

BEITRAG ZUR KENNTNIS VON ALLYL-ZINK-VERBINDUNGEN II*. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON DIMETHALLYLZINK UND DICROTYLZINK

K.-H. THIELE, G. ENGELHARDT, J. KÖHLER UND M. ARNSTEDT

Abteilung für anorganische und analytische Chemie des Chemischen Institutes der Technischen Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg
und

Arbeitsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Institut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (DDR)

(Eingegangen den 3. Februar 1967)

EINLEITUNG

Das kürzlich beschriebene Diallylzink stellt eine gelbe, kristalline Substanz dar. Nach den bisherigen Ergebnissen, besonders auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vom AX_4 -Typ, liegt in der Verbindung ein dynamisches Allylsystem vor^{1,2}, wobei möglicherweise bei der gegenseitigen Umwandlung der covalenten Formen ionogen gebaute Zwischenstufen eine Rolle spielen. Die Verbindung unterscheidet sich damit grundsätzlich von allen bisher bekannten bei Zimmertemperatur flüssigen Zinkdialkylen. Außer dem Diallylzink ist von Dialkenylzink-Verbindungen bisher nur das farblose, flüssige Divinylzink beschrieben worden³, das sich, abgesehen von einer bedeutend geringeren thermischen Stabilität, dem Dimethylzink sehr ähnlich verhält. So bildet es beispielsweise wie dieses mit 2,2-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin gelbe Addukte.

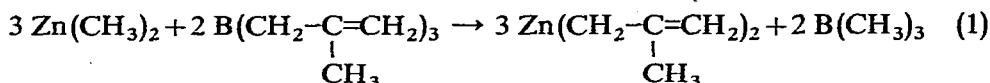
Allylverbindungen von vielen *d*-Elementen sind in den letzten Jahren besonders durch Arbeiten von Wilke und Mitarbeitern bekannt geworden². Die wenigen bisher untersuchten methylsubstituierten Allyl-Metall-Verbindungen unterscheiden sich kaum von den reinen Allylverbindungen. So entsprechen beispielsweise die Bindungsverhältnisse im Dimethallylnickel⁴ und im Dicrotylnickel⁵ weitgehend dem Diallylnickel⁶, wobei lediglich eine größere Stabilität der Methallyl-Verbindung auffällt. Ähnliche Erfahrungen wurden bei der Untersuchung substituierter π -Allylmetallhalogenide und π -Allylmetallcarbonyle gemacht⁷.

Das Diallylzink besitzt im Gegensatz zur Mehrzahl der Übergangsmetall-Allyl-Verbindungen mit vorwiegendem π -Bindungscharakter die oben schon erwähnten besonderen Bindungsverhältnisse, die weitgehend mit denen von Allylmagnesiumhalogeniden übereinstimmen⁸. Es erschien uns interessant zu prüfen, ob auch beim Zink die Allyl-, die Methallyl- und die Crotylverbindung eine analoge Konstitution und vergleichbare Eigenschaften besitzen. Zu diesem Zweck wurden das Dimethallylzink und das Dicrotylzink dargestellt und eingehend untersucht.

* Teil I siehe Ref. 1.

1. Dimethallylzink

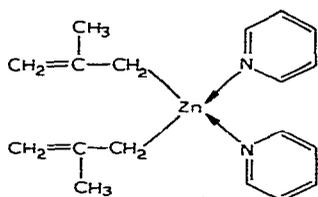
Entsprechend der Darstellung des Diallylzinks aus Dimethylzink und Triallylbor¹ läßt sich Dimethallylzink erhalten. Beim Zutropfen von Dimethylzink zu Trimethallylbor⁹ scheidet sich die gesuchte Zinkverbindung sofort kristallin aus, während das entstehende Trimethylbor gasförmig entweicht. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Umsetzung, deren Geschwindigkeit an eine Ionenreaktion erinnert, wird durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben:



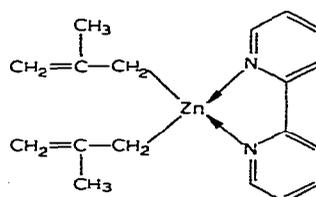
Das so erhaltene, bereits recht saubere Dimethallylzink läßt sich im Hochvakuum sublimieren. Bei einer Badtemperatur von 50° unter einem Druck von *ca.* 10⁻³ mm entstehen stark lichtbrechende, hellgelbe Kristalle, die als Folge eines ausgeprägten Thermochromeffektes unterhalb von etwa -30° völlig farblos werden. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen, daß die Verbindung monomer ist. Dimethallylzink löst sich gut in Diäthyläther und Tetrahydrofuran, dagegen nur sehr wenig in unpolaren Lösungsmitteln. Die reine Verbindung schmilzt unter Zersetzung (Zinkausscheidung) bei 68°. Geringfügige Verunreinigungen setzen die thermische Stabilität beträchtlich herab; dsgl. wirkt energiereiches Licht spaltend auf die Verbindung ein, so daß keine reproduzierbaren UV-Absorptionsspektren erhalten werden konnten.

Mit Luftsauerstoff reagiert Dimethallylzink unter Aufglühen; ähnlich heftig erfolgt die Umsetzung mit Wasser. Außer Zinkhydroxid entsteht Isobuten als einziges Hydrolysenprodukt.

Als Elektronenacceptor bildet das Dimethallylzink Komplexverbindungen mit starken Donatormolekeln. Es gleicht in dieser Beziehung dem Diallylzink¹⁰ und auch einfachen Zinkdialkylen¹¹. In Substanz wurden ein 1:2-Addukt mit



(I)



(II)

Pyridin (I) und als Chelatverbindung ein Komplex mit 2,2'-Bipyridyl (II) isoliert. (I) ist eine gelbe, kristalline, stark luftempfindliche Verbindung (Schmp. = 37°), die in Lösungsmitteln partiell in ein 1:1-Addukt und in freies Pyridin dissoziiert. So wurde z.B. in einer 0.016 M Lösung in Benzol ein Dissoziationsgrad von $\alpha = 29.5\%$ gefunden. (II) ist eine tiefrote Verbindung (Schmp. = 84°), deren Luftempfindlichkeit infolge des Chelateffektes gegenüber reinem Dimethallylzink deutlich abgeschwächt ist. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol lassen keine Aufspaltung des Komplexes erkennen.

Einige Aussagen über die Bindungsverhältnisse im Dimethallylzink gestattet dessen IR-Spektrum. Frühere Angaben über die Lage der C=C-Valenzschwingung im Dimethallylzink von Gaudemar^{1,2} sind nicht voll vergleichbar. Dieser Autor untersuchte die bei der Reaktion von Methallylhalogeniden mit metallischem Zink in Tetrahydrofuran entstehenden Lösungen. Nach unseren Kenntnissen entsteht jedoch bei dieser Umsetzung kein Dimethallylzink, sondern außer Nebenprodukten lediglich Methallylzinkhalogenid.

Das aufgenommene IR-Spektrum des Dimethallylzinks läßt keine exakten Schlüsse auf die Art der Zink-Methallyl-Bindung zu. Die bei einer Bindung mit vorwiegendem σ -Charakter zu erwartenden Zn-C-Valenzschwingungen lassen sich nicht eindeutig zuordnen, u.U. kann die mittelstarke Bande bei 570 cm^{-1} als $\nu_{\text{as}}(\text{ZnC})$ -Schwingung gedeutet werden. Die angeführte Bande ist sehr breit.

Die Lage der C=C-Valenzschwingung bei 1615 cm^{-1} ist gegenüber dem Methallylchlorid [$\nu(\text{C}=\text{C})\ 1660\text{ cm}^{-1}$] deutlich erniedrigt. Dieser Effekt ist vermutlich weniger auf eine gewisse Delokalisierung der π -Elektronen zurückzuführen als vielmehr auf die im Vergleich zum Chloratom geringere Elektronegativität des Zinkatoms. Dies wird deutlich, wenn man den Frequenzgang in der Reihe

	$\nu(\text{C}=\text{C})$	X (Pauling)
Methallyl-Cl	1660 cm^{-1}	3.0
Methallyl-H	1637 cm^{-1}	2.1
Methallyl-Zn	1615 cm^{-1}	1.6

betrachtet. Es sei bemerkt, daß Wilke und Mitarbeiter² für die σ -gebundene Methallylgruppe im Triäthylphosphin-Komplex des π -Methallyl-Ni- σ -Methallyls die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 1605 cm^{-1} finden.

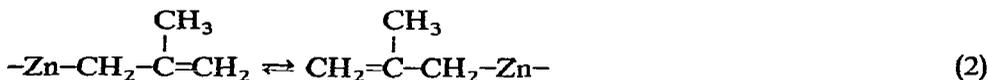
Erwartungsgemäß ist das Zinkdimethallyl diamagnetisch. Der aus den einzelnen Inkrementen berechnete Diamagnetismus weicht jedoch vom gefundenen Wert deutlich ab.

$$\chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} \text{ ber.: } -90.02 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} \text{ gef.: } -101.83 \pm 1.76 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Die erhöhte diamagnetische Suszeptibilität von $-11.81 \pm 1.76 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ spricht eventuell für das Vorhandensein delocalisierter Elektronen¹³, wie sie im Falle ionisch gebauter Übergangsformen eines dynamischen Allylsystems vorliegen müßten.

Eindeutigere Aussagen über die Bindungsverhältnisse gestattet das ¹H-NMR-Spektrum des Dimethallylzinks, das lediglich zwei nicht aufgespaltene Signale bei den τ -Werten 7.09 bzw. 8.32 ppm zeigt. Aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis von 4:3 geht die einzig mögliche Zuordnung unmittelbar hervor; das Signal bei 7.09 gehört zu den beiden CH₂-Gruppen, das bei 8.32 ppm zu der am mittelständigen C-Atom haftenden CH₃-Gruppe. Ein solches NMR-Spektrum mit vier identischen CH₂-Protonen läßt sich nur durch ein σ -gebundenes Methallylsystem erklären, das analog dem von Nordlander und Roberts⁸ untersuchten Allylmagnesiumbromid in einem raschen dynamischen Austausch steht, was sich formal folgendermaßen darstellen läßt:

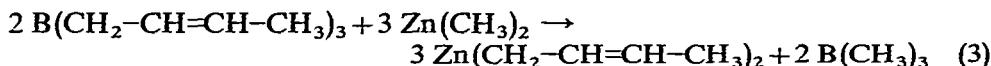


Ionische Formen vom Typ $\text{Zn}^{++} 2 \left[\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2} \right]^-$ liegen dabei bestenfalls sehr

kurzzeitig im Übergangszustand vor, andernfalls sollte durch die im Methallyl-Anion stark delokalisierten π -Elektronen eine Behinderung der freien Rotation der CH_2 -Gruppen auftreten, die sich im NMR-Spektrum durch Signalaufspaltung bemerkbar machen müßte. Dazu sei jedoch bemerkt, daß bis heute noch keine konkreten Vorstellungen über den Mechanismus der Austauschreaktion (2) bestehen. Möglicherweise verläuft die Reaktion über ionische Zwischenstufen: Orientierende Leitfähigkeitsmessungen in Tetrahydrofuran ergaben für das dem Dimethallylzink sehr ähnliche Diallylzink in 0.01–0.07 M Lösung eine molare Leitfähigkeit von $ca. 5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Zum Vergleich besitzt Zinkdiäthyl im gleichen Lösungsmittel in 0.02 M Lösung eine molare Leitfähigkeit¹⁴ von $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

2. Dicrotylzink

Die Darstellung des Dicrotylzinks gelingt durch Umsetzung von Tricrotylbor mit Dimethylzink entsprechend der Gleichung:



Das entstehende Trimethylbor entweicht gasförmig. Im Gegensatz zum Dimethallylzink fällt jedoch das Dicrotylzink in Form einer farblosen, klaren Flüssigkeit an. Eine Destillation der Verbindung ist nicht möglich, da sie sich oberhalb von 50° unter Zinkabscheidung schnell zersetzt. Bei starker Abkühlung wird die Verbindung sehr zähflüssig; eine Kristallisation erfolgt nur schwierig (Schmp. $0-1^\circ$). Dicrotylzink ist erwartungsgemäß diamagnetisch.

$$\text{ber.: } \chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} = -90.02 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\text{gef.: } \chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} = -108.85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Zinkdicrotyl löst sich gut in Äthern und auffallenderweise auch in Kohlenwasserstoffen. Nach Aussage kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen liegt es in Benzol monomer vor. Die reine Verbindung ist erheblich stärker temperatur- und lichtempfindlich als Dimethallylzink. An der Luft entzündet sich die Substanz. Bei der stürmisch verlaufenden Reaktion mit Wasser entsteht vorwiegend 1-Buten, daneben aber in geringeren, etwa gleich großen Mengen *cis*- und *trans*-2-Buten (Fig. 1). Damit liefert die Hydrolyse praktisch das gleiche Ergebnis, wie es bei der Einwirkung von Wasser auf Crotylmagnesiumbromid erhalten wird (Fig. 2). Im Gegensatz hierzu entsteht bei der Hydrolyse von Tricrotylbor fast ausschließlich 1-Buten (Fig. 3). In komplexchemischer Hinsicht verhält sich das Dicrotylzink der Dimethallylverbindung ähnlich. Bei Einwirkung von Pyridin entsteht ein gelbes, bei Zugabe von 2,2'-Bipyridyl ein tief rotes Addukt.

Die Aufnahme des IR-Spektrums des Dicrotylzinks zeigt im Erwartungsbereich der $\text{Zn}-\text{C}$ -Valenzschwingungen drei Banden bei 522 (m), 550 (m) und 586 (st)

cm^{-1} . Eine exakte Zuordnung ist schwierig; u. U. kann man die starke Bande bei 586 cm^{-1} der antisymmetrischen, die schwächere bei 522 cm^{-1} der symmetrischen Zn-C-Valenzschwingung zuordnen. Für diese Annahme sprechen die folgenden Überlegungen: Im flüssigen Dimethylzink fanden wir mit einer nur geringen Abweichung von früheren Angaben¹⁵ eine starke Bande bei 605 cm^{-1} , eine schwächere bei 508 cm^{-1} . Im Crotylbromid tritt die C-Br-Valenzschwingung bei 593 cm^{-1} (sst)

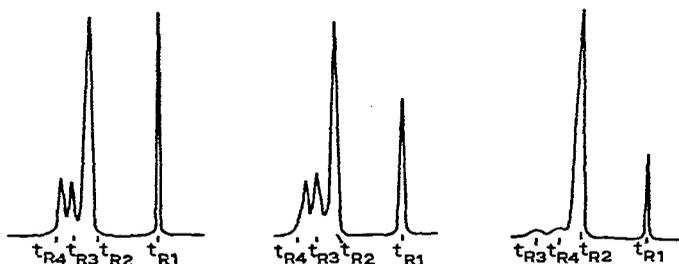


Fig. 1. Gaschromatogramm des durch Hydrolyse von Dicrotylzink entstehenden Gases. t_{R1} , Stickstoff; t_{R2} , 1-Buten; t_{R3} , *trans*-2-Buten; t_{R4} , *cis*-2-Buten.

Fig. 2. Gaschromatogramm des durch Hydrolyse von Crotylmagnesiumbromid entstehenden Gases.

Fig. 3. Gaschromatogramm des durch Hydrolyse von Tricrotylbor entstehenden Gases.

auf, also etwa in der gleichen Lage wie die $\nu(\text{Zn-C})$. Es erscheint dabei verständlich, daß eine durch die geringere Masse des Zn-Atoms gegenüber dem Br-Atom bedingte Frequenzzunahme durch eine zu erwartende Frequenzabnahme auf Grund der geringeren Elektronegativität des Zn-Atoms kompensiert wird. Zn-C- und Br-C-Valenzschwingungen könnten danach also im gleichen Bereich auftreten. Das Vorhandensein von Zn-C-Valenzschwingungen ist als wichtiger Hinweis auf das Vorliegen stärkerer σ -Anteile in der Zn-C-Bindung des Dicrotylzinks zu werten.

Weiterhin deutet die C=C-Valenzschwingung, die im Dicrotylzink bei 1635 cm^{-1} liegt, darauf hin, daß keine wesentliche Delokalisierung des π -Elektronensystems vorliegt, wie sie für eine denkbare ionische Struktur auftreten müßte. Vielmehr ist der Frequenzabfall von 35 cm^{-1} gegenüber dem Crotylbromid auf die geringere Elektronegativität des Zn-Atoms zurückzuführen, wie folgender Vergleich zeigt.

	$\nu(\text{C}=\text{C})$	X (Pauling)
Crotyl-Br	1670 cm^{-1}	2.8
(Crotyl) ₃ B	1652 cm^{-1}	2.0
(Crotyl) ₂ Zn	1635 cm^{-1}	1.6

Bei einer merklichen Delokalisierung der π -Elektronen sollten viel tiefer liegende C=C-Valenzschwingungen beobachtet werden. So findet z.B. McClellan¹⁶ bei Crotylmangan-Verbindungen für das $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4$ 1521 cm^{-1} , dagegen für das $\sigma\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit nicht delokalisiertem π -Elektronensystem 1642 cm^{-1} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dicrotylzinks ist in Fig. 4 wiedergegeben. Es hat nicht die einfache Form des dynamischen σ -Typs, wie sie beim Diallyl- bzw. Dimethylzink beobachtet wird. Das Spektrum läßt sich am besten als ein ABX_3Y_2 -Typ in der folgenden Weise diskutieren: Zunächst treten bei höherem Feld die beiden Signale der CH_2 - (Y) τ 8.71 ppm bzw. CH_3 -Protonen (X) τ 8.44 ppm auf, die durch Spin-Spin-Kopplung mit den olefinischen Protonen A und B jeweils in ein Dublett

aufspalten. Die Kopplungskonstanten betragen $J_{BY} = 8$ Hz und $J_{AX} = 6$ Hz. Die olefinischen Protonen A und B liegen erwartungsgemäß bei tieferen Feldstärken $\tau_A = 4.96$ ppm, $\tau_B = 4.22$ ppm. Sie bilden durch wechselseitige Kopplung ein AB-System mit J_{AB} 12 Hz, dessen A-Teil mit den 3 Protonen der CH_3 -Gruppe zu einem AX_3 und dessen B-Teil mit den 2 CH_2 -Protonen zu einem BY_2 -System aufspalten. Da $J_{AX} \frac{1}{2} J_{AB}$ beträgt, fallen jeweils zwei Linien der beiden Quartetts des AX_3 -Systems zusammen; man beobachtet 6 Linien für das Proton A. Das Signal des Protons B besteht aus zwei überlagerten Triplets, die auf Grund der Linienbreiten nicht mehr klar aufgelöst werden. Die Kopplungskonstanten J_{AY} , J_{BX} und J_{XY} sind 0 bzw. sehr klein, so daß keine weiteren Aufspaltungen beobachtet werden.

Das beobachtete NMR-Spektrum läßt eindeutige Aussagen auf die Bindungsstruktur zu. Die Gleichberechtigung der beiden CH_2 -Protonen zeigt, daß die freie Rotation der CH_2 -Gruppe um die C-C-Bindung nicht wesentlich behindert ist, d.h. es scheiden Strukturen mit delokalisierten π -Elektronen aus, wie sie für den ionischen oder π -Bindungstyp zu erwarten sind. Das Zn-Atom ist also im wesentlichen über

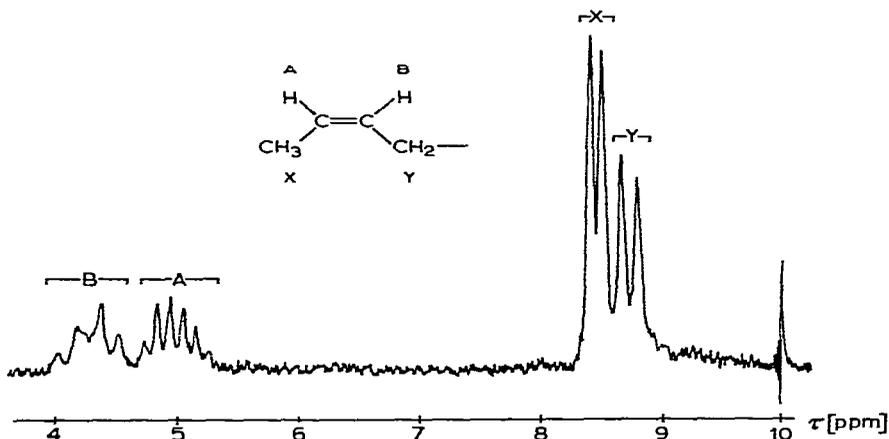
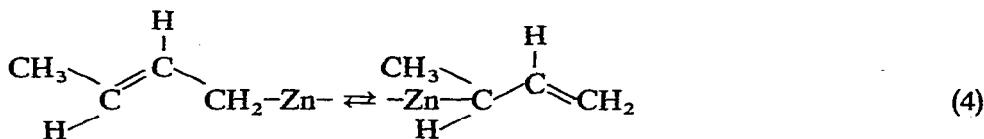


Fig. 4. ^1H -NMR-Spektrum des Dicrotylzinks.

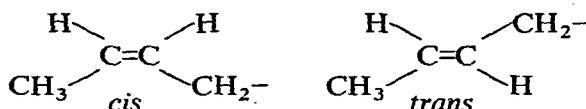
eine σ -Bindung an den Crotylrest gebunden, was bereits im Falle der Allyl- bzw. Methallylverbindungen festgestellt werden konnte. Beim Dicrotylzink läßt sich jedoch auch der bei den genannten Verbindungen beobachtete dynamische Austausch



weitgehend ausschließen, da danach für das Proton A und für die CH_2 -Gruppe ähnliche Abschirmungen, d.h. τ -Werte im etwa gleichen Bereich auftreten sollten. Tatsächlich beobachtet man jedoch deutlich unterschiedliche Verschiebungen: τ_A 4.96 ppm, τ_Y 8.71 ppm. Beim Diallylzink und Dimethallylzink mit dynamischer σ -Struktur waren Verschiebungen von ca. τ 7 ppm für die gleichberechtigten CH_2 -Gruppen beobachtet worden. Offensichtlich erfährt beim Dicrotylzink die CH_2 -

Gruppe durch die fehlenden π -Bindungsanteile und das wenig elektronegative Zinkatom eine Erhöhung der diamagnetischen Abschirmung, während das NMR-Signal des H-Atoms A durch die am Nachbar-C-Atom lokalisierte π -Bindung stark nach tieferem Feld hin verschoben wird.

Bei der diskutierten Struktur wären jedoch *cis-trans*-Isomere für die Crotylgruppe zu erwarten:



Die Entscheidung, welche Struktur bevorzugt vorliegt, ist nicht eindeutig zu treffen. Die Tatsache, daß zwischen den Protonen A und Y keine Kopplung beobachtet wird, spricht für die *cis*-Form, da allgemein eine "transoide" Kopplung (A-Y-Kopplung in der *cis*-Form!) nahe bei 0 liegende Kopplungskonstanten ergibt, während eine "cisoide" Kopplung (A-Y in *trans*!) im allgemeinen größere Werte ($J_{\text{cisoide}} \text{ ca. } 1\text{--}3 \text{ Hz}$) ergeben sollte¹⁷. Ebenfalls spricht die Kopplungskonstante J_{AB} 12 Hz mehr für eine *cis*-Struktur, da für die *trans*-Form meist größere Aufspaltungen (ca. 15–18 Hz) beobachtet werden¹⁸.

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß das Dicrotylzink in überwiegendem Maße in einer Struktur vorliegt, bei der das Zn-Atom mit einer σ -Bindung über die CH_2 -Gruppe mit dem Crotylrest verknüpft ist, wobei ein dynamischer Austausch nach (4), wenn überhaupt vorhanden, nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedlichen Substituenten an den beiden C-Atomen der Crotylgruppe zurückzuführen, die zu energetisch unterschiedlichen Zn-C-Bindungen führen würden. In Lösungsmitteln, deren Molekeln Donatoreigenschaften besitzen, scheint das Dicrotylzink einen mehr polaren Bau zu besitzen. Hierfür spricht die in 0.01 M Lösung in Tetrahydrofuran gemessene molare Leitfähigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Einwirkung von Wassermolekeln führt offensichtlich ebenfalls zur Ausbildung polarer Zwischenstrukturen; die Bildung von 1-Buten sowie *cis*- und *trans*-2-Buten bei der Hydrolyse des Dicrotylzinks wird unter dieser Annahme erklärbar. Die Möglichkeit, daß bereits bei der Darstellung der Verbindung bzw. schon bei der Gewinnung des Ausgangsstoffes Tricrotylbor eine gewisse Verschiebung der Doppelbindung im Crotylrest unter Wanderung eines H-Atoms erfolgt und somit das Dicrotylzink ein Isomerengemisch darstellt, kann ausgeschlossen werden. Einmal liefert Tricrotylbor als einziges Hydrolysenprodukt 1-Buten, zum anderen haften nach einer Deuterolyse des Dicrotylzinks die Deuteriumatome ausschließlich an gesättigten C-Atomen. IR-Messungen an dem bei der Deuterolyse entstehenden Gas ergaben C-D-Banden bei 2133 und 2160 cm^{-1} . Nach Angaben von Kempkes¹⁹ liegen $\geq\text{C-D}$ -Valenzschwingungen unterhalb von 2200 cm^{-1} und $=\text{C-D}$ -Valenzschwingungen oberhalb von 2200 cm^{-1} .

EXPERIMENTELLER TEIL

Infolge der Luftempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen wurden alle Operationen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Darstellung des Dimethallylzinks

Tropft man zu 6 g auf -20° gekühltem Trimethallylbor langsam 6 g Dimethylzink, so entweicht Trimethylbor, während das entstehende Dimethallylzink sofort kristallin ausfällt. Nach beendeter Umsetzung werden Reste des Trimethylbors und überschüssiges Dimethylzink im Vakuum abgesaugt. Das so erhaltene bereits sehr reine Dimethallylzink kann im Hochvakuum noch weiter gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt ca. 75% (7 g). Schmp. 68° . (Gef.: C, 55.02; H, 8.02; Zn, 37.09; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 176.5. $C_8H_{14}Zn$ ber.: C, 54.72; H, 8.04; Zn, 37.24% Mol.-Gew., 175.)

Darstellung des Dimethallylzink-bis-pyridins

Zu einer Lösung von 1.1 g Dimethallylzink in 10 ml Diäthyläther wird 1 g Pyridin getropft. Nach langsamer Zugabe von etwa 20 ml Hexan scheidet sich das Addukt in Form gelber Kristalle ab, die abfiltriert und trockengesaugt werden. Schmp. 37° . (Gef.: C, 62.58; H, 5.54; N, 8.50; Zn, 19.67; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 258. $C_{18}H_{24}N_2Zn$ ber.: C, 64.77; H, 5.25; N, 8.39; Zn, 19.59%; Mol.-Gew., 334.)

Darstellung des Dimethallylzink-2,2'-bipyridyls

Man tropft eine Lösung von 1 g 2,2'-Bipyridyl in 10 ml Diäthyläther bei -10° zu einer Lösung von 1.1 g Dimethallylzink in der gleichen Äthermenge. Die Komplexverbindung fällt in Form roter Kristalle aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und trockengesaugt. Schmp. 84° . (Gef.: C, 64.58; H, 6.82; N, 8.40; Zn, 19.85; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 322. $C_{18}H_{22}N_2Zn$ ber.: C, 65.16; H, 6.69; N, 8.44; Zn, 19.71%; Mol.-Gew. 331.)

Darstellung des Dicrotylzinks

5 g Dimethylzink werden bei einer Badtemperatur von 30° langsam zu 4.4 g Tricrotylbor²⁰ getropft. Man saugt das entstehende Trimethylbor an der Pumpe ab und erhält das Dicrotylzink als farblosen, flüssigen Rückstand. Die Ausbeute beträgt ca. 6 g, das entspricht 91% der Theorie. Schmp. $0-1^{\circ}$. (Gef.: C, 54.77; H, 8.33; Zn, 37.31; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 179. $C_8H_{14}Zn$ ber.: C, 54.72; H, 8.04; Zn, 37.24%; Mol.-Gew. 176.)

¹H-NMR-Messungen

Das NMR Spektrum des Dimethallylzinks wurde in Hexadeuterobenzol mit Tetramethylsilan als internem Standard bei 60 MHz aufgenommen. Die Vermessung des Dicrotylzinks erfolgte an der reinen, flüssigen Substanz mit Tetramethylsilan als internem Standard ebenfalls bei 60 MHz.

Deuterolyse des Dicrotylzinks

Das bei vorsichtiger Spaltung des Dicrotylzinks mittels D_2O entweichende Gas wurde in gekühltem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Von dieser Lösung wurde das IR-Spektrum im Bereich von $2000-2400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

DANK

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER und Herrn Dr. K. E. SCHWARZHANS vielmals für die Aufnahme des NMR-Spektrums des Dimethallylzinks sowie Herrn Dr. KALIES für die Ausführung der magnetischen Messungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Dimethallyl- und Dicrotylzink lassen sich durch Umsetzung von Dimethylzink mit Trimethallyl- bzw. Tricrotylbor erhalten. Die Eigenschaften beider Substanzen werden eingehend beschrieben. Durch gaschromatografische, magnetische und besonders durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen konnten die Bindungsverhältnisse in beiden Verbindungen weitgehend aufgeklärt werden.

SUMMARY

Dimethallylzinc and dicrotylzinc are obtained by the reaction of dimethylzinc with trimethallyl- or tricrotylboron. The properties of both substances are described in detail. The bonding between the metal and the alkenyl groups was considerably clarified by gas-chromatographic and magnetic measurements and especially by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy.

LITERATUR

- 1 K.-H. THIELE UND P. ZDUNNECK, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 10.
- 2 G. WILKE, B. BOGDANOVIĆ, P. HARDT, P. HEIMBACH, W. KEIM, M. KRÖNER, W. OBERKIRCH, K. TANAKA, E. STEINRÜCKE, D. WALTER UND W. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157.
- 3 B. BARTOCHA, H. D. KAESZ UND F. G. A. STONE, *Z. Naturforsch.*, 14b (1959) 352.
- 4 W. KEIM, Diss., TH Aachen, Fakultät für Allgemeine Wissenschaften, 1963.
- 5 G. WILKE, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 10.
- 6 G. WILKE UND B. BOGDANOVIĆ, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 756.
- 7 E. O. FISCHER UND H. WERNER, *Z. Chem.*, 2 (1962) 174.
- 8 E. NORDLANDER UND J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769.
- 9 G. F. HENNION, F.F.P. 1,174,864 vom 9. 5. 1957.
- 10 K.-H. THIELE, W. HANKE UND P. ZDUNNECK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 337 (1965) 63.
- 11 K.-H. THIELE UND P. ZDUNNECK, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 331.
- 12 M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 974.
- 13 J. G. DOREMAN, *Diamagnetismus und chemische Bindung*, Teubners Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1964, 1. Aufl., S. 118.
- 14 W. STROHMEIER UND F. SEIFERT, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 683.
- 15 G. E. COATES UND D. RIDLEY, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1870.
- 16 W. R. MC CLELLAN, H. H. HOEHN, H. N. CRIPPS, E. L. MUETTERTIES UND B. L. HOWK, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1601.
- 17 D. J. COLLINS, J. J. HOBBS UND S. STERNHELL, *Australian J. Chem.*, 16 (1963) 1030.
- 18 P. C. LAUTERBUR UND R. J. KURLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3405.
- 19 A. KEMPKE, Diss., TH Aachen, Naturwissenschaftliche Fakultät, 1959.
- 20 R. E. LYLE, E. J. DE WITT UND J. C. PATTISON, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 61.