

REINHARD NAST, OTTO KÜNZEL und ROBERT MÜLLER

Alkinylverbindungen von Übergangsmetallen, XVII¹⁾

Acetylide von Zink

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie
der Universität Hamburg

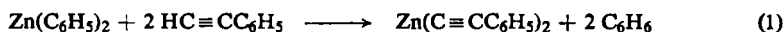
(Eingegangen am 17. März 1962)

Durch Umsetzen einer ätherischen Lösung von Zinkdiphenyl mit Phenylacetylen im Molverhältnis 1:2 wird Zink-bis(phenylacetylid) erhalten. Dieses ist in flüssigem Ammoniak bei -34° als Nichtelektrolyt leichtlöslich und kann hieraus durch Abkühlen auf -78° als farbloses, kristallines Diammoniakat $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ gefällt werden. — Die obige Reaktion im Molverhältnis 1:1 liefert Phenylzinkphenylacetylid $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$, das sowohl in Äther als auch in flüssigem Ammoniak zu Zinkdiphenyl und Zink-bis(phenylacetylid) dismutiert. — Durch Umsetzen einer Suspension von Zinkamid in flüssigem Ammoniak mit gasförmigem Acetylen kann ferner ein kristallines, farbloses Diammoniakat des Zinkdiäthynyls $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ erhalten werden, das in flüssigem Ammoniak als Nichtelektrolyt leichtlöslich ist. — Die IR-Spektren der neuen Zinkacetylide werden diskutiert.

Die seit langem bekannten Zinkdialkyle und Zinkdiaryle sind stark protolysenempfindlich und werden durch Säuren oder andere protonenaktive Lösungsmittel rasch unter Entbindung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe zersetzt. Unter Ausnutzung der merklichen Säurenatur des Phenylacetylens wurde nun, ausgehend vom Zinkdiphenyl, auf diesem Wege die Darstellung von Zinkphenylacetyliden versucht.

1. ZINK-BIS(PHENYLACETYLID)

Setzt man eine absolut ätherische Lösung von Zinkdiphenyl mit Phenylacetylen im Molverhältnis 1 : 2 um, so wird bei Raumtemperatur im Verlauf einiger Stunden das nach der Gleichung



gebildete farblose, kristalline Zink-bis(phenylacetylid) ausgefällt. Die nicht explosive Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer- oder praktisch unlöslich. Sie ist nicht pyrophor, jedoch stark protolysenempfindlich und wird von Luftfeuchtigkeit oder verdünnten Säuren quantitativ im Sinne der Gleichung



zersetzt. In flüss. NH_3 ist das Zink-bis(phenylacetylid) bei -34° leichtlöslich und fällt hieraus beim Abkühlen auf -78° als farbloses, kristallines Diammoniakat $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ aus. Durch 10–15stdg. Tempern bei 80° i. Hochvak. kann

¹⁾ XVI. Mittell.: R. NAST und W. D. HEINZ, Chem. Ber. 95, 1478 [1962].

es wieder zum ammoniakfreien Zink-bis(phenylacetylid) abgebaut werden. Durch *gasförmiges* NH_3 wird $\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ unter Amidbildung teilweise ammonolytisch zersetzt.

Für das Diammoniakat wäre auch eine autokomplexe, salzartige Formulierung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$ zu diskutieren. Leitfähigkeitsmessungen in flüss. NH_3 bei -35° bewiesen jedoch die Nichtelektrolytnatur der Verbindung.

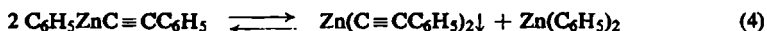
2. PHENYLZINKPHENYLACETYLID

Wie sich zeigte, verläuft die Protolyse (1) stufenweise. Die Umsetzung einer ätherischen Lösung von Zinkdiphenyl mit Phenylacetylen im Molverhältnis 1 : 1 verläuft gemäß der Gleichung



unter Bildung von Phenylzinkphenylacetylid, wobei das entstandene Benzol gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte. Das farblose, kristalline Phenylzinkphenylacetylid schmilzt bei $132.5-133.5^\circ$ unter allmählicher Zersetzung, während der Schmelzpunkt des reinen Zinkdiphenyls bei 107° liegt und Zinkphenylacetylid sich ohne zu schmelzen bei etwa 200° zersetzt. Das nach (3) erhaltene Produkt fällt zunächst in Form eines farblosen Ätherats an, das erst nach 3 stdg. Erhitzen i. Hochvak. auf 50° zur ätherfreien Verbindung abgebaut werden kann. Das kristalline, lösungsmittelfreie Phenylzinkphenylacetylid ist nicht berührungsempfindlich, wird jedoch an feuchter Luft rasch analog (2) zu Benzol und Phenylacetylen hydrolysiert. Selbst unter trockenem Stickstoff aufbewahrt, zersetzt sich die Verbindung allmählich unter Gelbfärbung.

Das in Tetrahydrofuran gut, in Äther bzw. Benzol mäßig lösliche Phenylzinkphenylacetylid neigt wie alle unsymmetrischen organischen Zinkverbindungen zur Dismutierung. So wird in ätherischer Lösung oder Suspension gemäß der Gleichung



allmählich das in Äther schwerlösliche Zink-bis(phenylacetylid) und ätherlösliche Zinkdiphenyl gebildet. Möglicherweise liegt ein Gleichgewicht vor, da die Abscheidung von $\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ im Verlauf einiger Tage zum Stillstand kommt. Eine analoge Dismutation erfolgt auch in flüss. NH_3 . Beim Aufkondensieren von NH_3 auf festes Phenylzinkphenylacetylid wird gemäß



das bei tiefen Temperaturen in NH_3 schwerlösliche $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ und ammoniaklösliche Zinkdiphenyl gebildet. Erst nach Verdampfen des Lösungsmittels setzt eine quantitative Ammonolyse des Zinkdiphenyls durch *gasförmiges* NH_3 gemäß der Gleichung



ein. Das nach (6) gebildete Zinkamid ist nicht stöchiometrisch rein, jedoch wesentlich reaktionsfähiger als die nach älteren Verfahren²⁾ erhaltenen Präparate.

²⁾ R. JUZA, K. FASOLD und W. KUHN, Z. anorg. allg. Chem. 234, 86 [1927].

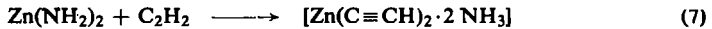
IR-Frequenzen von Zinkacetylidien und Zinkdiphenyl
(Aufgenommen als KBr-Preßlinge mit Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 von Dipl.-Chem. J. GREMM)

Frequenzen (cm^{-1})	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Zn}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	$\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	$\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$
ν_{OH}	3320 m (breit)	ca. 3400 m	ca. 3400 s	—
ν_{NH}	—	—	—	3340 st
$\nu_{\equiv\text{CH}}$	—	—	—	3236 st
ν_{CH} asymm.	3000 m	3030 st	3040 m	—
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	—	2079 st	2095 st	1961 s
δ_{NH_2}	—	—	—	1613 m, 1200 st
ω_{CC}	1595 st, 1484 st	1600 m, 1575 m, 1485 st, 1443 st, 1420 st	1600 m, 1575 m, 1485 m, 1438 m	—
δ_{CH} asymm.	1300—1000 (m)	1300—1000 (m)	1300—1000 (m)	—
γ_{CH}	762 m, 698 m	752 st, 690 st	753 st, 690 st	—
sonstige	ca. 1280 (breit) m ($\delta_{\text{OH}}?$) 740, 680	—	—	—

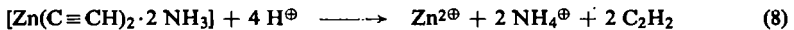
Intensitäten: st = stark m = mittel s = schwach.

3. ZINKDIÄTHINYL-2-AMMONIAK

Während eine Suspension des nach Literaturangaben²⁾ erhaltenen Zinkamids in flüss. NH_3 gegenüber gasförmigem Acetylen praktisch indifferent ist, setzt sich ein gemäß (6) ammonolytisch erhaltenes Zinkamid, in flüss. NH_3 suspendiert, rasch gemäß der Neutralisationsgleichung



zu ammoniaklöslichem Zinkdiäthynyl-2-Ammoniak um. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kann dieses analysenrein gewonnen werden. Das so erhaltene Zinkdiäthynyl ist die Grundsubstanz des vor einiger Zeit beschriebenen³⁾ komplexen Acetylids $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$. Wie dieses wird die nicht explosive Verbindung von verdünnten Mineralsäuren quantitativ nach der Gleichung



protolysiert. Mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich ihr Acetylengehalt gasanalytisch bequem bestimmen. Leitfähigkeitsmessungen des $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ in flüss. NH_3 beweisen dessen Nichtelektrolytnatur.

4. IR-SPEKTREN

Die Tabelle zeigt alle beobachteten IR-Frequenzen der neuen Zinkacetylde, verglichen mit denen des Zinkdiphenyls. Außer den der Phenylgruppe zuzuordnenden Frequenzen zeigen die Spektren der Acetylde die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenz an den zu erwartenden Stellen. Ein Vergleich dieser Frequenz im Phenylzinkphenylacetylid und Zinkbis(phenylacetylid) ergibt eine geringfügige Verschiebung in der erstgenannten Verbindung in den längerwelligen Bereich. Im Spektrum des $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ ist neben der starken ν_{NH} -Bande auch eine intensive $\nu_{\text{C}\equiv\text{H}}$ -Frequenz bei 3236/cm zu beobachten. Die nur schwache Absorption bei 1960/cm ist, wie systematische, noch unveröffentlichte Untersuchungen von J. GREMM ergaben, der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenz zuzuordnen.

Eine geringfügige Absorption im IR-Spektrum des früher dargestellten³⁾ $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$ bei 1940/cm ist zweifellos gleichfalls der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung zuzuschreiben. Alle in der zitierten Arbeit³⁾ aus dem scheinbaren Fehlen einer $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung gezogenen Schlußfolgerungen sind damit gegenstandslos geworden.

Das Auftreten einer breiten ν_{OH} -Frequenz bei ca. 3400/cm in den Phenylacetyliden ist auf eine teilweise Hydrolyse dieser Verbindungen im KBr-Preßling zurückzuführen.

Diese Untersuchungen wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Für ihre Förderung haben wir besonders der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sowie der ETHYL CORPORATION, Detroit, zu danken.

³⁾ R. NAST und R. MÜLLER, Chem. Ber. 91, 2861 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden wegen der Hydrolysenempfindlichkeit der gebildeten Verbindungen in geschlossenen Apparaturen unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit in absolut trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

1. *Zink-bis(phenylacetylid)*: Eine filtrierte Lösung von 2,2 g (10,2 mMol) reinem *Zinkdiphenyl* in 50 ccm absol. Äther wird zu einer Lösung von 2,17 ccm (21,2 mMol) frisch dest. *Phenylacetylen* in 50 ccm Äther gegeben. Aus der zunächst klaren Lösung scheidet sich im Laufe einiger Stunden allmählich feinkristallines, farbloses *Zink-bis(phenylacetylid)* ab. Nach Filtration wird 4mal mit je 100 ccm Äther gewaschen und 3 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. ca. 80% d. Th.

$Zn_{16}C_{16}H_{10}$ (267.6) Ber. Zn 24.43 C 71.80 H 3.77 Gef. Zn 24.4 C 72.2 H 3.6

2. *Zink-bis(phenylacetylid)-2-Ammoniak*: Etwa 2 g $Zn(C_2C_6H_5)_2$ werden in etwa 50 ccm flüss. NH_3 bei Siedetemperatur gelöst und von geringen Mengen ammonolytisch gebildeten Zinkamids abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf -77° fällt in praktisch quantitativer Ausbeute das Diammoniakat der Verbindung in weißen Nadeln aus. Nach Filtration bei -77° werden sie i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet.

$Zn_{16}C_{16}H_{10} \cdot 2 NH_3$ (301.7) Ber. Zn 21.67 C 63.70 H 5.35 N 9.29
Gef. Zn 21.6 C 63.1 H 5.47 N 9.18

Leitfähigkeitsmessungen wurden in flüss. NH_3 bei -35° durchgeführt. Die molaren Leitfähigkeiten ($\Omega^{-1}cm^2$) betragen bei den als Indizes angegebenen Verdünnungen ($l \cdot Mol^{-1}$): $\Lambda_{171.5} = 0.89$, $\Lambda_{532} = 1.71$, $\Lambda_{1945} = 3.12$.

3. *Phenylzinkphenylacetylid*: Zu einer Lösung von 4,5 g (20,5 mMol) *Zinkdiphenyl* in 50 ccm absol. Äther werden 2,1 ccm (20,5 mMol) frisch dest. *Phenylacetylen* gegeben. Nach Abdestillieren des Äthers i. Vak., in dem gaschromatographisch *Benzol* nachgewiesen wurde, hinterbleibt ein weißer, manchmal öligler Rückstand. Aus diesem wird das gebildete *Phenylzinkphenylacetylid* durch 4malige Extraktion mit je 50 ccm absol. Äther durch eine Fritte herausgelöst, der Äther i. Vak. verdampft und das nun gut kristallisierte, farblose Produkt 2mal mit je 20 ccm Äther gewaschen. Das zunächst als Ätherat vorliegende *Phenylzinkphenylacetylid* wird 3 Stdn. i. Hochvak. bei 50° getrocknet und nun als Lösungsmittelfreies, feinkörniges Produkt in etwa 80-proz. Ausbeute erhalten.

$Zn_{14}C_{14}H_{10}$ (243.6) Ber. Zn 26.87 C 69.10 H 4.10 Gef. Zn 27.2 C 69.15 H 4.31

Zur *Dismutation in Äther* werden auf etwa 2 g frisch dargestellten Ätherats von *Phenylzinkphenylacetylid* 30 ccm Äther kondensiert. Über Nacht wandelt sich ein Teil der farblosen durchscheinenden Kristalle in eine weiße, undurchsichtige Substanz um, die nach 3 maligem Auswaschen mit je 30 ccm Äther und 2 stdg. Trocknen i. Hochvak. durch Analyse und IR-Spektrum als *Zink-bis(phenylacetylid)* identifiziert wurde.

Zur *Dismutation in verflüssigtem Ammoniak* wurden auf etwa 2 g *Phenylzinkphenylacetylid* 100 ccm flüss. NH_3 kondensiert und auf -50° gekühlt. Nach Filtration bei der gleichen Temperatur wurde der weiße Rückstand analytisch als $[Zn(C_2C_6H_5)_2 \cdot 2 NH_3]$ identifiziert, das durch geringe Mengen von Zinkamid verunreinigt war. Nach Eindampfen des Filtrats hinterblieb das durch Ammonolyse des *Zinkdiphenyls* gebildete Zinkamid, das jedoch auch nach diesem Verfahren nicht ganz rein zu erhalten ist (Zn:N = 1:1.89).

4. *Zinkdiäthynyl-2-Ammoniak*: Etwa 2 g *Zinkdiphenyl* werden in etwa 100 ccm siedendem NH_3 gelöst und die farblose Lösung filtriert. Nach Abdampfen des NH_3 erwärmt sich der Rückstand infolge der exothermen Bildung von Zinkamid. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Produkt 2 Tage in NH_3 -Atmosphäre stehengelassen, dann erneut 100 ccm

NH_3 aufkondensiert, aufgeköcht, filtriert und zur Entfernung ammoniaklöslicher Verunreinigungen 6 mal mit je 50 ccm flüss. NH_3 gewaschen. Auf dieses ammonolytisch gewonnene *Zinkamid* werden 100ccm NH_3 aufkondensiert und in die siedende Suspension gasförmiges, trockenes *Acetylen* eingeleitet. Hierbei geht das Zinkamid allmählich farblos in Lösung, aus der nach Verdampfen des NH_3 das farblose, kristalline [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$] in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten wird. Die Verbindung wird 3 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet und ist dann wieder unzersetzt und vollständig in flüss. NH_3 löslich.

$\text{ZnC}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (149.5) Ber. Zn 43.60 C_2H 33.65 NH_3 22.75
 Gef. Zn 43.4 C_2H 32.0 NH_3 22.7

Molare Leitfähigkeiten in flüss. NH_3 (-35°): $\Lambda_{193} = 0.67$, $\Lambda_{684} = 1.51$, $\Lambda_{2250} = 3.68$.