

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DES DIALLYLZINKS

K.-H. THIELE UND P. ZDUNNECK

Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Technischen Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 28. Dezember 1964)

EINLEITUNG

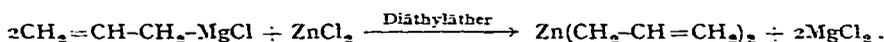
Im Zusammenhang mit koordinationschemischen Untersuchungen an Zinkdialkylen¹ interessierten wir uns für das Diallylzink. Dabei fiel auf, dass im Gegensatz zu der beträchtlichen Zahl bekannter Zinkdialkyle und Zinkdiaryle die bisherigen Kenntnisse über Zinkdialkenyle nur mangelhaft sind. Wirklich in Substanz dargestellt wurde bisher wohl nur das Divinylzink². Angaben über (4-vinyl-2-tolyl)allylzink³, sowie über Äthylvinylzink und Äthylallylzink⁴, die nur in Lösung dargestellt wurden, sind völlig unzureichend. Recht ausführliche Untersuchungen an Lösungen, die durch Einwirkung von Allylbromid auf Elektrolytzink in Tetrahydrofuran erhalten wurden, führte Gaudemar aus⁵. Die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen über die Eigenschaften des Diallylzinks sind jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da es dem Autor nicht gelang, das Diallylzink in reiner oder in solvatisierter Form in den erwähnten Lösungen mit Sicherheit nachzuweisen.

Zinkdialkyle stellen gewöhnlich farblose, destillierbare Flüssigkeiten dar. In Analogie zum Dipropylzink (Sdpt. 35[°]/5 mm) und zum Divinylzink (Sdpt. 32[°]/22 mm) erwarteten wir daher für das Diallylzink bei entsprechenden Drucken eine Siedetemperatur von etwa 30–50[°]. Frühere Versuche zur destillativen Abtrennung des Diallylzinks aus dem in ätherischer Lösung erhaltenen Reaktionsprodukt von Zinkchlorid und Allylmagnesiumchlorid schlugen jedoch ausnahmslos fehl. Die Eigenschaften der gesuchten Verbindung müssen sich daher beträchtlich von denen bekannter Zinkdialkyle unterscheiden. In diesem Zusammenhang ist eine Betrachtung verschiedener Allylverbindungen von *d*-Elementen interessant. Im Diallylnickel⁶, Triallylchrom⁷, dem dimeren Diallylchrom⁸ und anderen reinen Allylverbindungen von Übergangsmetallen⁷⁻⁹ erfolgt die Bindung der Allylgruppen an das Metall durch π -Bindungen bzw. durch Kombination von σ - und π -Bindungen. Bei einer Allylverbindung des Zinks als einem *d*¹⁰-Element ist dagegen nicht mit der Ausbildung ausgeprägter β_{π} - β_{π} -Bindungen zu rechnen. Ebensovwenig gestatten die bisher bekannten Zinkdialkyle einen Schluss auf einen möglicherweise stärker ausgeprägten ionogenen Aufbau der gesuchten Verbindung.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

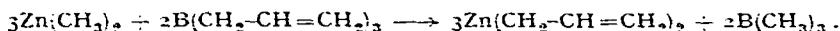
Versuche zur Darstellung des Diallylzinks erfolgten zunächst in Anlehnung an bekannte Verfahren zur Gewinnung des Divinylzinks². Danach wurde in die Lösung eines Allylmagnesiumhalogenides in Tetrahydrofuran wasserfreies Zinkchlorid ein-

getragen, die Hauptmenge der salzartigen Reaktionsprodukte ausgefroren und die verbleibende Flüssigkeit destilliert. So gewonnene Destillate enthielten stets etwas an Tetrahydrofuran gebundenes Diallylzink, doch war dessen Isolierung in reiner Form nicht möglich. Es gelang aber, aus diesen Lösungen des Diallylzinks durch Zusatz starker Komplexbildner wie Pyridin oder 2,2'-Bipyridin definierte Diallylzinkaddukte zu erhalten¹⁰. Als Destillationsrückstand hinterblieb bei den genannten Versuchen neben restlichen Magnesiumsalzen eine gelbe, etwas flüchtige Substanz, die sich in der Destillationsapparatur in kleinen, stark lichtbrechenden Kristallen abschied. Diese Substanz wurde isoliert und elementaranalytisch als Diallylzink identifiziert. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist sehr gering und beträgt maximal 10%. Bessere Ausbeuten an festem Diallylzink erhält man bei Verwendung von Diäthyläther als Lösungsmittel. Die Bruttoreaktion entspricht dabei folgender Reaktionsgleichung:



Beim Abdampfen des Äthers scheiden sich aus der zunächst farblosen Lösung gelbe Kristalle von Diallylzink aus, das jedoch stets noch halogenhaltige Verunreinigungen enthält.

Mit nahezu quantitativer Ausbeute und in einer sehr reinen Form lässt sich das Diallylzink durch Umsetzung von Dimethylzink mit Triallylbor darstellen.



Dabei bleibt das Diallylzink kristallin zurück, während das entstehende Trimethylbor gasförmig entweicht. Nach dem Augenschein ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion gross und erinnert an eine Ionenreaktion.

Diallylzink lässt sich im Vakuum oder besser im Hochvakuum bei einer Temperatur von etwa 50° sublimieren, wobei Kristalle von mehreren Millimetern Kantenlänge erhalten werden können (Fig. 1). Die reine Verbindung, die beim starken Abkühlen fast weiss wird, schmilzt bei 84° unter Zersetzung. Bei Zimmertemperatur ist das Diallylzink in reiner Form über längere Zeiträume hinweg haltbar, doch setzen Verunreinigungen die thermische Stabilität stark herab. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen, dass die Verbindung monomer ist.

Die Löslichkeit des Diallylzinks in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist sehr gering. Etwas besser löst es sich mit gelber Farbe in Benzol. Sehr gut löslich ist die Verbindung dagegen in Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan. In diesen Lösungsmitteln verschwindet die Eigenfarbe des Diallylzinks mehr oder minder vollständig, was auf eine Donator-Acceptor-Wechselwirkung zwischen den Molekeln des Diallylzinks und den Molekeln des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Mit starken Komplexbildnern bildet das Diallylzink die bereits erwähnten stöchiometrisch zusammengesetzten Addukte¹⁰.

Diallylzink ist äusserst oxydabel und entzündet sich an der Luft sofort. Ähnlich heftig verläuft die hydrolytische Spaltung, wobei neben Zinkhydroxyd als einziges Reaktionsprodukt Propylen entsteht. Im Gegensatz zu Zinkdialkylen, die gegenüber Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, erfolgt mit Diallylzink eine sehr heftige Reaktion, die zur Entzündung der Substanz führen kann. In äthe-

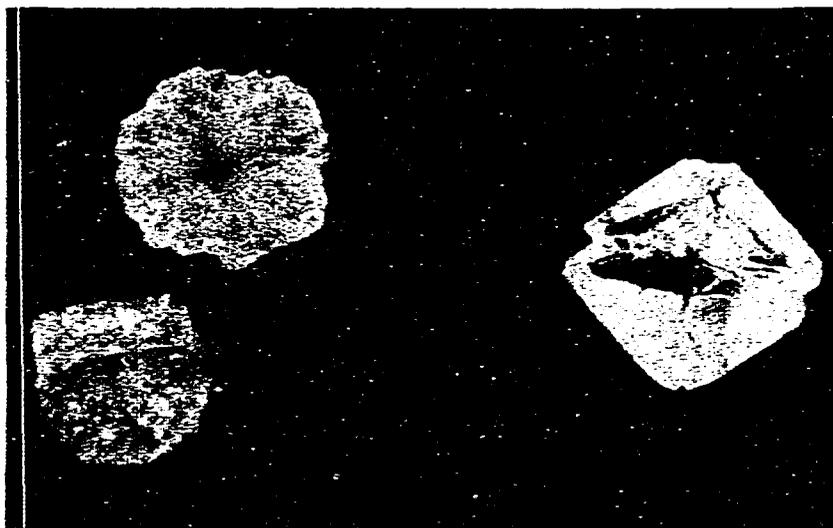


Fig. 1. Kristallaufnahme des Diallylzinks (vergrößerung 230-fach).

rischer Lösung reagiert Kohlendioxyd mit Diallylzink glatt zum Zinksalz der Vinyl-essigsäure.



Diallylzink ist lichtempfindlich und wird besonders durch UV-Strahlung schnell zersetzt. Es liessen sich daher keine reproduzierbaren UV-Absorptionsspektren erhalten. In dieser Beziehung ähnelt das Diallylzink einigen π -Allylverbindungen von Übergangsmetallen¹¹.

Die Aufnahme von Infrarotspektren des Diallylzinks erfolgte in Tetrahydrofuran (Fig. 2) und in Benzol (Fig. 3). Ein Vergleich beider Spektren (s. Tabelle 1) lässt im Gegensatz zu den Anschauungen von Gaudemar¹² einen gewissen Einfluss des Lösungsmittels und damit dessen Bedeutung für die Bindungsverhältnisse im Diallylzink erkennen. Die charakteristische starke Bande des Diallylzinks bei 1613 cm^{-1} wird schon von Gaudemar als die C=C-Valenzschwingungsbande angegeben.

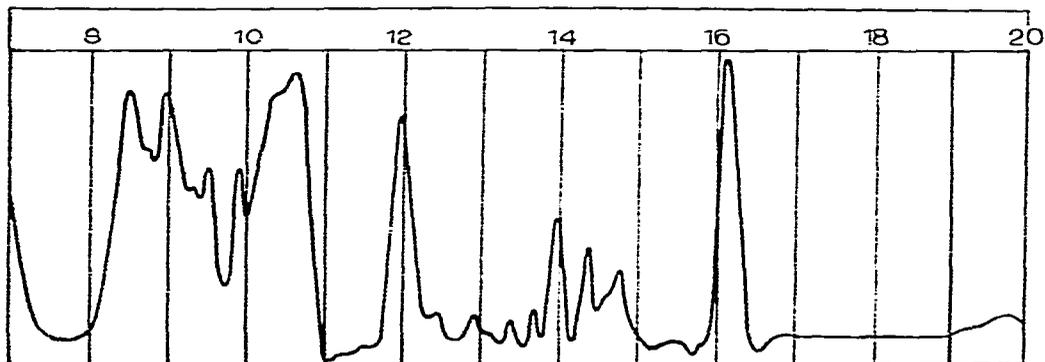


Fig. 2. IR-Spektrum des Diallylzinks in Tetrahydrofuran.

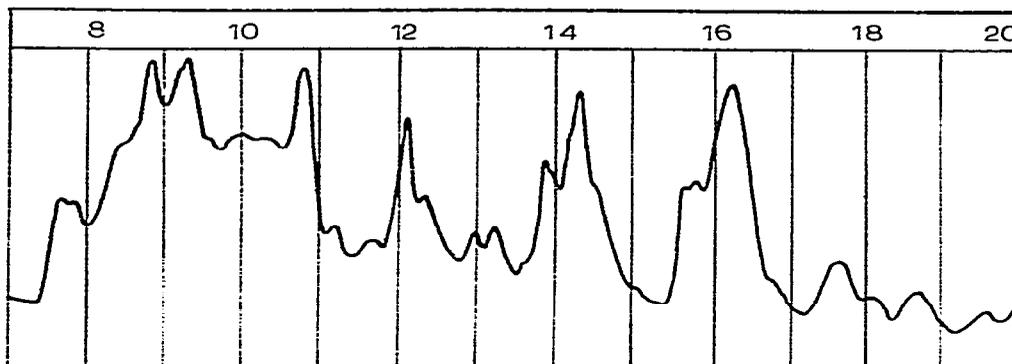


Fig. 3. IR-Spektrum des Diallylzinks in Benzol.

Die entsprechende Bande liegt bei normalen Allylverbindungen, z.B. bei Allylhalogeniden und Allylalkohol¹³ zwischen 1640 und 1650 cm^{-1} . Gegenüber den genannten Verbindungen ist also die Lage dieser Bande um etwa 30 Einheiten erniedrigt. Bei den von Lanpher¹⁴ untersuchten ionisch aufgebauten Alkali-allylverbindungen liegen die Banden der C=C-Valenzschwingung im Bereich von 1500–1560 cm^{-1} . Aus der Verschiebung dieser Schwingungsbande beim Diallylzink gegenüber der ungestörten Doppelbindung organischer Allylverbindungen nach niedrigeren Wellenzahlen hin lässt sich ein gewisser ionischer Charakter des Diallylzinks folgern. Zu einer ähnlichen Feststellung gelangte bereits Gaudemar bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Allylhalogeniden und Elektrolytzink in Tetrahydrofuran¹².

Eine verhältnismässig eindeutige Aussage über die Bindungsverhältnisse im Diallylzink gestattet das Protonenresonanzspektrum¹⁵ (Fig. 4). Das Spektrum zeigt ein Quintett bei -6.08 ppm und ein Dublett bei -2.96 ppm im Intensitätsverhältnis

TABELLE I

AUSWAHL DER WESENTLICHSTEN IR-BANDEN DES DIALLYLZINKS IN TETRAHYDROFURAN UND BENZOL (in cm^{-1})

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ in THF*	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ in Benzol*
690	—
—	770
847	850
890	884
933	933
1054	1075
1104	1204
1246	1234
1293	1300
—	1315
1370	1383
1397	—
1431	1433
1472	—
1613	1622

* Die Eigenspektren der Lösungsmittel wurden kompensiert.

4:1. Die Quintett- und die Dublettaufspaltung beträgt jeweils 11 Hz. Das somit sehr einfache Spektrum mit nur zwei Signalen und nur einer Kopplungskonstanten entspricht daher einem einfachen A_4X -System, was mit dem Vorliegen eines ionisch gebauten Diallylzinks erklärt werden kann. Danach sind die vier endständigen Wasserstoffatome einander chemisch äquivalent und spalten das Signal des am mittleren C-Atom befindlichen Wasserstoffatoms zu einem Quintett auf. Die Bindung der Allylgruppen an das Zinkatom scheint danach auf eine ähnliche Weise wie im Allylmagnesiumbromid zu erfolgen, dessen Kernresonanzspektrum Norlander und Roberts untersucht und diskutiert haben¹⁶.

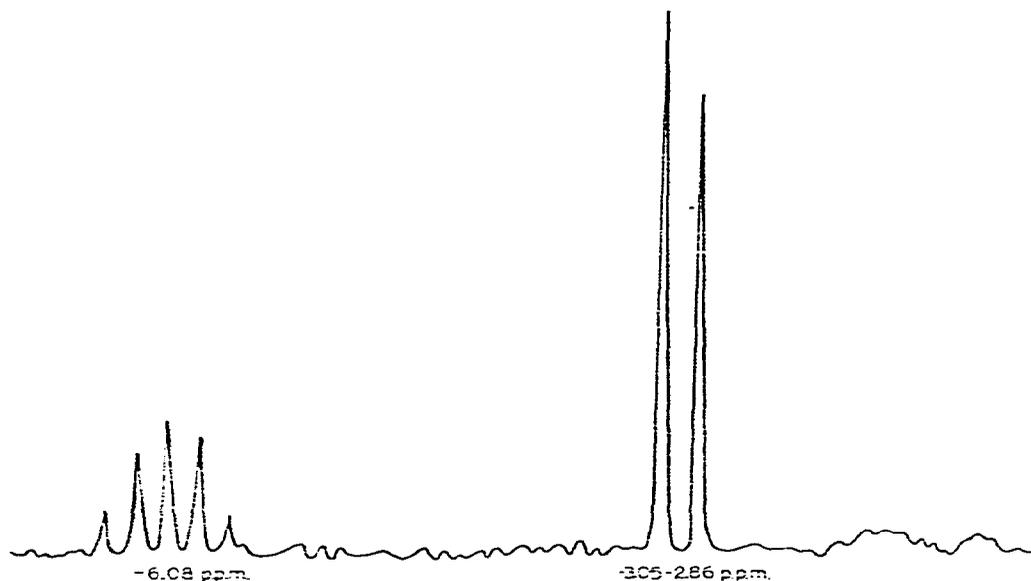


Fig. 4. Protonenresonanzspektrum des Diallylzinks (Lösungsmittel: Hexadeuterobenzol; interner Standard: Tetramethylsilan).

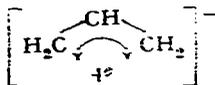
Erwartungsgemäss ist das Diallylzink diamagnetisch. Es fällt jedoch auf, dass die aus den einzelnen Inkrementen berechnete Molsuszeptibilität unter Annahme von an das Zinkatom gebundenen Allylgruppen mit ungestörter Doppelbindung zwischen den Atomen C_2 und C_3 erheblich vom gefundenen Wert abweicht.

$$\text{ber.: } \chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} = -66.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

$$\text{gef.: } \chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} = -101.8 = 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

Die Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wert ist erheblich grösser als sie sich bei ungünstigster Summierung aller Fehlerquellen ergeben könnte. Eine ungewöhnlich erhöhte diamagnetische Suszeptibilität findet sich z.B. bei aromatischen Verbindungen, deren π -Elektronen stark delocalisiert sind¹⁷. Ein ähnlicher Effekt könnte auch für die beträchtliche Erhöhung der Suszeptibilität beim Diallyl-

zink verantwortlich gemacht werden, was mit dem Vorliegen von Allyl-Anionen der Struktur



in Einklang gebracht werden könnte.

Ähnliche Eigenschaften wie das Diallylzink besitzt das gelbe, bei Zimmer-temperatur kristalline Diallylkadmium, welches durch Umsetzung von Dimethylkadmium mit Triallylbor erhalten werden kann. Nähere Einzelheiten über diese Verbindung werden in Kürze mitgeteilt¹⁸. Im Gegensatz zur Zink- und Kadmiumverbindung ist das Diallylquecksilber eine farblose Flüssigkeit¹⁹, die bezüglich der Bindungsverhältnisse am Metallatom den bekannten Quecksilberdialkylen entsprechen dürfte.

EXPERIMENTELLER TEIL

Infolge der Luftempfindlichkeit des Diallylzinks wurden alle Operationen bei der Darstellung und bei der Untersuchung dieser Verbindung unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Alle eingesetzten Lösungsmittel waren gut getrocknet und kurz vor ihrer Verwendung mittels Benzophenonnatrium "ketyliert" worden.

Zur Herstellung der Allyl-Grignard-Verbindungen^{20, 21} dienten käufliche Allylhalogenide. Die Darstellung des Triallylbors erfolgte in Anlehnung an Literaturangaben²² durch Umsetzung von Bortrifluorid-Ätherat mit einer ätherischen Lösung von Allylmagnesiumbromid. Dimethylzink wurde nach Angaben von Renshaw aus einer feinteiligen Zink/Kupfer-Legierung und einem Methylbromid/Methyljodid-Gemisch dargestellt²³.

Darstellung des Zinkdiallyls

(1) *Durch Umsetzung von Allylmagnesiumbromid mit wasserfreiem Zinkchlorid.* Zu einer Lösung von 190 g Allylmagnesiumbromid in 1300 ml Diäthyläther wird unter Eiskühlung eine Suspension von 75 g Zinkchlorid in 200 ml Äther innerhalb von 6 Stunden zugetropft. Man fügt anschliessend 600 ml Isooktan hinzu, wobei sich der Kolbeninhalt in zwei Schichten trennt. Die obere Schicht wird abgetrennt und langsam an der Ölpumpe bis auf ein Volumen von ca. 500 ml eingeeengt. Bei dieser Operation scheiden sich gelöste Salzreste aus, die abfiltriert werden. Die verbleibende klare Lösung wird dann im Vakuum auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingedampft. Dabei scheidet sich das Diallylzink in Form gelber Kristalle aus, die abfiltriert und trocken-gesaugt werden. Die Ausbeute beträgt etwa 30 % d.Th., bezogen auf das eingesetzte Zinkchlorid. Zur Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes ist unbedingt eine Sublimation im Hochvakuum erforderlich.

(2) *Durch Umsetzung von Triallylbor mit Dimethylzink.* In einen 100 ml Dreihalskolben, der mit einer Quecksilberfalle verbunden und mit einem Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, werden zu 13 g Triallylbor unter magnetischer Rührung und Eiskühlung 10 g Dimethylzink zugetropft. Das entstehende Diallylzink fällt sofort kristallin aus, während das Trimethylbor durch den Kühler entweicht und in einer Kühlfalle aufgefangen wird. Nach beendeter Umsetzung werden anhaftende

Reste des Trimethylbors sowie ein geringer Überschuss des Dimethylzinks im Vakuum abgesaugt. Das so erhaltene Diallylzink ist bereits sehr rein, doch kann die Substanz im Hochvakuum, allerdings unter erheblichen Substanzverlusten, noch weiter gereinigt werden. Die Ausbeute ist mit etwa 14 g nahezu quantitativ. (Gef.: C, 48.60; H, 6.58; Zn, 44.28; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 147. $C_3H_{10}Zn$ ber.: C, 48.85; H, 6.83; Zn, 44.32%; Mol.-Gew., 147.) Die Zinkbestimmung erfolgte durch Eintragen abgewogener Substanzproben in Benzol und Zersetzung des Diallylzinks mittels Äthanol. Nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure und Verkochen des Benzols wurde der Zinkgehalt komplexometrisch ermittelt. Zur C-H-Analyse war es erforderlich, die Verbrennungsapparatur vor dem Einbringen der Substanz mit Stickstoff zu füllen.

DANK

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER und Herrn Dipl.-Chem. K. E. SCHWARZHANS vielmals für die Aufnahme des Protonenresonanzspektrums des Diallylzinks und für die Auswertung des Spektrums.

ZUSAMMENFASSUNG

Diallylzink lässt sich durch Einwirkung von Allylmagnesiumhalogeniden auf wasserfreies Zinkchlorid oder mit ausgezeichneten Ausbeuten durch Umsetzung von Triallylbor mit Dimethylzink in Form gelber, sehr luftempfindlicher Kristalle erhalten. Die chemischen Eigenschaften der Substanz werden eingehend beschrieben. Mittels magnetischer Messungen sowie durch die Aufnahme von Infrarot- und von Protonenresonanzspektren wird für das Diallylzink ein weitgehend ionogener Aufbau bewiesen. Darüber hinaus zeigt die Verbindung einige Analogien zu verschiedenen π -Allyl-Verbindungen von Übergangsmetallen.

SUMMARY

Diallylzinc is formed when anhydrous zinc chloride is allowed to react with an allylmagnesium halide. High yields of the compound are obtained by the reaction of triallylboron with dimethylzinc. Diallylzinc is at room temperature a yellow solid of ionic structure. Some properties of the substance are similar to those of several π -allyl compounds of transition metals. The results of magnetic measurements, infra-red spectra and nuclear magnetic resonance spectra of diallylzinc are described.

LITERATUR

- 1 K.-H. THIELE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 319 (1962) 183; 322 (1963) 71; 325 (1963) 155.
- 2 B. BARTOCHA, H. D. KAESZ UND F. G. A. STONE, *Z. Naturforsch.*, 14b (1959) 352.
- 3 H. E. RAMSDEN, *US-Patent* 3109851 vom 5.11.1963.
- 4 P. PANSINI UND G. BARTOLINI, *Fr. Patent* 1336568 (Cl. C 07 f).
- 5 M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 974.
- 6 G. WILKE UND B. BOGDANOVIC, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 756.
- 7 W. OBERKIRCH, Dissertation TH Aachen, Fakultät für Allgemeine Wissenschaften, 1964.
- 8 E. KURRAS, Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Jena, Privatmitteilung.

- 9 G. WILKE, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 10.
- 10 K.-H. THIELE, W. HANKE UND P. ZDUNNECK, *Z. Anorg.-Allgem. Chem.*, im Druck.
- 11 E. O. FISCHER UND H. WERNER, *Z. Chem.*, 2 (1962) 174.
- 12 C. PREVOST UND M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. France*, (1959) 682.
- 13 L. J. BELLAMY, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, 1. Aufl., Verlag Steinkopff, Darmstadt, 1955, S. 29.
- 14 E. J. LANPHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5578.
- 15 K.-E. SCHWARZHANS, Institut für anorganische Chemie der Universität München, Privatmitteilung.
- 16 J. E. NORLANDER UND J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769.
- 17 J. D. DORFMANN, *Diamagnetismus und Chemische Bindung*, 1. Aufl., Teubners Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1964, S. 118.
- 18 K.-H. THIELE, zur Veröffentlichung in *J. Organometal. Chem.* vorgesehen.
- 19 K. V. VIJAYARAGHAVAN, *J. Indian Chem. Soc.*, 17 (1940) 589.
- 20 M. S. KHARASH UND H. FUCHS, *J. Org. Chem.*, 9 (1944) 359.
- 21 H. GILMAN, E. A. ZOELLNER UND J. B. DICKEY, *Org. Syn.*, 36 (1956) 61.
- 22 A. V. TOPCHIEV, YA. M. PAUSHKIN UND A. A. PROKHOROVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 129 (1959) 598.
- 23 R. R. RENSHAW UND C. E. GREENLAW, *J. Am. Chem. Soc.*, 42 (1920) 1472.

J. Organometal. Chem., 4 (1965) 10-17