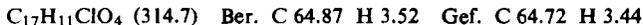
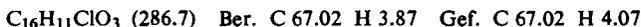


Aus der Mutterlauge lassen sich 1.2 g unverändertes Keton isolieren.

7-Acetoxy-4'-chlor-isoflavon: Wie üblich aus 0.5 g *IId*, 5 ccm Acetanhydrid und 0.5 g Natriumacetat durch 2stdg. Erwärmen: 0.3 g Täfelchen, Schmp. 202° (aus Alkohol).



7-Methoxy-4'-chlor-isoflavon: Die Lösung von 0.5 g *IId* in 15 ccm Aceton wird mit 0.5 ccm *Dimethylsulfat* und 1 g K_2CO_3 unter stetem Rühren 3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Danach wird der größte Teil des Acetons abdestilliert und der Rückstand mit 20 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und unter Zusatz von Tierkohle aus 120 ccm Alkohol umkristallisiert: Farblose, schmale Prismen. Ausb. 0.35 g, Schmp. 218°.



REINHARD NAST und ROBERT MÜLLER

Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen, XIII¹⁾

Über einen Äthinylokomplex des Zinks

Aus der II. Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie
des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 5. August 1958)

Durch die Umsetzung



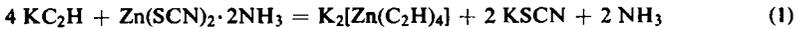
in flüssigem Ammoniak unter Feuchtigkeitsausschluß wird das in Ammoniak schwerlösliche, farblose Kalium-tetraäthinylozinkat(II) rein erhalten. Der Komplex zeigt den für eine Zink(II)-Verbindung zu erwartenden Diamagnetismus und, gelöst in Ammoniak bei -34° , die Äquivalentleitfähigkeiten eines starken 3-ionigen Elektrolyten. Die Verbindung ist weder explosiv noch pyrophor und wird durch protonenaktive Lösungsmittel unter quantitativer Acetylenentwicklung zersetzt. — Das IR-Spektrum des Komplexes wird diskutiert.

Hinsichtlich der Fähigkeit zur Ausbildung metallorganischer Verbindungen nimmt das Zink, wie alle Metalle der 2. Nebengruppe des Periodensystems, eine Sonderstellung ein. Es ist einerseits in den klassischen Verbindungen des Typs RZnX und R_2Zn ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl , $\text{X} = \text{Halogen}$) zur Bildung metallorganischer σ -Bindungen befähigt, andererseits sind, wie von den echten Übergangsmetallen, Cyano-komplexe $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2\ominus}$ und Isonitrilkomplexe²⁾ bekannt, in denen wahrscheinlich auch mesomere Doppelbindungsanteile $\text{Zn}=\text{C}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ mit σ - und $d_\pi \rightarrow p_\pi$ -Bindungen eine Rolle spielen. Die verhältnismäßig große Stabilität des Tetracyanozinkat-Anions ließ auch die Existenz entsprechender Tetraalkinylokomplexe vermuten, deren Darstellung durch doppelte Umsetzung in der üblichen Weise versucht wurde.

¹⁾ XII. Mitteil.: R. NAST und H. KASPERL, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 227 [1958].

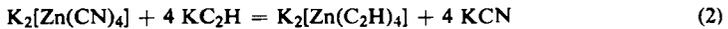
²⁾ L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. **77**, 241 [1947].

Beim Versetzen einer Lösung von Kaliumhydrogenacetylid in flüss. Ammoniak mit einer Lösung von Diammin-zink(II)-rhodanid im Mol.-Verhältnis 4:1 fällt gemäß der Gleichung

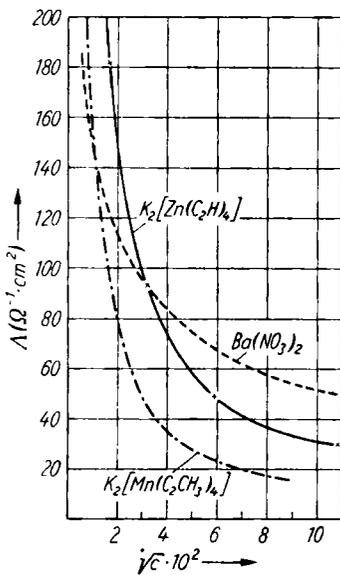


nach Abkühlung auf -78° ein weißer Niederschlag, der sich nach Filtration und Trocknen als reines, ammoniakfreies *Kalium-tetraäthinylozinkat(II)* erweist. Analoge Umsetzungen mit den Kalium- oder Bariums Salzen des Propins und und Phenylacetylen führten *nicht* zur Fällung der entsprechenden Alkinylokomplexe, die in fl. Ammoniak offenbar leicht löslich sind.

Wie sich zeigte, ist die Darstellung des Äthinylokomplexes in flüss. Ammoniak auch aus dem Cyanokomplex des Zinks gemäß



möglich. Die Totalsubstitution von Cyanoliganden durch Alkinylgruppen wurde erstmals an dem *plan* gebauten $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion beobachtet¹⁾. Reaktion (2) des *tetraedrischen* $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anions zeigt, daß die Substitution *nicht* stereochemisch bedingt ist, sondern wohl nur von der Größe der Stabilitätskonstanten der Cyanokomplexe und der Größe der Löslichkeitsprodukte der gebildeten Alkinylokomplexe abhängt.

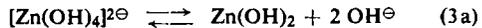


Abbild. 1. Äquivalentleitfähigkeiten von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$ in flüssigem Ammoniak bei -34°

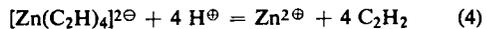
Der *diamagnetische* Äthinylokomplex ist weder stoßempfindlich noch beim Erhitzen explosiv. Er ist nicht selbstentzündlich, jedoch stark protolyseempfindlich. Von Wasser wird er quantitativ gemäß



hydrolysiert, wobei in verdünnten Lösungen das zunächst gebildete Tetrahydroxozinkat gemäß



zerfällt. Auch durch verdünnte Mineralsäuren erfolgt quantitative Protolyse nach der Gleichung



unter Bildung einer Zink(II)-Salzlösung. Reaktionen (3) und (4) ermöglichen eine bequeme gasanalytische Bestimmung des Acetylengehalts der Verbindung. Analog (3) und (4) reagieren auch protonenaktive organische Lösungsmittel wie Methanol und Äthanol unter Acetylenentwicklung.

Mit gasförmigem Brom reagiert die Verbindung bei $50-60^\circ$ unter Bildung von flüssigem Tribromäthylen, das an der Luft infolge der bekannten Umsetzung

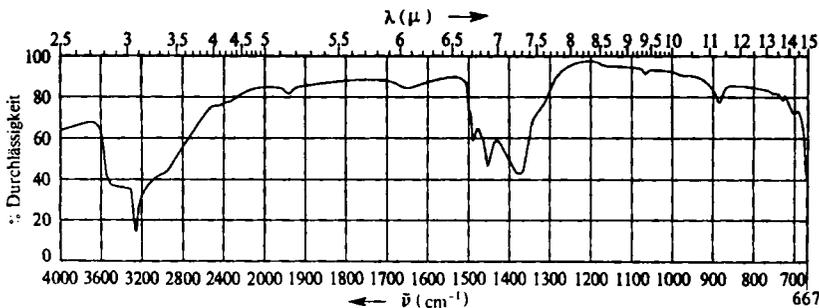


zu Pentabromäthan und Dibromessigsäure erstarrt.

Die Elektrolytnatur des $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$ wurde durch *Leitfähigkeitsmessungen* in flüss. Ammoniak bewiesen. Die gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten λ , in Abbild. 1

gegen \sqrt{c} (c in $\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$) aufgetragen, sind von der gleichen Größenordnung wie die des früher dargestellten Mangankomplexes³⁾ und des 3-ionigen Bariumnitrats⁴⁾.

Die Stabilität des $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$ erwies sich als groß genug, um das *Infrarotabsorptionsspektrum* der Verbindung aufnehmen zu können. Es zeigt die für eine endständige Methingruppe charakteristische $\equiv\text{CH}$ -Valenzschwingung, die in monosubstituierten Acetylenen zwischen 3290 und 3390 cm^{-1} gefunden wird, hier bei 3290 cm^{-1} im erwarteten Bereich. Außerdem ist auch eine starke Absorption zwischen 660 und 670 cm^{-1} zu beobachten, die der $\equiv\text{CH}$ -Deformationsschwingung zuzuordnen ist.



Abbild. 2. IR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$ im NaCl-Bereich

Von den übrigen noch sichtbaren Banden treten die bei 1490, 1450, 1065 und 880 cm^{-1} auch im IR-Spektrum von KOH auf, wie eine Vergleichsaufnahme zeigte. Sie sind auf die durch Luftfeuchtigkeit verursachte oberflächliche hydrolytische Bildung von KOH (Gl. 3 und 3a) zurückzuführen, die bei der verwendeten üblichen Meß- und Preßtechnik schwer vermeidbar ist.

Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung erscheint in monosubstituierten Acetylenen $\text{RC}\equiv\text{CH}^5)$ zwischen 2100 und 2140 cm^{-1} , bei den disubstituierten Typen $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ zwischen 2190 und 2260 cm^{-1} , kann jedoch mit zunehmend zentrischer Lage der Dreifachbindung durch Ausbildung eines „Pseudozentrums“, z. B. im $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$, inaktiviert werden⁶⁾. Im IR-Spektrum des Zinkkomplexes ist jedoch in diesem Bereich *keine* Absorption zu beobachten. Man kann dies als Hinweis dafür bewerten, daß im $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]^{2\ominus}$ *keine* elektrostatisch gebundenen Äthynyl-Ionen vorhanden sind, sondern ein tetraedrischer Durchdringungskomplex vorliegt, in dem aus Symmetriegründen die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung inaktiviert worden ist. Auch die normale Lage der $\equiv\text{CH}$ -Valenzschwingung spricht dafür, daß die „freien“ Elektronenpaare der dem zentralen Zinkatom benachbarten C-Atome kovalent beansprucht sind.

Für die Förderung dieser Arbeit sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen, zu großem Dank verpflichtet.

³⁾ R. NAST und H. GRIESSHAMMER, Chem. Ber. 90, 1315 [1957].

⁴⁾ In der II. und IX. Mitteil. dieser Publikationsreihe wurden versehentlich die molaren Leitfähigkeiten von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ statt dessen Äquivalentleitfähigkeiten zum Vergleich herangezogen.

⁵⁾ Für $\text{R} = \text{tert. Carbinolgruppe}$ kann die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung im IR inaktiv werden: R. FILLER, M. HARNIK und E. V. JENSEN, Chem. and Ind. 40, 1322 [1957].

⁶⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chem. Konstitution, S. 48; Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung und Eigenschaften von $K_2[Zn(C_2H)_4]$: Zu einer filtrierten Lösung von 1 g analysenreinem KC_2H (15.6 mMol) in etwa 65 ccm flüssigem NH_3 wird in einer geschlossenen Apparatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eine Lösung von 0.83 g reinem Diamminzink(II)-rhodanid⁷⁾ (3.8 mMol) gegeben. Das Gemisch beider Lösungen wird kurz aufgekocht, dann auf -78° gekühlt und bei dieser Temperatur längere Zeit, am besten über Nacht, stehen gelassen. Hierbei fallen farblose, gelegentlich schwach gelb gefärbte Kristalle aus, die bei -78° durch Filtration von der Mutterlauge getrennt werden. Die Fällung wird nun auf etwa -40° erwärmt, wobei das noch z. T. ausgefrorene Ammoniak schmilzt und nun durch Filtration vom Niederschlag abgetrennt werden kann. Ein Waschen der Fällung ist nicht erforderlich. Der Komplex hält auch bei Zimmertemperatur hartnäckig NH_3 fest, von dem er durch 1stdg. Erwärmen auf $60-70^\circ$ i. Hochvak. befreit werden kann. Das so erhaltene ammoniakfreie *Kaliumtetraäthinylo-zinkat(II)* wird nach diesem Verfahren farblos und kristallin erhalten. Ausb. 60–70 % d. Th..

$K_2[Zn(C_2H)_4]$ (243.7) Ber. K 32.09 Zn 26.83 C_2H 41.08 Gef. K 32.1 Zn 26.7 C_2H 40.6

Der Äthinylokomplex ist auch nach folgendem Verfahren analysenrein zugänglich: Zu einer filtrierten Lösung von 311.3 mg (1.26 mMol) $K_2[Zn(CN)_4]$ in 40 ccm flüssigem Ammoniak wird eine filtrierte Lösung von 350 mg (5.45 mMol) KC_2H in etwa 60 ccm flüssigem NH_3 gegeben. Schon beim Vermischen der Lösungen tritt eine geringe Ausfällung des Komplexes ein. Beim Abkühlen auf -78° und Stehenlassen über Nacht bei dieser Temperatur bilden sich reichliche Mengen des noch ammoniakhaltigen Komplexes, der wie oben beschrieben filtriert und durch Erwärmen auf $60-70^\circ$ i. Hochvak. von NH_3 befreit wird.

Der Komplex ist bei Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbar. Er ist unlöslich in absol. Benzol, Petroläther, CCl_4 und Dimethylformamid. Von Äther wird er langsam, von Äthanol oder wäßr. Agenzien sofort unter Gasentwicklung zersetzt. In Pyridin sowie Formamid ist die Verbindung jedoch löslich.

Zur *Bromierung des Zinkkomplexes* wurde über die pulverisierte Substanz bei etwa 50° trockener Stickstoff geleitet, der mit Bromdampf beladen war. Dabei bildete sich sehr rasch eine farblose, scharf riechende Flüssigkeit, die sich in den kälteren Teilen der Apparatur kondensierte (Tribromäthylen). In dem nach Beendigung des Versuchs hinterbliebenen weißen Rückstand konnte qualitativ K, Zn und Br nachgewiesen werden. Beim Lösen des Rückstandes in Wasser zersetzte sich dieser unter Abscheidung schwerlöslicher organischer Produkte. Das flüssige Tribromäthylen ging nach mehrtägigem Aufbewahren an feuchter Luft in ein festes Gemisch von Dibromessigsäure und Pentabromäthan über. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und die *Dibromessigsäure* durch Schütteln mit wäßr. $NaHCO_3$ -Lösung im Scheidetrichter abgetrennt. Nach Trocknen des äther. Auszuges mit $CaCl_2$ wurde der Äther verdunstet und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Das umkristallisierte Produkt wurde durch seinen Schmp. (56°) als *Pentabromäthan* identifiziert.

Analysenverfahren: Da der Komplex nur bei Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbar ist, muß die Probeentnahme zur Analyse im trockenen Stickstoffgegenstrom vorgenommen werden. Zur *Bestimmung von Kalium und Zink* wird die eingewogene Substanz nach Gl. (4) mit einem abgemessenen Überschuß von $n/10$ HCl zersetzt und die Summe beider Bestandteile durch Rücktitration mit $n/10$ NaOH gegen Methylrot oder Methylorange bestimmt. In der gleichen Lösung wird nach Zerstören des Indikators mit H_2O_2 und Verkochen des überschüssigen Peroxyds das Zink komplexometrisch mit Komplexon III gegen Eriochrom-

⁷⁾ H. GROSSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 58, 269 [1908].

schwarz T ermittelt. Die nach Gl. (4) mit überschüss. $n/10$ HCl erhaltene Lösung kann auch mit carbonatfreier $n/10$ NaOH stufenweise konduktometrisch titriert werden, wodurch man unmittelbar Kalium und Zink nebeneinander bestimmen kann. Zur gasanalytischen *Bestimmung des Acetylens* wird die eingewogene Substanz in einem geeigneten Gefäß durch Zugabe einer ausgekochten, schwach angesäuerten konz. NaCl-Lösung nach Gl. (3) zersetzt und das entbundene Acetylen mit einer Töppler-Pumpe quantitativ in eine mit Quecksilber gefüllte Bürette übergeführt. Nach Absorption des gemessenen Gases mit alkalischer $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung wird die Menge des Acetylens ermittelt.

Magnetische Messung: Diese wurde mit der frisch dargestellten analysenreinen Substanz i. Hochvak. nach der Zylindermethode vorgenommen. Es ergab sich ein temperaturunabhängiger Diamagnetismus entsprechend den Suszeptibilitätswerten

$$\chi_g(293^\circ\text{K}) = -0.70 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \chi_g(195^\circ\text{K}) = -0.66 \cdot 10^{-6}$$

Leitfähigkeitsmessungen: Diese wurden bei -34° in einer geschlossenen Apparatur unter Feuchtigkeitsausschluß in der früher beschriebenen Weise durchgeführt³⁾.

IR-Messungen: Für die IR-Aufnahme wurde eine analysenreine Probe des Komplexes verwendet, in der nach mehrstündigem Tempern i. Hochvak. bei 70° kein NH_3 mehr nachweisbar war. Unmittelbar anschließend wurde die Substanz als KBr-Preßling im Leitz-Gerät mit Kompensation im NaCl-Bereich aufgenommen. Die Aufnahme verdanken wir Herrn Dr. W. Lwowsky.