

ÜBER ALLYLVERBINDUNGEN DES CADMIUMS

K.-H. THIELE UND J. KÖHLER

*Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Technischen Hochschule Otto von Guericke,
Magdeburg (DDR)*

(Eingegangen den 10. Juni 1966)

EINLEITUNG

Die seit vielen Jahren bekannten Zink-, Cadmium- und Quecksilberdialkyle sind bezüglich der C-M-C-Bindungen linear gebaute Verbindungen von überwiegend covalentem Charakter. Abgesehen von der im Vergleich zu Zinkdialkylen durchweg geringeren thermischen Stabilität und der ausgeprägten Lichtempfindlichkeit von Cadmium- und Quecksilberdialkylen sinkt als Folge der abnehmenden Bindungspolarität die Reaktionsfreudigkeit der genannten Alkylverbindungen in der Reihenfolge $ZnR_2 > CdR_2 > HgR_2$. Diesen bekannten Tatsachen entsprechend ist das erst kürzlich in reiner Form dargestellte Quecksilberdiallyl eine sehr zersetzliche farblose, destillierbare Flüssigkeit^{1,2}. Im Gegensatz zur Erwartung stellt das ebenfalls erst seit kurzer Zeit bekannte Zinkdiallyl³ eine gelbe, kristalline Substanz dar, für die ein vorwiegend ionogener Aufbau sichergestellt werden konnte.

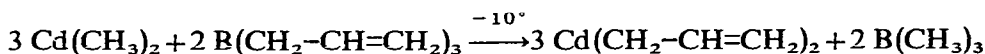
Die prinzipiell unterschiedlichen Eigenschaften von Zink- und Quecksilberdiallyl boten einen Anreiz für die Darstellung und die Untersuchung des Diallylcadmiums. Darüberhinaus erschien es interessant, das Allylsystem des Diallylcadmiums in einem gewissen Umfang abzuwandeln. Ähnliche Untersuchungen an Zinkdialkenylen hatten gezeigt, daß sich die Eigenschaften von Diallyl- und Dicrotylzink ganz erheblich unterscheiden⁴, während eine entsprechende Veränderung des Allylsystems bei π -Allylverbindungen von Übergangsmetallen nur von geringem Einfluß ist. So ist beispielsweise die Übereinstimmung der Eigenschaften von Diallylnickel⁵ und Dicrotylnickel⁶ auffallend groß.

Die Anzahl der bisher tatsächlich isolierten Cadmiumdialkyle ist recht gering. Mit Ausnahme des Divinylcadmiums⁷ wurden noch keine Verbindungen mit Alkenylgruppen am Cadmiumatom beschrieben oder gar in reiner Form dargestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Versuche zur Gewinnung des Diallylcadmiums erfolgten in Anlehnung an die Darstellung des Diallylzinks, das durch Einwirkung von Dimethylzink auf Triallylbor erhalten wurde³. Berücksichtigt man die allgemein nur geringe thermische Stabilität von Cadmiumdialkylen sowie die Tatsache, daß Diallylzink eine um ca. 80° niedrigere Zersetzungstemperatur besitzt als gesättigte Zinkdialkyle, so erschien eine Darstellung des Diallylcadmiums nur bei tiefer Temperatur erfolgversprechend zu sein. Tatsächlich erhält man die gesuchte Verbindung mit nahezu quantitativer Ausbeute

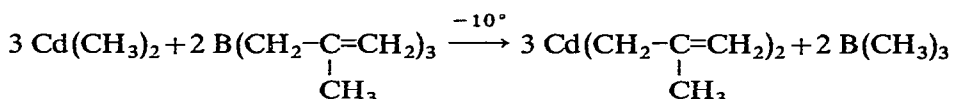
in recht reiner Form durch Umsetzung von Dimethylcadmium mit Triallylbor bei Temperaturen unterhalb von -10° . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr groß und



erinnert an eine Ionenreaktion. Das Diallylcadmium bleibt kristallin zurück, während das Trimethylbor gasförmig entweicht.

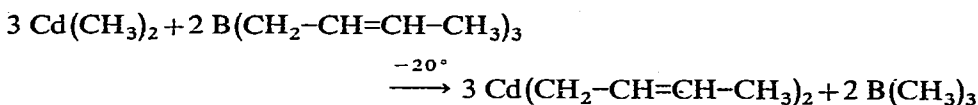
Reines Diallylcadmium besitzt eine gelbe Farbe, die bei starker Abkühlung fast völlig verblaßt. Die Verbindung beginnt sich im Dunkeln oberhalb von 0° langsam zu schwärzen. Bei Lichteinwirkung läßt sich eine Cadmiumausscheidung bereits bei noch tieferen Temperaturen beobachten. Bei Zimmertemperatur zersetzt sich die Substanz innerhalb weniger Sekunden. Die Löslichkeit des Diallylcadmiums in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und in Diäthyläther ist sehr gering; etwas besser löst es sich in Benzol, sehr gut in Tetrahydrofuran. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, die bei schnellem Arbeiten gerade noch möglich waren, sprachen für einen monomeren Bau der Verbindung.

Völlig analog wie das Diallylcadmium läßt sich aus Dimethylcadmium und Trimethylbor kristallines Dimethylallylcadmium darstellen.



Die reine, ebenfalls gelbe Verbindung unterscheidet sich vom Diallylcadmium nur wenig. Infolge einer etwas größeren thermischen Stabilität beginnt der Zerfall erst bei $10-12^\circ$. Laut kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ist die Verbindung ebenfalls monomer. Methallylverbindungen scheinen allgemein etwas stabiler zu sein als Allylverbindungen. So sind außer dem oben beschriebenen Dimethylallylcadmium auch das Dimethylallylnickel⁸ und das Dimethylallylzink⁴ thermisch stabiler als die entsprechenden einfachen Allylverbindungen.

Die Darstellung des Dicrotylcadmiums aus Dimethylcadmium und Tricrotylbor gestaltet sich sehr ähnlich, jedoch darf die Reaktionstemperatur hier -20° nicht überschreiten.

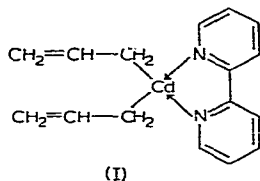


Die Neigung des Dicrotylcadmiums zur thermischen Zersetzung ist ganz besonders ausgeprägt. Beim plötzlichen Erwärmen auf Zimmertemperatur zerfällt die Verbindung explosionsartig. Selbst bei Temperaturen unterhalb von 0° ist die Stabilität der Substanz nicht sehr groß. So läßt sich bereits bei ihrer Darstellung niemals eine geringe Cadmiumausscheidung vermeiden. Das Dicrotylcadmium löst sich im Gegensatz zum Diallyl- und Dimethylallylcadmium nicht nur in Tetrahydrofuran, sondern auch recht gut in Diäthyläther. Aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel läßt sich die reine Verbindung durch Umkristallisieren in Form farbloser Kristalle erhalten.

Die drei beschriebenen Verbindungen sind äußerst oxydabel und entzünden sich im Gegensatz zu allen anderen Cadmiumdialkylen an der Luft sofort. Die große Reaktionsfreudigkeit dieser Substanzen wird besonders dadurch gekennzeichnet, daß

sie bereits bei -20° in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel Kohlendioxid aufnehmen. Als Reaktionsprodukte lassen sich nach entsprechender Aufarbeitung Vinyllessigsäure bzw. deren Derivate erhalten⁹.

Die gute Löslichkeit der Cadmiumdiallylverbindungen in Tetrahydrofuran ist offensichtlich auf eine Donator-Acceptor-Wechselwirkung zurückzuführen; definierte Tetrahydrofuranaddukte ließen sich jedoch nicht erhalten. Läßt man aber bei niedriger Temperatur auf Lösungen von Diallyl-, Dimethallyl- und Dicrotylcadmium 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin einwirken, so bilden sich sofort intensiv rote Komplexverbindungen. Mit Pyridin entstehen gelbe Addukte. In kristalliner Form isoliert wurde das Diallylcadmium-2,2'-Bipyridin-Addukt (I), das bei *ca.* $5-6^{\circ}$ unter Cadmiumausscheidung zerfällt.



Bei Einwirkung von Wasser oder besser von Alkohol auf Diallylcadmium entsteht als einziges Solvolyseprodukt Propen. Entsprechend liefert das Dimethallylcadmium ausschließlich Isobuten (2-Methylpropen). Kompliziertere Verhältnisse scheinen dagegen bei der Hydrolyse des Dicrotylcadmiums vorzuliegen. Führt man diese wegen der thermischen Empfindlichkeit der Verbindung bei -20° mit wasserhaltigem Hexanol aus, so entsteht entgegen der Erwartung als Hauptprodukt 1-Buten und nur in geringerem Maße nebeneinander *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten (Fig. 1).

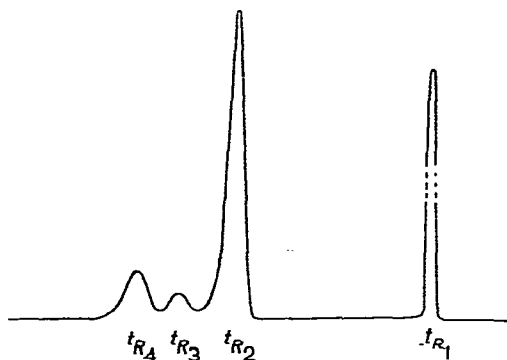
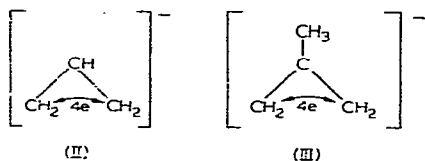


Fig. 1. Gaschromatogramm der bei der Hydrolyse von Dicrotylcadmium entstehenden Gase. (t_{R_1} = Inertgas, t_{R_2} = 1-Buten, t_{R_3} = *trans*-2-Buten, t_{R_4} = *cis*-2-Buten).

Die auffallend geringe Löslichkeit der drei Diallylcadmium-Verbindungen in Kohlenwasserstoffen und, etwas weniger ausgeprägt, auch in Diäthyläther macht einen stark polaren Bau der Verbindungen sehr wahrscheinlich. Tatsächlich wird durch das Protonenresonanzspektrum des Diallylcadmiums, das nur zwei Signale zeigt und einem A_4X -System entspricht, ein ionogener Bau bewiesen. Das Spektrum zeigt ein Quintett bei $\tau = 3.86$ ppm und ein Dublett bei $\tau = 7.14$ ppm im Intensitäts-

verhältnis 1 : 4, wobei die Kopplungskonstante jeweils 11 Hz beträgt. NMR-Messungen bei Temperaturen bis -100° lassen keine wesentlichen Veränderungen der Bindungsverhältnisse erkennen. Im Diallylcadmium scheinen demnach entsprechend dem Diallylzink³ und den Allylmagnesiumhalogeniden¹⁰ Allylanionen (II) mit delocalisierten π -Elektronen vorzuliegen. Im Dimethallylcadmium dürften ähnliche



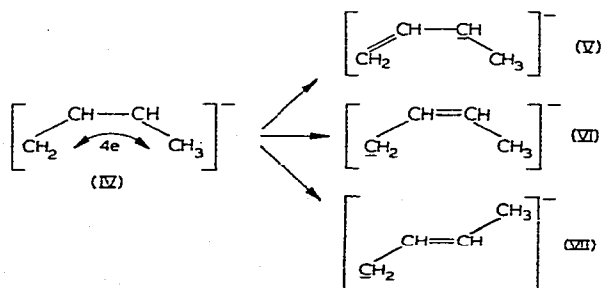
Bindungsverhältnisse vorliegen (III). Diese Verbindung ist erwartungsgemäß diamagnetisch. Die aus den einzelnen Inkrementen berechnete Molsuszeptibilität, die für den Fall von Allylgruppen mit ungestörten Doppelbindungen am Zinkatom ermittelt wurde, weicht jedoch vom gemessenen Wert erheblich ab (Meßtemperatur -54.2°).

$$\text{ber.: } \chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} = -102.52 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\text{gef.: } \chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} = -119.76 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Die erhöhte diamagnetische Suszeptibilität beim Dimethallylcadmium kann als Anhaltspunkt für die Anwesenheit delocalisierter π -Elektronen¹¹ und damit als eine Stütze für den ionogenen Aufbau dieser Verbindung gewertet werden.

Eine Diskussion der Struktur des Dicrotylcadmiums ist schwierig. Das Protonenresonanzspektrum der Verbindung ist sehr linienreich und gestattet keine sichere Auswertung. Die Bildung von *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten bei der hydrolytischen Spaltung könnte auf die Existenz mehrerer Isomere des Dicrotylcadmiums zurückgeführt werden. Berücksichtigt man jedoch die geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und besonders das Auftreten von 1-Buten als Hauptbestandteil der gasförmigen Hydrolysenprodukte, so muß man eine ionogene Struktur der Verbindung für wahrscheinlicher halten. Die Existenz mesomeriefähiger Crotylanionen [(IV)–(VII)] könnte zwanglos die Bildung aller drei bei der Hydrolyse entstehenden Gase erklären. Eine Anlagerung von Protonen an (V) würde 1-Buten ergeben, während eine Reaktion von (VI) und (VII) mit H^+ -Ionen zur Bildung von *cis*- und *trans*-2-Buten führen sollte.



EXPERIMENTELLER TEIL

Infolge der Luftempfindlichkeit der beschriebenen Cadmiumverbindungen wurden sämtliche Operationen unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt.

Darstellung des Diallylcadmiums

Triallylbor¹² (10.9 g) wird auf *ca.* -20° abgekühlt und unter magnetischer Rührung tropfenweise mit 17.4 g Dimethylcadmium¹³ versetzt. Diallylcadmium fällt sofort als gelbe kristalline Substanz aus, während das entstehende Trimethylbor gasförmig entweicht und in einer auf -50° gekühlten Falle praktisch quantitativ aufgefangen werden kann. Am Diallylcadmium noch anhaftende Reste des Trimethylbors lassen sich durch kurzfristiges Abpumpen bei -15° entfernen. Die kristalline Cadmiumverbindung wird danach zweimal mit gekühltem Pentan gewaschen und anschließend trockengesaugt. Die Ausbeute ist mit etwa 20 g nahezu quantitativ. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von 0° unter Cadmiumausscheidung. (Gef.: C, 37.07; H, 5.27; Cd, 57.72; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 177. $C_6H_{10}Cd$ ber.: C, 37.04; H, 5.18; Cd, 57.78%; Mol.-Gew., 194.6.)

Das Protonenresonanzspektrum wurde bei -10° in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und Tetramethylsilan als internem Standard bei 60 MHz aufgenommen. Da Diallylcadmium mit Tetrachlorkohlenstoff reagiert und die Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen zu gering ist, schieden diese für die Aufnahme des 1H -NMR-Spektrum aus.

Darstellung des Dimethallylcadmiums

In einem auf *ca.* -10° gekühlten Reaktionsgefäß werden zu 3.1 g Trimethallylbor⁴ 3.8 g Dimethylcadmium getropft. Das entstehende gelbe, bereits recht reine, Dimethallylcadmium fällt sofort kristallin aus. Zur weiteren Reinigung läßt es sich aus Diäthyläther umkristallisieren. Hierzu wird das Rohprodukt bei -10° in *ca.* 200 ml Äther gelöst. Nach Filtration kristallisiert aus der Lösung die analysenreine Verbindung beim Abkühlen auf -78° aus. Das Dimethallylcadmium zersetzt sich oberhalb von 5 – 10° . Die Ausbeute ist praktisch quantitativ und beträgt etwa 4 g. (Gef.: C, 42.94; H, 6.33; Cd, 50.67; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 230. $C_8H_{14}Cd$ ber.: C, 43.17; H, 6.34; Cd, 50.49%; Mol.-Gew. 222.6.)

Darstellung des Dicrotylcadmiums

In einem auf -20° gekühlten Kolben werden 5.6 g Dimethylcadmium langsam zu 3.1 g Tricrotylbor⁴ getropft. Bereits nach Zugabe weniger Tropfen der Cadmiumverbindung fällt das kristalline Dicrotylcadmium aus. Infolge einer unvermeidbaren geringen Cadmiumausscheidung ist der Niederschlag immer grau-grün gefärbt. Nach beendeter Zugabe des Dimethylcadmiums wird das entstandene Trimethylbor bei -20° im Vakuum abgesaugt und in einer Kühlfalle gesammelt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Diäthyläther umkristallisiert. Man löst die Substanz bei -35° in *ca.* 75 ml Äther, filtriert vom ausgeschiedenen Cadmium ab und kühlt die Lösung auf -78° . Bei dieser Temperatur scheidet sich reines, farbloses Dicrotylcadmium aus, das abfiltriert und bei -20° trockengesaugt wird. Die Verbindung beginnt sich etwa ab -5° langsam zu zersetzen. Die Ausbeute beträgt rund 6 g. (Gef.: C, 43.14; H, 6.20; Cd, 50.64; $C_8H_{14}Cd$ ber.: C, 43.17; H, 6.34; Cd, 50.49%.)

Darstellung des Diallylcadmium-2,2'-Bipyridins

In eine auf -15° gekühlte Lösung von 1.2 g Bipyridin in ca. 80 ml Hexan tropft man eine gekühlte Lösung von 1 g Diallylcadmium in wenigen ml Tetrahydrofuran. Das Reaktionsgemisch wird auf -78° gekühlt. Die zunächst ölig ausfallende, tiefrote Komplexverbindung kristallisiert innerhalb einiger Stunden. Sie wird abfiltriert, zweimal mit Hexan gewaschen und an der Pumpe trockengesaugt. (Gef.: C, 54.30; H, 5.35; Cd, 32.11; N, 8.02. $C_{16}H_{18}CdN_2$ ber.: C, 54.79; H, 5.17; Cd, 32.05; N, 7.98%.)

DANK

Die Autoren danken Herrn Dr. G. ENGELHARDT von der Arbeitsgruppe für Physikalische Methoden der Analytischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vielmals für die Aufnahme der Protonenresonanzspektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus Dimethylcadmium und Allylderivaten des Bors lassen sich Diallylcadmium, Dimethylallylcadmium und Dicrotylcadmium darstellen. Bei den genannten Verbindungen handelt es sich um ionogen gebaute Substanzen, deren chemische Eigenschaften eingehend beschrieben werden.

SUMMARY

Diallylcadmium, dimethylallylcadmium and dicrotylcadmium are obtained by reaction of dimethylcadmium with allyl derivatives of boron. These allyl compounds of cadmium are solids with an ionic structure. The properties of these substances are described.

LITERATUR

- 1 A. E. BORISOV, I. S. SAVEJEVA UND S. R. SERDIJUK, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 5 (1965) 924.
- 2 K. V. VIJAYARAGHAVAN, *J. Indian Chem. Soc.*, 17 (1940) 589.
- 3 K.-H. THIELE UND P. ZDUNNECK, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 10.
- 4 K.-H. THIELE, J. KÖHLER UND M. ARNSTEDT, zur Veröffentlichung in *J. Organometal. Chem.* vorgesehen.
- 5 G. WILKE UND B. BOGDANOVIĆ, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 756.
- 6 G. WILKE, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 10.
- 7 D. J. FOSTER, S. CHARLESTON UND E. TOBLER, *US-Patent* 3087947 vom 6. 4. 1960.
- 8 W. KEIM, Dissertation Aachen, Fakultät für Allgemeine Wissenschaften, 1963.
- 9 K.-H. THIELE, J. KÖHLER UND P. ZDUNNECK, bisher unveröffentlicht.
- 10 J. E. NORLANDER UND J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769.
- 11 J. D. DORFMAN, *Diamagnetismus und chemische Bindung*, Leipzig, 1964, S. 118.
- 12 A. V. TOPIEV, YA. M. LAUSHKIN UND A. A. PROKOROVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 129 (1959) 598.
- 13 E. KRAUSE, *Ber.*, 50 (1917) 1813.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 365-370