

ZUR DARSTELLUNG VON ALKYL-KUPFER-VERBINDUNGEN

K.-H. THIELE UND J. KÖHLER

Abteilung für anorganische und analytische Chemie des Chemischen Institutes der Technischen Hochschule Otto v. Guericke, Magdeburg (DDR)

(Eingegangen den 6. Oktober 1967)

SUMMARY

Pure copper alkyls may be prepared by reaction of anhydrous copper(II) chloride with zinc dialkyls at low temperature. The preparation of methylcopper, ethylcopper, propylcopper and 1 : 1 complexes of methylcopper with 2,2'-bipyridine and dimethylformamide is described. All these compounds are thermally instable and tend to decompose explosively.

ZUSAMMENFASSUNG

Reine Kupfer(I)alkyle lassen sich durch Umsetzung von wasserfreiem Kupfer(II)chlorid mit Zinkdialkylen bei tiefen Temperaturen erhalten. Im einzelnen wurden Methylkupfer, Äthylkupfer, Propylkupfer sowie 1 : 1-Addukte des Methylkupfers mit 2,2'-Bipyridin und Dimethylformamid isoliert. Alle genannten Verbindungen sind thermisch äußerst labil und neigen zum explosionsartigen Zerfall.

EINLEITUNG

Versuche zur Darstellung von Alkyl-Kupfer-Verbindungen durch Umsetzung von Kupferhalogeniden mit Zinkdialkylen wurden bereits in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts ausgeführt^{1,2}. Es konnten jedoch damals keine Hinweise auf die Existenz der gesuchten Verbindungen erhalten werden. Als erste kupferorganische Verbindung wurde in späteren Jahren das Phenylkupfer(I) in mehr oder minder reiner Form durch Reaktion von Kupfer(I)halogeniden mit Phenylmagnesiumbromid bzw. Phenyllithium dargestellt³⁻⁶.

Ein besonderes Interesse erlangte das Problem der Existenz von Alkyl-Kupfer-Verbindungen, nachdem man die katalytische Wirkung von Kupfer bei der Gewinnung von Methylsiliziumchloriden aus metallischem Silizium und Methylchlorid erkannt hatte. Hurd und Rochow führten diesen Effekt auf die primäre Reaktion von Methylchlorid mit Kupfer unter Bildung eines flüchtigen Methylkupfers zurück⁷. Zwar wurde diese Annahme durch spätere eingehende Untersuchungen von Müller und Gumbel widerlegt⁸, doch kann die Frage, ob vielleicht ein nicht flüchtiges Methylkupfer die katalytische Wirksamkeit bedingt, bisher nicht endgültig beantwortet werden. Immerhin ist in den letzten 20 Jahren die Existenz von festem Methylkupfer(I) bei niedrigen Temperaturen durch verschiedene Untersuchungen sichergestellt

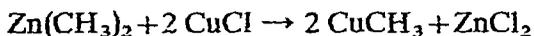
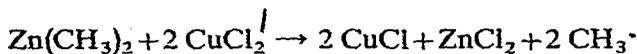
worden. So erhielten Gilman und Mitarbeiter hellgelbes, jedoch stark verunreinigtes Methylkupfer durch Einwirkung von Methyllithium, Dimethylmagnesium bzw. Methylmagnesiumchlorid auf Kupfer(I)- und Kupfer(II)halogenide^{5,9}. Zu einem reineren Produkt gelangten offensichtlich Costa und Mitarbeiter bei der Einwirkung von Tetramethylblei auf Kupfer(II)nitrat in alkoholischer Lösung bei tiefer Temperatur¹⁰. Entsprechend bildet sich nach Angabe der gleichen Autoren auch Äthylkupfer(I)¹¹. Infolge der großen Temperaturempfindlichkeit und der oberhalb von etwa -30° erfolgenden solvolytischen Zersetzungen der Kupferalkyle durch Alkohole ist ihre Präparation nach dieser Methode jedoch recht schwierig.

ERGEBNISSE

Eine relativ einfache, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von reinen Kupfer(I)alkylen besteht in der Umsetzung von wasserfreiem Kupfer(II)chlorid mit Zinkdialkylen bei *ca.* -50° in Diäthyläther als Lösungsmittel. So bildet sich Methylkupfer bei Einwirkung von überschüssigem Dimethylzink auf eine Suspension des Kupferhalogenids in dem genannten Lösungsmittel. Die braune Farbe des Kupfer(II)chlorids geht dabei in die leuchtend gelbe des Methylkupfers über, aus dem sich durch Auswaschen mit gekühltem Äther das gebildete Zinkchlorid vollständig entfernen läßt. Im Prinzip lassen sich auch andere protoneninaktive Lösungsmittel, z.B. *n*-Hexan als Reaktionsmedium verwenden, doch ist wegen der guten Löslichkeit des Zinkchlorids in Diäthyläther diesem Lösungsmittel der Vorzug zu geben.

Auf gleichartige Weise lassen sich durch Einwirkung von Diäthyl- bzw. Dipropylzink auf Kupfer(II)chlorid das rotbraune Äthylkupfer(I) und das orange-farbene Propylkupfer(I) erhalten.

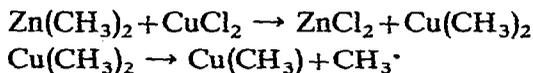
Zur Klärung des Reaktionsablaufes wurde bei -78° Kupfer(II)chlorid mit Dimethylzink in nur wenigen ml *n*-Hexan umgesetzt. Neben Methylkupfer und Zinkchlorid bildete sich ein Gas, das gaschromatografisch als ein Gemisch von Methan und Äthan identifiziert wurde. Ähnlich früheren Vorstellungen von Gilman⁵ läßt sich der Reaktionsmechanismus so deuten, daß das Kupfer(II)chlorid zunächst durch das Dimethylzink reduziert wird. Das dabei entstehende sehr feinteilige Kupfer(I)chlorid wird durch weiteres Dimethylzink sofort methyliert.



Die bei der Primärreaktion auftretenden Methylradikale dimerisieren teilweise zu Äthan, teils wirken sie dehydrierend auf die Lösungsmolekeln ein und gehen in Methan über. Für einen derartigen Reaktionsverlauf spricht die Tatsache, daß sich in Diäthyläther suspendiertes Kupfer(I)chlorid auch direkt bei etwa -50° durch Dimethylzink in Methylkupfer überführen läßt. Quantitativ läßt sich diese Umwandlung jedoch nicht ausführen, da das in Diäthyläther unlösliche Methylkupfer die Oberfläche der Kupferhalogenidpartikel bedeckt und damit einen vollständigen Umsatz verhindert.

Die Reaktion zwischen Kupfer(II)chlorid und Dimethylzink kann jedoch auch so gedeutet werden, daß primär Dimethylkupfer(II) entsteht, das bei der an-

gegebenen Reaktionstemperatur schnell unter Abspaltung von Methylradikalen in Methylkupfer(I) übergeht:



Für die Bildung von Äthyl- und Propylkupfer dürften entsprechende Vorstellungen gelten wie für die Darstellung des Methylkupfers.

Die thermische Stabilität der oben beschriebenen Kupferalkyle ist durchweg gering; sie zersetzen sich oberhalb von etwa -25° unter Kupferabscheidung. Bei Luftzutritt oder bei Berührung mit wärmeren Teilen von Apparaturen können trockene Kupferalkyle mit hoher Brisanz explodieren. Der Umgang mit diesen Substanzen ist daher nicht ungefährlich und sollte nur bei Beachtung aller Sicherheitsmaßnahmen erfolgen. Bei vorsichtiger Solvolyse mit gekühlten Alkoholen wird pro Mol Kupferalkyl 1 Mol Kohlenwasserstoff gebildet. Wie Fig. 1 zeigt, entsteht bei der Alkoholyse



Fig. 1. Gaschromatogramm des bei der Alkoholyse von Methylkupfer entstehenden Gases.

von Methylkupfer ausschließlich Methan.

Kupferalkyle sind erwartungsgemäß diamagnetisch. Für Methylkupfer wurde bei einer Temperatur von 173.3° K die Molsuszeptibilität bestimmt:

$$\begin{aligned} \text{ber.: } \chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} &= -26.79 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \\ \text{gef.: } \chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} &= -41.64 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die gegenüber dem berechneten Wert erhöhte Suszeptibilität ist bei Kupfer(I)-Verbindungen nicht ungewöhnlich; sie findet sich beispielsweise ähnlich beim Kupfer(I)cyanid¹².

Kupferalkyle reagieren mit Lewisbasen unter Komplexbildung. Nach Costa bildet Methylkupfer mit Triphenylphosphin ein thermisch sehr instabiles 1:3-Addukt¹³. Als weitere definierte Komplexe konnten von uns 1:1-Addukte des Methylkupfers mit 2,2'-Bipyridin und Dimethylformamid erhalten werden. Das in Äther und Kohlenwasserstoffen unlösliche braune Bipyridinaddukt $\text{CH}_3\text{Cu} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ entsteht beim Suspendieren von Methylkupfer in einer ätherischen Bipyridinlösung. Es ist ähnlich explosiv und luftempfindlich wie die reine Kupferverbindung. Das leuchtend gelbe Dimethylformamidaddukt $\text{CH}_3\text{Cu} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ fällt aus einer Lösung von wasserfreiem Kupfer(II)chlorid in Dimethylformamid auf Zugabe von Dimethylzink aus. Es zersetzt sich ab etwa -20° unter Kupferabscheidung. Im Gegensatz zu

den Alkylverbindungen anderer Nebengruppenelemente, z.B. des Titans¹⁴, erfolgt durch die Komplexbildung offensichtlich keine nennenswerte Stabilisierung des Methylkupfers.

Auf Grund der bisherigen Kenntnisse über Alkylverbindungen des Kupfers erscheinen exakte Aussagen über die vorliegenden Bindungsverhältnisse spekulativ. Bawn und Whitby¹⁵ schlossen aus der Elektronegativität der Methylgruppe und der Ionisierungsenergie des Kupfers auf einen weitgehend ionogenen Bau des Methylkupfers. Im Gegensatz dazu nehmen Costa und Mitarbeiter^{10,16} auf Grund des Infrarotspektrums des Methylkupfers eine σ -Bindung zwischen der Methylgruppe und dem Metallatom an und halten eine schwache Wechselwirkung zwischen Kupferatomen für möglich. Alle Anzeichen sprechen jedoch dafür, daß bei den Kupfer(I)-alkylen ganz ähnliche Bindungsverhältnisse wie bei Kupfer(I)halogeniden vorliegen, in denen auf Grund der starken polarisierenden Wirkung des Kupfers ein typischer Übergang zwischen einem ionogenen und einem covalenten Bindungszustand vorliegt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alkyl-Kupfer-Verbindungen sind äußerst luftempfindlich. Ihre Darstellung und Handhabung muß daher unter einem gereinigten Inertgas erfolgen.

Darstellung des Methylkupfers

Zu einer auf etwa -70° gekühlten Suspension von 1 g Kupfer(II)chlorid in 75 ml Diäthyläther tropft man 3 g Dimethylzink und rührt bei gleichbleibender Temperatur das Reaktionsgemisch weitere 4 Std. Anschließend dekantiert man den Äther vom entstandenen gelben Methylkupfer und wäscht dieses mehrmals mit wenig gekühltem Äther nach. Sobald sich in der Waschflüssigkeit keine Chloridionen mehr nachweisen lassen, wird das Methylkupfer bei etwa -50° an der Pumpe trocken gesaugt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Wegen der Explosionsgefahr der Substanz sollten nur kleine Mengen hergestellt werden. (Gef.: Cu, 78.22. CH_3Cu ber.: Cu, 80.88 %.) Nach Solvolyse mittels gekühltem Hexanol wurde das Verhältnis $\text{Cu}/\text{CH}_3 = 1/0.98$ gefunden.

Darstellung des Methylkupfer-2,2'-bipyridins

Etwa 1 g Methylkupfer wird bei -78° in 50 ml Diäthyläther suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 1.5 g Bipyridin in 30 ml Äther versetzt. Man rührt weitere 3 Std., wobei sich das gelbe Methylkupfer in die braune Komplexverbindung umwandelt. Man dekantiert anschließend das Lösungsmittel, wäscht zweimal mit je 50 ml gekühltem Äther und saugt die Substanz an der Pumpe trocken. Zur Analyse wurde das Addukt mit gekühltem Hexanol zerstört. Das entwickelte Methan wurde gasvolumetrisch bestimmt. Im getrockneten Solvolyserrückstand wurde das Cu/N-Verhältnis ermittelt. (Gef.: Cu, 26.43; Cu/ CH_3 , 1/0.95; Cu/N, 1/1.89. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{CuN}_2$ ber.: Cu, 28.08 %; Cu/ CH_3 , 1/1; Cu/N, 1/2.)

Darstellung des Methylkupfer-dimethylformamids

In eine auf -50° gekühlte Lösung von 1 g wasserfreiem Kupfer(II)chlorid in ca. 70 ml Dimethylformamid tropft man 3 g Dimethylzink und rührt das Gemisch

noch weitere 4 Std. Anschließend wird das gelbe ausgefallene Addukt bei tiefer Temperatur abfiltriert, mehrmals mit gut gekühltem Äther gewaschen und an der Pumpe bei etwa -30° trocken gesaugt. (Gef.: Cu, 41.23; N, 9.45. $C_4H_{10}CuNO$ ber.: Cu, 41.88; N, 9.23%.)

Darstellung des Äthylkupfers

Wasserfreies Kupfer(II)chlorid (1 g) wird in 70 ml Diäthyläther suspendiert und bei -78° unter Rühren mit 4 g Diäthylzink versetzt. Man rührt weitere 4 Std. und arbeitet das Reaktionsprodukt entsprechend dem Methylkupfer auf. Die Verbindung ist äußerst explosiv. (Gef.: Cu, 67.87. C_2H_5Cu ber.: Cu, 68.63%.)

Darstellung des Propylkupfers

Man tropft bei -78° zu einer Suspension von 1 g wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in 70 ml Diäthyläther 5 g Dipropylzink. Nach 4-Stündigem Rühren wird die Kupferverbindung wie das Methylkupfer isoliert. (Gef.: Cu, 60.02. C_3H_7Cu ber.: 59.59%.)

LITERATUR

- 1 G. BUCKTON, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 109 (1859) 225.
- 2 J. A. WANKLYN UND L. CARIUS, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 120 (1861) 69.
- 3 M. REICH, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 117 (1923) 322.
- 4 H. GILMAN UND J. M. STRALEY, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55 (1936) 821.
- 5 H. GILMAN, R. G. JONES UND L. A. WOODS, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1630.
- 6 G. COSTA, A. CAMUS, L. GATTI UND N. MARSICH, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 568.
- 7 D. T. HURD UND E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1057.
- 8 R. MÜLLER UND H. GÜMBEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 327 (1964) 302.
- 9 H. GILMAN UND L. A. WOODS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 435.
- 10 G. COSTA, A. M. CAMUS UND E. PAULUZZI, *Gazz. Chim. Ital.*, 86 (1956) 997.
- 11 G. COSTA, G. DE ALTI UND L. STEFANI, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis., Mat. Nat.*, 31 (1961) 267.
- 12 G. FOËX, C. J. GORTER UND L. J. SMITH, *Constantes Selectionnées, Diamagnetisme et Paramagnetisme*, Masson, Paris, 1957.
- 13 G. COSTA, G. PELLIZER UND F. RUBESSA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 961.
- 14 K.-H. THIELE UND J. MÜLLER, *Z. Chem.*, 4 (1964) 273.
- 15 E. BAWN UND F. J. WHITBY, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1947) 228.
- 16 G. COSTA UND G. DE ALTI, *Gazz. Chim. Ital.*, 87 (1957) 1273.