

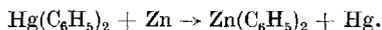
Eine neue Methode zur Darstellung von Zinkdiarylen

VON KARL-HEINZ THIELE UND JOACHIM KÖHLER

Inhaltsübersicht

Bortriarylverbindungen reagieren mit Zinkdiäthyl bzw. Zinkdimethyl unter Austausch der Alkyl- und Arylreste. Diese zur Darstellung reiner Zinkdiaryle gut geeignete Methode läßt sich auch auf die Gewinnung bestimmter Zinkdialkyle, z. B. des Zinkdiallyls, übertragen. Durch Einwirkung von Zinkdiäthyl auf Bortribenzyl konnte erstmalig das Zinkdibenzyl in reiner Form isoliert werden.

Im Gegensatz zu einigen seit etwa 1849 bekannten Zinkdialkylen¹⁾ gelang die Darstellung des Zinkdiphenyls als erstem Zinkdiaryl erst im Jahre 1913²⁾ durch Einwirkung von metallischem Zink auf geschmolzenes Quecksilberdiphenyl.



Auf entsprechende Weise lassen sich auch andere Zinkdiaryle gewinnen. Trotz einer Verbesserung des Verfahrens durch Verwendung von Xylol als Reaktionsmedium³⁾ stehen einer generellen Anwendung erhebliche Nachteile entgegen. So sind, ganz abgesehen von der teilweise recht umständlichen und kostspieligen Darstellung der Quecksilberdiaryle für den Ablauf derartiger Reaktionen recht hohe Temperaturen erforderlich, bei der einige der gebildeten Zinkdiaryle, z. B. das Zinkdibenzyl, bereits unter Kohlenwasserstoffbildung zerfallen. Weiterhin beträgt der Zeitbedarf 10–20 Stunden bei einem Umsatz von nur wenigen Gramm Substanz.

Die für die Gewinnung langkettiger Zinkdialkyle sehr vorteilhafte Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden mit wasserfreien Zinkchlorid versagt



bei der Darstellung von Zinkdiarylen, da sich selbst bei einem großen Überschuß an GRIGNARD-Verbindung keine halogenfreien Produkte erhalten lassen.

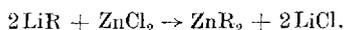
¹⁾ E. FRANKLAND, Liebigs Ann. Chem. **71**, 171 (1849).

²⁾ S. HILFERT u. G. GRÜTTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1675 (1913).

³⁾ K. A. KOTSCHESKOW, A. N. NESMEJANOW u. W. J. PETROSOV, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1138 (1934).

Es gelang jedoch KOTSCHESCHKOW⁴⁾, aus dem Reaktionsgemisch von Zinkchlorid und Arylmagnesiumhalogeniden 1,4-Dioxankomplexe der Zinkdiaryle zu isolieren. Das Dioxan läßt sich im Vakuum bei etwa 60° absaugen, wobei die reinen Zinkdiaryle zurückbleiben. Dieses an und für sich brauchbare Verfahren ist jedoch umständlich und zeitraubend.

Ebenfalls unbefriedigend ist die Darstellung von Zinkdiarylen durch Umsetzung von wasserfreiem Zinkchlorid mit Lösungen von Lithiumarylen⁵⁾.



Offensichtlich wurde bisher auf diese Weise nur das Zinkdiphenyl, das sich im Hochvakuum destillieren läßt, in reiner Form erhalten. Der Einsatz kristallisierter Lithiumaryle⁶⁾ soll zwar gewisse Vorteile mit sich bringen, doch ist die Gewinnung reiner Lithiumaryle recht schwierig und zeitraubend.

Vor wenigen Jahren beschrieben KÖSTER und BRUNO ein Verfahren zur Darstellung reiner Aluminiumtriaryle. Danach tauschen Bortriaryle und Aluminiumtriäthyl in glatter Reaktion ihre Alkylgruppen aus⁷⁾



Die Autoren sahen in der Möglichkeit zur Mischassoziatbildung zwischen Aluminium- und Bortriarylen die Ursache für die Bildung der Aluminiumtriaryle. Es erschien uns interessant zu überprüfen, ob ein entsprechender Alkylgruppenaustausch auch zwischen Zinkdialkylen und Bortriarylen stattfindet, obwohl weder Zinkdialkyle⁸⁾ noch Bortriaryle⁹⁾ selbst assoziieren. Es zeigte sich, daß die Bildung von Zinkdiarylen aus Zinkdimethyl bzw. Zinkdiäthyl und Bortriarylen ganz glatt erfolgt. Bei der Vereinigung des Zinkdialkyls und des Bortriaryls bei Zimmertemperatur, tritt anfangs eine geringfügige Zinkausscheidung auf. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich bei Temperatursteigerung das entstandene Bortriaryl abdestillieren, bzw. im Vakuum absaugen. Der Rückstand besteht aus nur wenig verunreinigtem Zinkdiaryl, das sich aus Xylol umkristallisieren läßt. Bei der Darstellung des Zink-di-o-tolyls läßt sich die Gesamtreaktion durch folgende Gleichung wiedergeben:



⁴⁾ N. J. SCHEWERTINA, J. E. PALEJEW, N. A. SEIZEWA u. K. A. KOTSCHESCHKOW, Doklady Akademii Nauk SSSR **155**, 623 (1964).

⁵⁾ G. WITTIG, F. J. MEYER u. G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. **571**, 167 (1951).

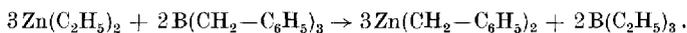
⁶⁾ N. J. SCHEWERTINA, L. W. ABRAMOWA u. K. A. KOTSCHESCHKOW, Doklady Akademii Nauk SSSR, **128**, 320 (1959).

⁷⁾ R. KÖSTER u. G. BRUNO, Liebigs Ann. Chem. **629**, 89 (1960).

⁸⁾ E. KRAUSE u. A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Verlag Bornträger, Berlin 1937 S. 114.

⁹⁾ A. STOCK u. F. ZEIDLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 531 (1921); C. H. BAMFORD, D. L. LEVI u. D. M. NEWITT, J. chem. Soc. (London) **1946**, 468.

Analog der Darstellung des Zink-di-o-tolyls wurde das bisher nicht beschriebene Zinkdibenzyl durch Reaktion von Bortribenzyl mit Zinkdiäthyl als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.¹⁰⁾



Sofern der Schmelzpunkt des Bortriaryls $140-150^\circ$ überschreitet, empfiehlt es sich, dessen Umsetzung mit dem Zinkdialkyl in einem inerten Lösungsmittel vorzunehmen. So wurde z. B. bei der Darstellung des Zink-di- α -naphthyls α -Methylnaphthalin als Reaktionsmedium verwendet.

Wie die angeführten Beispiele zeigen, erfolgt der Austausch der Alkylgruppen zwischen Zinkdiäthyl und den verwendeten Bortriarylen ohne Schwierigkeiten. Die Ausbeuten sind, eine große Reinheit der Ausgangsstoffe vorausgesetzt, nahezu quantitativ. Die erforderlichen Reaktionstemperaturen liegen so niedrig, daß auch thermisch recht empfindliche Zinkdiaryle dargestellt werden können. Die gebildeten Zinkverbindungen enthalten kaum Nebenprodukte, etwa in Form von Kohlenwasserstoffen, deren Abtrennung erforderlich wäre. Obwohl im Prinzip unnötig, empfiehlt es sich, einen geringen Überschuß des Zinkdiäthyls (1–2%) zu verwenden. Damit wird gewährleistet, daß das Endprodukt keine nachweisbaren Mengen an Bortriaryl mehr enthält. Das nicht umgesetzte Zinkdiäthyl läßt sich leicht vom gebildeten Zinkdiaryl abtrennen.

Die Ursache der bei der Darstellung der Zinkdiaryle beobachteten geringfügigen Zinkausscheidung ist bisher nicht einwandfrei geklärt. Möglicherweise ist eine örtliche Temperaturerhöhung an der Eintropfstelle des Zinkdiäthyls für die Metallausscheidung verantwortlich. Diese Annahme wird durch Beobachtungen bei der Darstellung des Zinkdiallyls (s. u.) gestützt. Bei der Einwirkung von Zinkdimethyl auf Bortriallyl bei Zimmertemperatur unterbleibt die Zinkausscheidung, während sie bei der Verwendung von Zinkdiäthyl deutlich sichtbar auftritt. Im ersten Falle entsteht an der Eintropfstelle Bortrimethyl (Kp. = $-20,2^\circ$), dessen Verdampfung eine stärkere örtliche Erwärmung verhindert.

Wie die Möglichkeit der Darstellung des Zinkdiallyls, einer weitgehend ionogen gebauten Verbindung, aus Bortriallyl und einfachen Zinkdialkylen¹¹⁾ zeigt, ist das neue Verfahren zur Gewinnung zinkorganischer Verbindungen nicht auf die Zinkdiaryle beschränkt. Es scheint so, als ob die Tendenz zum Alkylgruppenaustausch zwischen Bor- und Zinkalkylen um so ausgeprägter ist, je polarer die entstehende Zinkverbindung ist. So bildet sich das gelbe Zinkdiallyl augenblicklich und quantitativ bei der Vereinigung von Bortriallyl mit Zinkdiäthyl oder Zinkdimethyl. Dem Zinkdimethyl ist bei der Dar-

¹⁰⁾ K.-H. THIELE u. J. KÖHLER, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 260 (1965).

¹¹⁾ K.-H. THIELE u. P. ZDUNNECK, J. organometall. Chem. **4**, 10 (1965).

stellung des thermisch sehr empfindlichen Zinkdiallyls der Vorzug zu geben, da sich sowohl das entstehende Bortrimethyl, als auch überschüssiges Zinkdimethyl einfach vom Zinkdiallyl abtrennen lassen.

Die für die Darstellung von Zinkdiarylen und speziellen Zinkdialkylen erforderlichen Bortriaryle sind einfach und nach bekannten Vorschriften darstellbar. Infolge des geringen Zeitaufwandes, der guten Ausbeuten an Zinkverbindungen und deren großer Reinheit ist das hier beschriebene Verfahren gegenüber den älteren Methoden zur Gewinnung von Zinkdiarylen eindeutig überlegen.

Bortriaryle sind auch zur Darstellung von Arylverbindungen weiterer Metalle geeignet. Eine Mitteilung über die Darstellung von Cadmiumarylen nach dieser Methode ist in Vorbereitung.

Beschreibung der Versuche

Zink- und Boralkyle sind stark luftempfindlich, z. T. sogar selbstentzündlich. Alle Operationen wurden daher unter Ausschluß von Luftsauerstoff unter gereinigtem Stickstoff vorgenommen.

Zink-di-o-tolyl⁶⁾

25 g Zinkdiäthyl werden langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zu 35 g Bortri-o-tolyl getropft. Nach beendeter Zugabe des Zinkdiäthyls erwärmt man unter weiterem Rühren das Reaktionsprodukt auf einem Ölbad 30 Min. lang auf etwa 95°. Man läßt anschließend abkühlen und saugt an der Ölpumpe das gebildete Bortriäthyl und den geringen Überschuß des Zinkdiäthyls ab. Beide flüchtigen Stoffe werden in einem auf -40° gekühlten SCHLENK-Gefäß aufgefangen.

Das im Reaktionskolben verbleibende Zink-di-o-tolyl, das durch etwas ausgeschiedenes Zink verunreinigt ist, wird in 200 ml Xylol gelöst. Die Lösung wird durch ein Frittenrohr filtriert, auf etwa 50 ml eingedunstet und auf -30° abgekühlt. Dabei kristallisieren etwa 30 g reines Zink-di-o-tolyl, das sind 65% d. Th., aus. F = 70°.

Zink-di- α -naphthyl⁶⁾

Zu einem Gemisch von 13 g Bortri- α -naphthyl und 25 ml α -Methylnaphthalin tropft man 9 g Zinkdiäthyl. Man erwärmt 30 Minuten auf etwa 95° und saugt, wie oben beschrieben, das gebildete Bortriäthyl ab. Man verdünnt das α -Methylnaphthalin mit 200 ml Diäthyläther, wobei sich das entstandene Zink-di- α -naphthyl auflöst. Nach Filtration wird der Äther abdestilliert. Das in α -Methylnaphthalin schwer lösliche Zink-di- α -naphthyl scheidet sich beim Abkühlen kristallin aus. Das Rohprodukt läßt sich aus einem Äther/Xylol-Gemisch (1:1) umkristallisieren. Ausbeute an Reinprodukt 8,6 g (40% d. Th.).

Ber.: Zn 20,45%; gef.: Zn 20,24%.

Zinkdibenzyl¹⁰⁾

24 g Zinkdiäthyl werden langsam zu 37 g Bortribenzyl getropft. Nach dem Absaugen des gebildeten Bortriäthyls wird der zähflüssige Rückstand in 100 ml Äther gelöst und von etwas ausgeschiedenem Zink abfiltriert. Der Äther wird anschließend bei Zimmertemperatur abgesaugt. Zwecks Entfernung einer Beimengung an Dibenzyl, das möglicherweise in ge-

ringer Menge durch Zerfall des Zinkdibenzyls entsteht, wird das Rohprodukt zweimal mit Hexan ausgeschüttelt (Zinkdibenzyl ist in Hexan nur wenig löslich) und an der Ölpumpe bei Zimmertemperatur von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit. Ausbeute an Reinprodukt 21,5 g (55% d. Th.).

Ber.: Zn 26,41%; gef.: Zn 25,90%.

Zinkdiallyl¹¹⁾

13 g Bortriallyl werden unter gutem Rühren und Eiskühlung zu 10 g Zinkdimethyl getropft. Das entstehende gelbe Zinkdiallyl fällt sofort kristallin aus, während das gebildete Bortrimethyl entweicht und in einer Kühlfalle aufgefangen wird. Nach beendeter Umsetzung werden anhaftende Reste des Bortrimethyls, sowie ein geringer Überschuß des Zinkdimethyls im Vakuum abgesaugt. Das bereits sehr reine zurückbleibende Zinkdiallyl kann durch Hochvakuumsublimation, allerdings unter erheblichen Verlusten, in Form gut ausgebildeter Kristalle erhalten werden. Ausbeute 14 g (95% d. Th.). F = 85°.

Ber.: Zn 44,32%; gef.: Zn 44,28%.

Magdeburg, Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Technischen Hochschule Otto von Guericke.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1965.