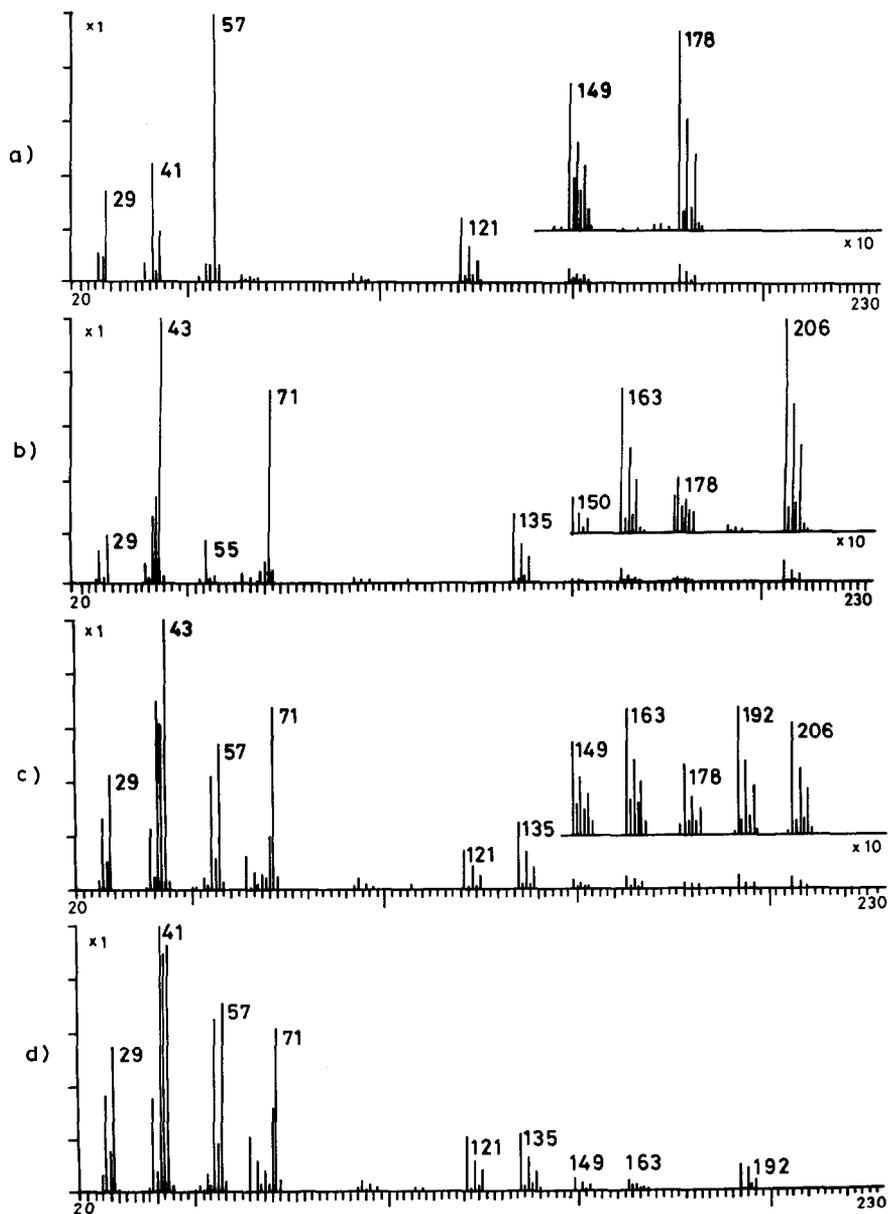


Fig. 1. Massenspektren von: (a) Di-n-butylzink (**2**). (b) Di-n-pentylzink (**7**). (c) Mischung aus **2** und **7**. (d) n-Butyl-n-pentylzink (**14**) (berechnet aus a, b und c).

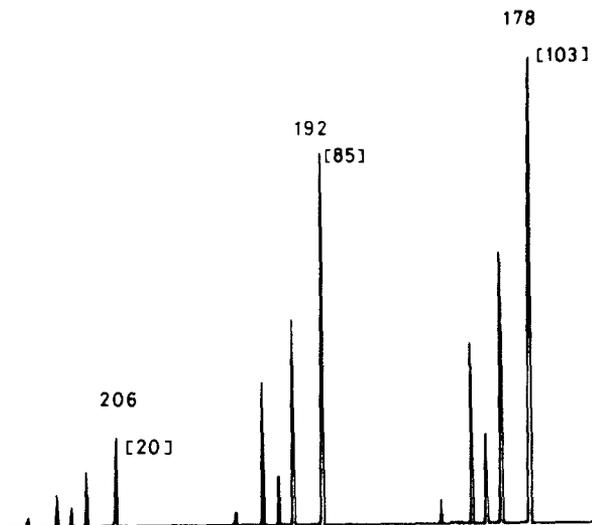


Fig. 2. Massenspektrum einer total verdampften äquimolaren Mischung von Di-n-butylzink (Masse 178) (6) und Di-n-pentylzink (Masse 206) (7) [15].

mol^{-1} annähernd konstant waren, wurden die Reaktionsenthalpien der Reaktion 1 und daraus die Gleichgewichtskonstanten K berechnet. K variiert je nach Art der Diorganozink-Verbindung von 10^8 bis 0.2 (s. Tab. 2).

Obwohl in der Mischung von **4** und **10** das Gleichgewicht ganz weitgehend auf der Seite der gemischten Diorganozink-Verbindung **24** liegt (> 99 mol%), erhält man beim Erwärmen i. Vak. (10^{-3} Torr) des aus 2-Butenylzinkchlorid und Phenyllithium dargestellten **24** zunächst bei $35\text{--}40^\circ\text{C}$ **4** als Destillat und anschliessend bei ca. 70°C **10** als Sublimat.

Bei $\text{R}^1 = 2\text{-Alkenyl}$ sind die gemischten Verbindungen $\text{R}^1\text{R}^2\text{Zn}$ (**16**, **18–21**, **23**, **24**) die thermodynamisch bevorzugten; Ausnahmen bilden lediglich **17** und **22** mit $\text{R}^2 = \text{Menthyl}$. Hier ebenso wie bei den Verbindungen mit R^1 und $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$ (**12** und **14**) liegen die Austauschgleichgewichte auf der Seite der reinen Verbindungen **1** und **5** bzw. **2** und **7**.

TABELLE 1

MASSENSPEKTROMETRISCHER NACHWEIS GEMISCHTER DIORGANOZINKVERBINDUNGEN $\text{R}^1\text{R}^2\text{Zn}$ IN MISCHUNGEN VON R^1_2Zn UND R^2_2Zn

Nr.	M^+	m/e (in Klammern: rel. Intensitäten) ^a	
		$(M - \text{R}^1)^+$	$(M - \text{R}^2)^+$
12	136	93	107
13	164 (5)	121 (12)	107 (6)
14	192 (6)	135 (8)	121 (6)
15	176 (7)	121 (4)	119 (3)
16	176 (8)	121 (5)	119 (1)
18	196 (8)	141 (22)	119 (1)
22	258 (2)	203 (2)	119 (2)

^a 70 eV, Verdampfungstemp.: -20 bis 40°C .

TABELLE 2

DIFFERENTIALKALORIMETRISCH BESTIMMTE MISCHUNGSWÄRMEN VON DIORGANO-ZINKVERBINDUNGEN, BERECHNETE GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN K UND GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 FÜR DIE REAKTION 1 BEI 25°C IN TOLUOL

R_2^1Zn	R_2^2Zn	$\Delta H_{exp.}$ (kJ mol ⁻¹)	$K^a = \frac{k^1}{k^2}$	$k_1 (\times 10^{-2})$ (s ⁻¹)	$R^1ZnR^2^b$ (mol%)
4	10	-48.1	$5.1 \cdot 10^8$	0.7	99 (24)
4	2	-46.5	$2.5 \cdot 10^8$	0.6	99 (19)
4	3	-34.7	$2.3 \cdot 10^6$	2	99 (23)
4	8	-32.7	$9.7 \cdot 10^5$	2	99 (20)
3	8	-25.5	$5.5 \cdot 10^4$	n. best.	98 (16)
3	10	-20.9	$8.6 \cdot 10^3$	n. best.	97 (18)
4	11	-16.3	$1.3 \cdot 10^3$	3	96 (21)
3	9	-6.3	2.3	2	43 (17)
4	9	-2.9	0.6	2	28 (22)
1	5	-1.7	0.4	n. best.	23 (12)
2	7	-0.4	0.2	1	19 (24)

^a $\Delta H_{Reaktion} = \Delta H_{exp} - 0.5[\Delta H_{R_2^1Zn}^V - \Delta H_{R_2^2Zn}^V]$; $\Delta H_{R_2^1Zn}^V = -1 \text{ Kcal} \hat{=} -4.1855 \text{ kJ}$. $-RT \ln K = \Delta H_{Reaktion} - T\Delta S$; $T\Delta S$ wird vernachlässigt [18]. ^b Aus K berechnete Gleichgewichtskonzentration.

Im Gegensatz zu den Gleichgewichtskonstanten sind die Geschwindigkeitskonstanten der Austauschreaktionen etwa gleich gross. Dies deutet auf gemeinsame Zwischenstufen für alle Reaktionen hin, etwa die Bildung von Dimeren.



Solche Dimere sind bei aluminiumorganischen Verbindungen nachgewiesen worden [19]. Aus Gl. 2 folgt auch eine gewisse Selbstassoziation der Diorganozink-Verbindungen, die aber zu schwach ist, um sie durch Molgewichtsbestimmungen nachzuweisen. Unsere Untersuchungen machen einen Austausch über Assoziate wahrscheinlich. Dagegen muss bei 2-Alkenylzink-Verbindungen ein anderer Austauschmechanismus diskutiert werden [20].

Experimenteller Teil

Die Diorganozink-Verbindungen wurden nach folgenden Vorschriften dargestellt: **2**: Lit. [6a], S. 594; **3**, **4**: Lit. [21a]; **5**: Lit. [6a], S. 613; **8**: Lit. [21b]; **11**: Lit. [6a], S. 597; **1**, **6**, **7**, **9**, **10**: wie **2** und **11** aus wasserfreiem Zinkchlorid und Organomagnesiumchlorid. Die Darstellung der gemischten Zinkverbindungen ist in [12] beschrieben.

Die Massenspektren wurden unter fraktionierender Verdampfung mit einem Varian CH-5-Spektrometer aufgenommen. Zur Bestimmung der Gleichgewichte bei **12** und **14** wurden 6 mg der äquimolaren Mischungen von **1** und **5** bzw. **6** und **7** in ein 5-l-Gefäss bei 20°C/0.0001 Torr verdampft, dieser Dampf wurde dann in die Ionenquelle eines MAT-311a-Massenspektrometers geleitet [15].

Umsetzung von 2-Butenylzinkchlorid mit Phenyllithium. 19.6 g (223 mmol) PhLi

in 100 ml Ether werden bei -10°C zu 35 g (223 mmol) 2-Butenylzinkchlorid in 100 ml Ether gegeben. Lithiumchlorid fällt sofort aus und wird abfiltriert. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat bei 20°C und 0.1 Torr abgezogen. Aus dem Rückstand destillieren bei 37 bis $40^{\circ}\text{C}/0.0001$ Torr 14.5 g einer farblosen Flüssigkeit, und bei $70^{\circ}\text{C}/0.0001$ Torr sublimiert eine farblose, kristalline Verbindung. Nach $^1\text{H-NMR}$ handelt es sich bei der ersten Fraktion um Bis-2-butenylzink (**4**), verunreinigt mit 5 mol-% **10**, bei der zweiten Fraktion um reines Diphenylzink (**10**) (vgl. Lit. 6a, S. 605).

4: Gef.: Zn, 34.6. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Zn}$ (175.58) ber.: Zn, 37.24%.

10: Gef.: Zn, 29.5. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Zn}$ (219.59) ber.: Zn, 29.77%.

Man isoliert 13.5 g (77.4 mmol; 69%) **4** und 9.5 g (43.2 mmol; 39%) **10**.

Kalorimetrische Messungen

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einem Differential-Wärmeflusskalorimeter Setaram BT 215 bei $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Diorganozinkverbindungen wurden in Toluol gelöst (0.15 M Lösungen). In jede Kammer einer V4A-Doppelkammermischzelle mit Ventilboden wurden 3 ml einer Lösung gefüllt. Die Lösungen wurden durch Heben des Bodens miteinander vermischt. Die Fläche unter der vom Schreiber aufgezeichneten Wärmeflusskurve wurde mit einem elektronischen Integrator bestimmt und in die der Fläche proportionale Wärmemenge umgerechnet. Der dazu notwendige Proportionalitätsfaktor wurde durch elektrische Kalibrierung (Joule-Effekt) unter reaktionsgleichen Bedingungen mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ bestimmt. Diese Kalibrierung wurde durch die temperaturprogrammierte Bestimmung der Schmelzwärmen von Eis (T_m 273.15 K, ΔH_f 6.0007 kJ mol $^{-1}$) und Biphenyl (T_m 341.55 K, ΔH_f 18.57 kJ mol $^{-1}$) überprüft. Die gefundenen Werte stimmten innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 3\%$ mit den bekannten überein. Die Reaktions- und Verdünnungsenthalpien wurden aus je 5 Einzelmessungen durch Mittelwertbildung bestimmt. Deshalb muss man einen Fehler für ΔH von 7–9% annehmen.

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 lässt sich aus einer Wärmeflusskurve bestimmen, wenn man eine Kinetik erster Ordnung annimmt. Für ein Wärmeflusskalorimeter gilt dann:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \quad (3)$$

a = Anfangskonzentration (mol l $^{-1}$)

x = Konzentration zum Zeitpunkt t (mol l $^{-1}$)

Die Integration liefert:

$$x_t = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Nach Einsetzen der thermischen Reaktionsgrößen [19] erhält man

$$Q_{(t)} = Q_{\infty}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Gl. 5 beschreibt den zeitlichen Verlauf der Reaktionswärme $Q_{(t)}$ einer Reaktion erster Ordnung, wobei Q_{∞} die Reaktionswärme bei vollständigem Umsatz bedeutet. Die Differentiation von Gl. 5 liefert:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 Q_{\infty} e^{-k_1 t} \quad (6)$$

$\frac{dQ}{dt}$ beschreibt hier die thermische Reaktionsleistung.

Zur Auswertung der Messung muss man nicht nur die Energieänderungen berücksichtigen, die eine chemische Reaktion begleiten (Gl. 6), sondern auch die thermische Trägheit des Kalorimetersystems beachten. Diese wird durch Gl. 7 beschrieben [22,23]:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{d\theta}{dt} + \theta \quad (7)$$

wobei ω die Kalorimeterkonstante und θ die Form des Kalorimetersignals bedeuten. Aus Gl. 6 und 7 erhält man Gl. 8:

$$\frac{1}{\omega} \cdot \frac{d\theta}{dt} + \theta = k_1 Q_\infty e^{-k_1 t} \quad (8)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt

$$\theta = Q_\infty \frac{\omega k_1}{\omega - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-\omega t}) \quad (9)$$

Damit hat man die explizite Form des Kalorimetersignals einer Reaktion erster Ordnung mit einer Trägheitskorrektur erster Ordnung erhalten.

Die Zeit des Maximums der Thermofunktion (Gl. 9), t_m , findet man durch Bildung der ersten Ableitung von Gl. 9 zu

$$t_m = \frac{1}{k_1 - \omega} \cdot \ln \frac{k_1}{\omega} \quad (10)$$

Aus Gl. 10 kann man die Geschwindigkeitskonstante k_1 ermitteln, wenn man t_m der experimentellen Kurve entnimmt und ω aus Abklingkurven bestimmt (vergl. auch [24]).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Lehmkuhl, MPI für Kohlenforschung, für die Diskussion dieser Arbeit.

Literatur

- 1 K. Ziegler, W.-R. Kroll, W. Larbig und O.-W. Studel, Liebigs Ann. Chem., 629 (1960) 53 und 75.
- 2 (a) E.G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem., 629 (1960) 104, 116; (b) E.G. Hoffmann, Trans. Faraday Soc., 58 (1962) 642; (c) E.G. Hoffmann, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 1467.
- 3 C.R. McCoy und A.L. Allred, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 912.
- 4 R.E. Dessy, F. Kaplan, G.R. Coe und R.M. Salinger, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 1191.
- 5 J.P. Oliver, Adv. Organomet. Chem., 8 (1970) 167.
- 6 (a) K. Nützel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band XIII/2a, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1973 S.560; (b) J. Boersma und J.G. Noltes, Organozinc Coordination Chemistry, Intern. Lead Zinc Research Organisation 1968, s. 31–41. Dort weitere Lit.
- 7 J. Boersma und J.G. Noltes, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 551.
- 8 F.J. Weigert, M. Winokur und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1566.
- 9 E. Krause und W. Fromm, Ber., 59 (1926) 931.
- 10 M.H. Abraham und J.A. Hill, J. Organomet. Chem., 7 (1967) 23.
- 11 N.I. Sheverdina, I.E. Paleeva und K.A. Kocheshkov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1967) 587; Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 1471.
- 12 H. Lehmkuhl und H. Nehl, J. Organomet. Chem., 221 (1981) 131.
- 13 MS-Datensammlung, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

- 14 B. Adler, A. Lachowitz, K.H. Thiele, Z. Anorg. Chem., 423 (1976) 27. Die Autoren können keine Molpeaks der monomeren Zinkverbindungen nachweisen.
- 15 Wir danken Herrn Dr. P. Potzinger, MPI für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr, und seinen Mitarbeitern für die Durchführung dieser Untersuchungen.
- 16 Aus Fig. 2 lässt sich die Gleichgewichtslage der Reaktion von **2** mit **7** nach Gl. 1 ermitteln [15]: Unter Vernachlässigung etwaiger Wandreaktionen ist die Empfindlichkeit S_M des Massenspektrometers für ein Molekülion der Masse M der Signalintensität I_M proportional:

$$S_{206} \equiv 1 \quad S_{178} = \frac{103}{20} = 5 \quad S_{192} \equiv 3 \quad (\text{Mittelwert}) \quad \text{damit: } K = \frac{\left(\frac{85}{3}\right)^2}{20 \cdot \frac{103}{5}} \approx 2$$

2: $M = 178$; **7:** $M = 206$; **14:** $M = 192$.

- 17 R. Mynott, I. Döring, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, unveröffentlicht.
- 18 Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik lässt sich zeigen [15], dass die Entropieänderung einer mit Gl. 1 beschriebenen Austauschreaktion wegen des Symmetriezahlterms positiv, aber sehr klein und deshalb zu vernachlässigen sein sollte.
- 19 H. Lehmkuhl, K. Ziegler, in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/4, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1970, S. 13 ff.
- 20 E.G. Hoffmann, H. Nehl, H. Lehmkuhl, K. Seevogel und W. Stempfle, Chem. Ber., 117 (1984) 1364.
- 21 (a) H. Lehmkuhl, I. Döring, R. McLane und H. Nehl, J. Organomet. Chem., 221 (1981) 1; (b) H. Lehmkuhl und O. Olbrysch, Liebigs Ann. Chem., (1975) 1162.
- 22 F. Becker, Chem. Ing. Technik 40 (1968) 933.
- 23 E. Calvet in H.A. Skinner (Hrsg.) Exp. Thermochem., 2, Interscience Publishers John Wiley and Sons, New York, London, 1962, S. 385.
- 24 E. Koch, Chem. Ing. Technik, 37 (1965) 1004.