

ÜBER DICYCLOALKYL-VERBINDUNGEN DES ZINKS

K.-H. THIELE, S. WILCKE UND M. EHRHARDT

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

(Eingegangen den 18. März 1968)

SUMMARY

Zinc dicycloalkyls are obtained by reaction of cycloalkylmagnesium halides with anhydrous zinc chloride. The preparation and characteristic properties of dicyclohexylzinc, dicyclopentylzinc, dicyclobutylzinc and dicyclopropylzinc are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Zink-dicycloalkyle lassen sich durch Umsetzung von Cycloalkylmagnesium-halogeniden mit wasserfreiem Zinkchlorid erhalten. Im folgenden werden die Darstellung sowie charakteristische Eigenschaften von Dicyclohexylzink, Dicyclopentylzink, Dicyclobutylzink und Dicyclopropylzink beschrieben.

EINLEITUNG

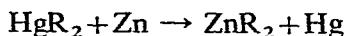
Die Chemie der "kleinen Ringe" hat in der letzten Zeit eine besonders intensive Bearbeitung erfahren. Bei der überwiegenden Mehrzahl der neu dargestellten und untersuchten Verbindungen handelt es sich jedoch um rein organische Derivate dieser Stoffklasse. Dagegen wurden bisher nur wenige Substanzen beschrieben, in denen Kohlenstoffatome von Cycloalkyl-Ringen an Metallatome gebunden sind. So sind lediglich einige Cyclohexyl-Derivate von Metallen, so z.B. das Dicyclohexylquecksilber¹ und das Dicyclohexylzinn², seit längerer Zeit bekannt. Angaben über einige Cycloalkyl-Verbindungen mit kleineren Kohlenstoffringen finden sich erst in der neueren Literatur; erwähnt seien speziell das Cyclobutyllithium³, das Cyclopropyllithium⁴, das Tricyclopropylbor⁵, das Tetracyclopropylblei⁶ und das Dicyclopropylquecksilber⁷. Weiterhin wurde kürzlich das wegen seiner Beziehung zur vorliegenden Arbeit interessierende Cyclohexylzink-bromid beschrieben⁸.

Zwecks einer eingehenden Betrachtung der Natur von Cycloalkyl-Metall-Verbindungen erschien es zweckmässig, eine lückenlose Reihe von Verbindungen eines ausgewählten Metalles mit Cycloalkyl-Resten steigender Ringgrösse zu untersuchen. Wegen ihres besonders einfachen strukturellen Aufbaues erscheinen für derartige Untersuchungen Zink-dicycloalkyle als besonders geeignet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die Darstellung von Zink-dialkylen und Zink-diarylen haben sich hauptsächlich folgende Methoden bewährt:

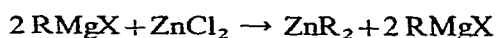
1. Die auf Frankland⁹ zurückgehende und später vor allem durch Kotscheschkow¹⁰ verbesserte Methode der Umsetzung von Quecksilber-dialkylen mit metallischem Zink:



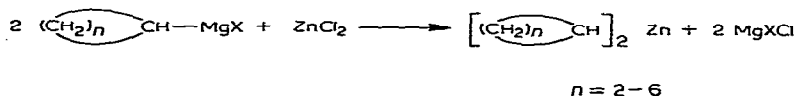
2. Die klassische Reaktion der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf metallisches Zink¹¹:



3. Die erstmals von Wendt empfohlene Umsetzung von Alkylmagnesium-halogeniden mit Zinkchlorid¹²:



Für die Darstellung von Zink-dicycloalkylen liefert die erste genannte Methode nur unbefriedigende Ergebnisse. So zerfällt das bei Einwirkung von Zink auf Dicyclohexylquecksilber in siedendem Xylol entstehende Dicyclohexylzink sehr rasch wieder unter Zinkabscheidung. Verwendet man das niedriger siedende Toluol als Lösungsmittel, so unterbleibt zwar dieser Zerfall, doch wird die Reaktionsgeschwindigkeit für praktische Zwecke zu klein. Immerhin lässt sich das gebildete Dicyclohexylzink nach Zusatz von 2,2'-Bipyridin zur Reaktionsmischung als tiefroter Komplex nachweisen. Aus Cycloalkyljodiden und aktiviertem Zink lassen sich die gesuchten Verbindungen wegen der zu hohen Reaktionstemperaturen ebenfalls nicht darstellen. Dagegen ist Methode 3 für die Gewinnung der Zink-dicycloalkyle anwendbar. So konnten bei Einhaltung spezieller Reaktionsbedingungen aus Cycloalkylmagnesium-halogeniden und Zinkchlorid gemäss der allgemeinen Gleichung



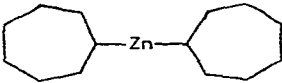
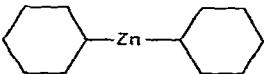
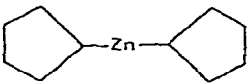
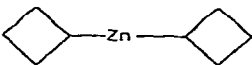
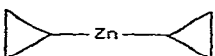
Lösungen von Dicycloheptylzink sowie Dicyclohexyl-, Dicyclopentyl-, Dicyclobutyl- und Dicyclopropylzink in Substanz erhalten werden. Die wesentlichsten Eigenschaften dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beim Vereinigen ätherischer Lösungen von Zinkchlorid und Cycloheptylmagnesium-bromid tritt eine deutliche Reaktionswärme auf. Nach Abscheidung der Hauptmenge der Magnesium-Verbindungen durch Zusatz von Xylol und Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt eine viskose Flüssigkeit. Diese enthält das stark luftempfindliche Dicycloheptylzink, das bereits wenig oberhalb 70° unter Zinkabscheidung zerfällt. Bei der Destillation des Rohproduktes im Hochvakuum geht bei 10⁻⁴ mm zwischen 60 und 70° eine farblose, halogenfreie Flüssigkeit über, die neben höheren Kohlenwasserstoffen (Bicycloheptyl!) etwa 50–65% Dicycloheptylzink enthält. Aus dem Destillat lässt sich nach Zusatz von Bipyridin das Dicycloheptylzink-2,2'-bipyridin in Substanz isolieren.

Dicyclohexylzink entsteht bei der Einwirkung von Cyclohexylmagnesium-

TABELLE I

EIGENSCHAFTEN VON ZINK-DICYCLOALKYLEN

Verbindung	Formel	Eigenschaften
Dicycloheptylzink	 $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{13})_2$	Sdp. $70-80^\circ/10^{-4}$ mm
Dicyclohexylzink	 $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	Sdp. $64-66^\circ/10^{-4}$ mm; Schmp. 55° ; Oberhalb 80° schneller Zerfall unter Zinkabscheidung; luft- und protolyse- empfindlich
Dicyclopentylzink	 $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_9)_2$	Sdp. $44-46^\circ/10^{-4}$ mm; Schmp. 36° (unter Zersetzung); schneller Zerfall oberhalb 40° ; sehr luft- und feuchtigkeitsemp- findlich
Dicyclobutylzink	 $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7)_2$	Sdp. $42-45^\circ/0.8$ mm; Schmp. -78° ; kein Zerfall unterhalb 100° ; reagiert mit Luftsauerstoff unter Entzündung
Dicyclopropylzink	 $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	Sdp. $61^\circ/4$ mm; schmp. -4° ; kein Zerfall unterhalb 100° ; reagiert mit Luftsauer- stoff unter Entzündung

bromid auf wasserfreies Zinkchlorid. Das bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches anfallende Rohprodukt enthält neben anderen Kohlenwasserstoffen das hochsiedende Bicyclohexyl (Sdp. 240°) als Verunreinigung. Im Gegensatz zur Cycloheptyl-Verbindung gelingt es jedoch, das Dicyclohexylzink durch Destillation im Hochvakuum rein darzustellen. Reines Dicyclohexylzink ist beim Aufbewahren unter Trockeneis unbegrenzt haltbar. Bei Zimmertemperatur scheidet die Substanz jedoch auch unter Lichtabschluss allmählich Zink aus und färbt sich dunkel. Bei einer Temperatur von $80-100^\circ$ erfolgt ein quantitativer Zerfall innerhalb weniger Minuten. Durch Luftsauerstoff wird die Substanz schnell zerstört, jedoch verläuft die Oxydation merklich langsamer als vergleichsweise beim offenkettigen Dihexylzink. Von kaltem Wasser wird Dicyclohexylzink kaum benetzt; durch heisses Wasser erfolgt eine rasche Hydrolyse.

Aus Cyclopentylmagnesium-bromid und wasserfreiem Zinkchlorid darstellbares Dicyclopentylzink lässt sich wie die Cyclohexyl-Verbindung nur durch eine Hochvakuumdestillation reinigen. Da Dicyclopentylzink thermisch sehr unbeständig ist, erfolgt bei der Destillation stets ein gewisser Zerfall unter Zinkabscheidung. Dabei neben leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen entstehendes Bicyclopentyl (Sdp. $188-189^\circ/753$ mm) lässt sich jedoch quantitativ von der im Kühler erstarrenden Zinkverbindung absaugen. Das bei tiefen Temperaturen unbegrenzt haltbare reine Dicyclopentylzink ist reaktiver als die Cyclohexyl-Verbindung. Es zerfällt unter

Zinkabscheidung langsam bereits bei Zimmertemperatur, schnell oberhalb des Schmelzpunktes. Die feste Substanz reagiert lebhaft mit Luftsauerstoff und Wasser.

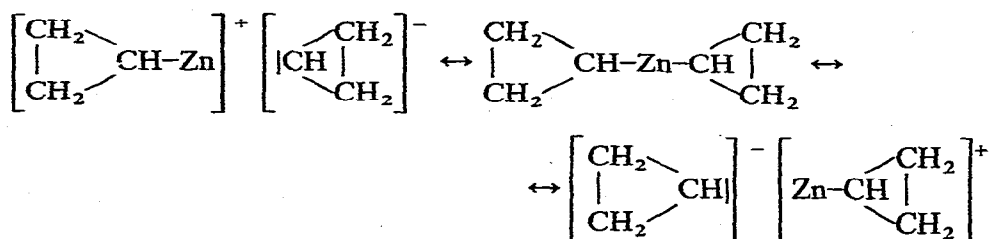
Das aus Cyclobutylmagnesium-bromid und Zinkchlorid erhältliche Dicyclobutylzink zeichnet sich im Gegensatz zu den Verbindungen des Zinks mit grösseren Cycloalkyl-Ringen durch eine auffallende thermische Beständigkeit aus. So lässt es sich unter vermindertem Druck destillieren, ohne dass bei Heizbadtemperaturen bis etwa 100° irgendwelche Zersetzungserscheinungen zu beobachten sind. Dicyclobutylzink ist bei Zimmertemperatur eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. In vieler Beziehung verhält sich die Cyclobutyl-Verbindung ähnlich wie das offenkettige Dibutylzink.

Dicyclopentylzink, darstellbar aus Cyclopentylmagnesium-chlorid und Zinkchlorid, gleicht in seinen Eigenschaften der Cyclobutyl-Verbindung. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende und thermisch recht stabile Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung durch Destillation im gewöhnlichen Vakuum reinigen lässt. Die Substanz verbrennt bei Luftzutritt und reagiert äusserst heftig mit Wasser.

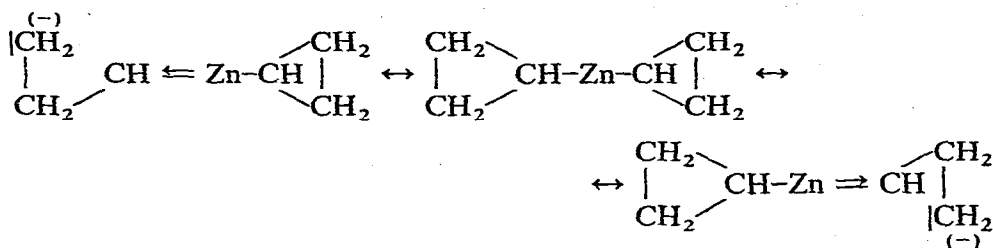
Alle beschriebenen Zink-dicycloalkyle sind in Kohlenwasserstoffen und Äthern sehr gut löslich; zum Teil sind sie mit diesen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar. Sie zeichnen sich weiterhin mit Ausnahme des Dicyclobutylzinks im Vergleich zu den offenkettigen Zink-dialkylen vergleichbarer Molekelgrösse durch auffallend hohe Schmelzpunkte aus.

Ein Vergleich der Zink-dicycloalkyle bezüglich ihrer Sauerstoff-Empfindlichkeit zeigt eine abnehmende Reaktivität bei steigender Ringgrösse der Cycloalkyl-Reste. Die Ursache hierfür wird einmal in einem "Umhüllungseffekt", d.h. in einer zunehmenden Abschirmung des Zinkatoms durch die mit Ausnahme des Cyclopropyl-Restes nicht planar gebauten Cycloalkyl-Reste zu suchen sein. Zum anderen spielt wohl ein gewisser "Verdünnungseffekt" eine Rolle, indem mit steigendem Molekulargewicht der Verbindungen die Anzahl der durch Sauerstoff gefährdeten Zn-C-Bindungen pro Volumeneinheit vermindert wird. Zink-dicycloalkyle bilden mit geeigneten Ligandenmolekeln definierte Donator-Acceptor-Komplexe. Über die eingehend untersuchten Addukte mit 2,2'-Bipyridin wird demnächst an anderer Stelle berichtet¹³.

Es ist auffallend, dass Dicyclopentyl- und Dicyclobutylzink thermisch wesentlich stabiler sind als ihre Homologen mit grösseren Ringsystemen am Zinkatom. Die Ursache für das beobachtete Verhalten lässt sich möglicherweise auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse zwischen dem Zinkatom und den Cycloalkyl-Resten zurückführen. So besitzen Cyclopropyl- und Cyclobutyl-Gruppen höhere Elektronegativitäten als Cycloalkyl-Reste mit einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen¹⁴. Demnach lässt sich der Bindungszustand der Molekeln des Dicyclopentylzinks durch Überlagerung polarer und unpolarer Strukturen beschreiben.



Für das Dicyclobutylzink gelten ganz analoge Verhältnisse. Darüber hinaus könnte die Ursache für die Stabilität des Dicyclopropyl- und des Dicyclobutylzinks in der Ausbildung zusätzlicher $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungsanteile zwischen dem Zinkatom und Ring-Kohlenstoffatomen zu suchen sein.



Ähnliche Mesomerieverhältnisse wurden auf Grund von Dipolmessungen und der Diskussion von IR-Spektren bezüglich der integralen Extinktionskoeffizienten der C-H-Schwingungen von Roberts und Chambers¹⁴ u.a. für Cyclopropyl- und Cyclobutylhalogenide diskutiert. Im allgemeinen ist jedoch das Zink wegen des hohen Ionisationspotentials seiner d^{10} -Elektronen nicht in der Lage, diese für π -Bindungen zur Verfügung zu stellen¹⁵. Im Gegensatz zum Zn^{2+} -Ion ist aber in Zink-dialkylen mit ihrem weitgehend kovalenten Bindungscharakter nur eine geringe Aufladung des Zinkatoms anzunehmen, was zu einer Anhebung der $3d$ -Orbitale aus ihrem Grundzustand führt und die Ausbildung von π -Bindungen begünstigt. Entsprechend konnte vor kurzem von verschiedenen Autoren die Ausbildung von $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen in Dialkylzink-Komplexen nachgewiesen oder zumindest sehr wahrscheinlich gemacht

TABELLE 2

ABSORPTIONSBANDEN VON ZINK-DICYCLOALKYLEN UND CYCLOALKYLBROMIDEN IM BEREICH VON 420–1500 cm^{-1}

R = Cyclohexyl		R = Cyclopentyl		R = Cyclobutyl		R = Cyclopropyl	
R_2Zn	RBr	R_2Zn	RBr	R_2Zn	RBr	R_2Zn	RBr
453 s		435 s		435		458 s	
486							
510 s		512				540 s	
525 s				554 s			
625 s				607 s			
654	662		714	684 s	698		766
803 s	794					816 s	806
840 s				910 s	901	883 s	863
865 s	858	890 s	901		939		
990 s	978	943		1000 s	1010	1024 s	1020
1115	1120	1042 s	1042	1042		1050 s	1045
1168		1081 s		1108 s	1082	1112	
1254 s	1261	1213	1220	1190	1192	1183 s	
1282		1286		1251 s	1250	1250 s	1260
1340 s	1355	1311 s	1323	1292			
				1310			
				1415 s		1441	1419
				1447 s	1453	1463	1453

werden^{16,17}. Es ist daher durchaus nicht abwegig, für Dicyclopropyl- und Dicyclobutylzink ähnliche Bindungsverhältnisse am Zinkatom anzunehmen.

In Tabelle 2 sind im Bereich von 400–1600 cm^{-1} die IR-Banden der in Substanz erhaltenen Zink-dicycloalkyle zusammengefasst. Zum Vergleich wurden diesen die Banden der entsprechenden Cycloalkylbromide¹⁵ gegenübergestellt. Von besonderem Interesse wäre die Lage der Banden der Zn–C-Schwingungen. Nach Angaben von Thompson und Mitarbeitern¹⁸ liegt eine Zn–C-Pendelschwingung (rocking) bei 617 cm^{-1} und eine Zn–C-Valenzschwingung (stretching) bei 704 cm^{-1} . Fast die gleichen Wellenzahlen (615 und 707 cm^{-1}) werden von Coates und Rindley¹⁹ angegeben, jedoch erfolgt die Zuordnung der Banden im genau umgekehrten Sinne. Die entsprechenden Absorptionsbanden¹⁹ für das Diäthylzink liegen bei 562 und 619 cm^{-1} . Die entsprechenden Zn–C-Schwingungen der Zink-dicycloalkyle sollte man daher ebenfalls im Bereich von etwa 400–700 cm^{-1} erwarten. Mit Ausnahme des relativ bandenreichen Dicyclohexylzinks weisen die drei anderen Verbindungen in diesem Bereich auch tatsächlich nur zwei oder drei ausgeprägte Absorptionsmaxima auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zink-dicycloalkyle und deren Komplexe mit 2,2'-Bipyridin sind stark luftempfindlich. Die Darstellung und Handhabung dieser Substanzen muss daher unter einem Inertgas erfolgen.

Darstellung des Dicyclohexylzinks

Aus 30 g aktivierten Magnesiumspänen, 145 g Cyclohexylchlorid (1.25 Mol) und 300 ml Diäthyläther wird eine Cyclohexylmagnesium-chlorid-Lösung dargestellt. Diese enthält 70% aktive Grignardverbindung. Zu dieser tropft man unter Rühren eine Lösung von 54 g (0.4 Mol) wasserfreien Zinkchlorid in 150 ml Äther. Anschliessend rührt man noch 1 Stunde, versetzt mit 200 ml Xylol und filtriert die Magnesiumsalze ab. Nunmehr wird zunächst der Äther und anschliessend im Vakuum die Hauptmenge des Xylols abdestilliert. Man filtriert abermals und destilliert im Hochvakuum weiter. Bei 10^{-4} mm gehen nach Lösungsmittelresten zwischen 40 und 50° zunächst höher siedende Kohlenwasserstoffe (Bicyclohexyl!) über. Das anschliessend bei 64–66° destillierende reine Dicyclohexylzink erstarrt im Kühler (Schmp. 55°) und wird durch vorsichtiges Erwärmen in ein Schlenkgefäss überführt. Die Ausbeute beträgt etwa 20 g. (Gef.: C, 62.55; H, 9.54; Zn, 28.16. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Zn}$ ber.: C, 62.21; H, 9.57; Zn, 28.22%.)

Darstellung des Dicyclopentylzinks

Zu einer aus 30 g Magnesium und 186 g (1.25 Mol) Cyclopentylbromid erhaltenen ätherischen Cyclopentylmagnesium-chlorid-Lösung (Gehalt an aktiver Grignardverbindung ca. 75%) tropft man unter Rühren eine Lösung von 60 g (0.44 Mol) wasserfreien Zinkchlorids in Äther. Nach beendeter Umsetzung versetzt man mit 300 ml Xylol. Nach Filtration und Abtrennung der Lösungsmittel (s.o.) wird die verbleibende Flüssigkeit im Hochvakuum destilliert. Nach einer kleinen Menge Bicyclopentyl geht bei einer Badtemperatur von 50–65° die reine Verbindung bei 10^{-4} mm zwischen 44 und 46° über. Zwecks Vermeidung der Bildung von Zerset-

zungsprodukten bricht man zweckmässigerweise die Destillation vorzeitig ab. Die Ausbeute beträgt etwa 17 g. Schmp. 36° . (Gef.: C, 59.18; H, 8.68; Zn, 32.16. $C_{10}H_{18}Zn$ ber.: C, 58.98; H, 8.91; Zn, 32.10%.)

Darstellung des Dicyclobutylzinks

Cyclobutylbromid (67 g, 0.5 Mol) wird mit 12 g Magnesium in Diäthyläther in eine Cyclobutylmagnesium-bromid-Lösung überführt. Bei einem Gehalt von etwa 55–60% aktiver Grignard-Verbindung tropft man eine ätherische Lösung von 18.5 g (0.14 Mol) Zinkchlorid hinzu. Nach beendeter Umsetzung und Abtrennung der ausgeschiedenen Magnesiumsalze wird die hellgelbe Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt, mit der gleichen Menge n-Hexan versetzt, erneut filtriert und destilliert. Nach den Lösungsmitteln geht das reine Dicyclobutylzink bei einer Badtemperatur von $80\text{--}100^{\circ}$ unter einem Druck von 0.8 mm bei $42\text{--}44^{\circ}$ über. Die Ausbeute beträgt etwa 7 g. (Gef.: C, 55.38; H, 8.23; Zn, 36.33. $C_8H_{14}Zn$ ber.: C, 54.72; H, 8.04; Zn, 37.24%.)

Darstellung des Dicyclopropylzinks

Man stellt aus 121 g (1 Mol) Cyclopropylbromid und 24.2 g Magnesium eine ätherische Cyclopropylmagnesium-bromid-Lösung her. Diese enthält nur etwa 35% aktive Grignard-Verbindung. Hierzu wird eine ätherische Lösung von 23.6 g (0.17 Mol) Zinkchlorid getropft. Nach Filtration entfernt man die Hauptmenge des Äthers, versetzt mit 200 ml n-Heptan und destilliert unter vermindertem Druck. Nach den Lösungsmitteln siedet das reine Dicyclopropylzink unter einem Druck von 4 mm bei 60° . Schmp. -4° . Die Ausbeute beträgt etwa 8 g. (Gef.: C, 49.44; H, 7.06; Zn, 44.25. $C_6H_{10}Zn$ ber.: C, 48.85; H, 6.83; Zn, 44.31%.)

LITERATUR

- 1 G. GRÜTTNER, *Ber.*, 47 (1914) 1655.
- 2 E. KRAUSE UND R. POHLAND, *Ber.*, 57 (1924) 532.
- 3 N. ALEXANDROU, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 301; D. SEYFERTH UND H. M. COHEN, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 15 und dort zitierte frühere Literatur.
- 4 D. E. APPELQUIST UND D. F. O'BRIEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 743.
- 5 R. KÖSTER, Privatmitteilung.
- 6 E. C. JUENGE UND R. D. HOUSER, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2040.
- 7 E. TOBLER UND D. J. FORSTER, *Z. Naturforsch.*, 176 (1962) 135.
- 8 R. F. GALIULINA, N. N. ŠABANOVA UND G. G. PETUCHOV, *Z. Obshch. Chim.*, 36 (1966) 1290.
- 9 E. FRANKLAND UND D. F. DUPPA, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 130 (1864) 118.
- 10 K. A. KOTSCHESCHKOW UND A. N. NESMEJANOW, *Ber.*, 67 (1934) 1138.
- 11 E. FRANKLAND, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 71 (1849) 171.
- 12 B. WENDT, *Diss.*, Technische Hochschule, Berlin, 1923.
- 13 K.-H. THIELE, H. RAU, U. EHRHARDT UND S. WILCKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 14 J. D. ROBERTS UND V. C. CHAMBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5031.
- 15 J. LEWIS, R. S. NYHOLM UND D. J. PHILIPS, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2177.
- 16 J. G. NOLTES UND J. W. G. VAN DEN HURK, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 222.
- 17 H. RAU, *Diss.*, Fakultät für Chemie und Energie der TH Magdeburg, 1966.
- 18 H. W. THOMPSON, J. W. LINNET UND F. J. WAGSTAFFE, *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 797.
- 19 G. E. COATES UND D. RINDLEY, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1870.