

FRANK KLANBERG und HANS WOLFGANG KOHLSCHÜTTER

## Die Reaktion des Lithiumalanats mit Brom, Jod und Jodwasserstoff

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 14. Oktober 1960)

Lithiumalanat reagiert in geeigneten organischen Lösungsmitteln mit Jod oder Brom nach der Gleichung



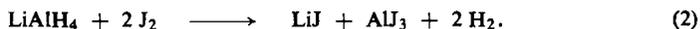
Die dabei gebildeten Lithiumheptahalogenodialuminate werden isoliert und einige ihrer Eigenschaften beschrieben.

Der anionische Wasserstoff in den komplexen Hydriden des Bors und Aluminiums besitzt eine ausgeprägte Reaktionsbereitschaft gegenüber elektrophilen Reagenzien. So reagiert Lithiumalanat mit potentiellen Protonendonatoren in der allgemeinen Form



Beispiele für diesen Reaktionstyp sind die Umsetzungen von  $\text{LiAlH}_4$  mit  $\text{HCN}$ <sup>1)</sup>,  $\text{H}_4\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>2)</sup>, Hexin-(1)<sup>3)</sup> und  $\text{HN}_3$ <sup>4)</sup>. Formal erfolgt also lediglich ein Ligandenaustausch des tetraedrisch koordinierten Aluminiums.

Von den Reaktionen des  $\text{LiAlH}_4$  mit Halogenen ist bisher nur die Umsetzung mit Jod untersucht. H. FELKIN<sup>5)</sup> nahm folgende Reaktionsgleichung an



Die unmittelbare Bildung von Wasserstoff in Reaktion (2) überrascht, weil die analoge Umsetzung von Aluminiumalkylen mit Jod in glatter Reaktion zu Aluminiumjodid und Alkyljodid führt<sup>6)</sup>. Man würde auch in Reaktion (2) Jodwasserstoff als gasförmiges Reaktionsprodukt erwarten. Aus diesem Grunde wurde die Reaktion nochmals untersucht.

$\text{LiAlH}_4$ , in Benzol suspendiert, liefert bei Zusatz von Jod in fast quantitativer Ausbeute die nach Gleichung (2) zu erwartende Menge Wasserstoff. Nur 1–2% des gasförmigen Reaktionsproduktes bestehen aus Jodwasserstoff. Aus der Reaktionslösung konnte eine neue Koordinationsverbindung des Aluminiums, das Lithiumheptajododialuminat, isoliert werden. Gleichzeitig entstand ein Mol. Lithiumjodid, das in  $\text{C}_6\text{H}_6$  unlöslich ist. Die Umsetzung entspricht der Gleichung



<sup>1)</sup> G. WITTIG und H. BILLE, Z. Naturforsch. 6b, 226 [1951].

<sup>2)</sup> M. GOEHRING und G. ZIRKER, Z. Naturforsch. 10b, 58 [1955].

<sup>3)</sup> G. B. SMITH, D. H. MCDANIEL, E. BIEHL und C. A. HOLLINGSWORTH, J. Amer. chem. Soc. 82, 3560 [1960].

<sup>4)</sup> E. WIBERG und H. MICHAUD, Z. Naturforsch. 9b, 495 [1954].

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France 18, 347 [1951].

<sup>6)</sup> S. A. BARTKIEWICZ und J. W. ROBINSON, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 20, 326 [1959].

Die Wahl des Lösungsmittels spielt bei Reaktion (3) eine entscheidende Rolle. Arbeitet man in Diäthyläther, so nimmt zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, verglichen mit Benzol, zu; es entfällt aber die Möglichkeit der selektiven Extraktion eines der Reaktionsprodukte, da sich die Löslichkeiten von LiJ und LiAl<sub>2</sub>J<sub>7</sub> in Äther kaum unterscheiden. Die analytische Zusammensetzung des extrahierten Gemisches täuscht dann die Formel LiAlJ<sub>4</sub> vor <sup>7)</sup>.

Die Bildung der Verbindung LiAl<sub>2</sub>J<sub>7</sub> bei Reaktion (3) wird durch die Ergebnisse einer konduktometrischen Studie <sup>8)</sup> über die Reaktion zwischen LiAlH<sub>4</sub> und AlJ<sub>3</sub> in Diäthyläther gestützt. Die dort erhaltenen Titrationskurven konnten nur durch die Annahme von Li<sup>⊖</sup>- und Al<sub>2</sub>J<sub>7</sub><sup>⊖</sup>-Ionen gedeutet werden; für das einfache AlJ<sub>4</sub><sup>⊖</sup>-Anion lagen keine Anzeichen vor.

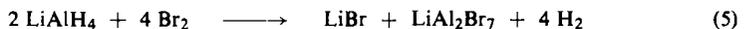
LiAl<sub>2</sub>J<sub>7</sub> entsteht auch bei der Umsetzung von Lithiumalanat in Toluol oder Xylol mit Jodwasserstoff. Diese Reaktion gehorcht der Gleichung



Bereits bei  $-96^\circ$  (einer Temperatur, bei der sich fester Jodwasserstoff erst in schmelzendem Toluol lösen muß) ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß. Ähnlich heftig verläuft die Reaktion bei  $-116^\circ$  in Diäthyläther. In n-Hexan dagegen ist der Umsatz nur schleppend und niemals quantitativ. Mit Jod reagiert LiAlH<sub>4</sub> in n-Hexan selbst bei längerem Kochen unter Rückfluß nicht nennenswert. Auch in flüssigem Jodwasserstoff findet bei  $-35^\circ$  praktisch keine Reaktion mit LiAlH<sub>4</sub> statt.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionen (3) und (4) beruht offensichtlich auf einer Solvatisierung des LiAl<sub>2</sub>J<sub>7</sub>. Diese kann entweder durch Ion-Dipol-Wechselwirkung mit dem Kation oder bei Aromaten durch Bildung sog. „σ-Komplexe“ stattfinden. In den Systemen ArH/Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>9)</sup> und ArH/Al<sub>2</sub>Br<sub>7</sub><sup>10)</sup> sind derartige Verbindungsbildungen bekannt.

Brom setzt sich mit Lithiumalanat ganz analog wie Jod um.



Schwieriger ist lediglich die Wahl des Reaktionsmediums, da Brom mit vielen organischen Lösungsmitteln direkt reagiert. Benzol erwies sich am geeignetsten, obwohl das als Nebenprodukt anfallende Brombenzol dem LiAl<sub>2</sub>Br<sub>7</sub> hartnäckig anhaftet. Seine Entfernung gelingt nur durch längeres Erhitzen auf mindestens  $80^\circ$  im Hochvakuum.

Das vorliegende experimentelle Material liefert einige Aufschlüsse über den wahrscheinlichen Mechanismus der Reaktion (3). Der einleitende Schritt besteht stets in der Einwirkung eines gelösten Jodmoleküls auf das in Aromaten als feste Phase vorliegende Li<sup>⊖</sup>AlH<sub>4</sub><sup>⊖</sup>. Wie die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff und von Aluminiumalkylen mit Jod beweist, ist das Jodmolekül genügend elektrophil, um die kovalente Al-H- bzw. Al-C-Bindung unmittelbar zu sprengen. Auf Grund der vergleichsweise höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion mit LiAlH<sub>4</sub> ist

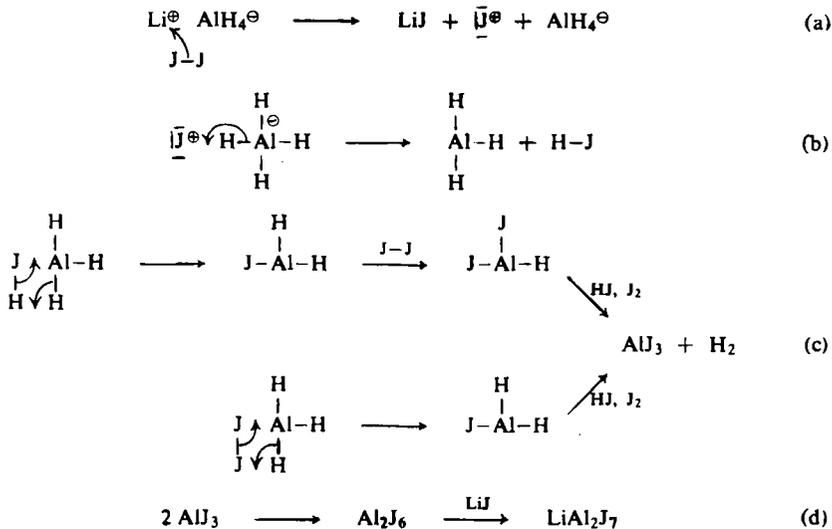
<sup>7)</sup> E. WIBERG und R. U. LACAL, Rev. acad. cienc. exact. fis. quim. y. nat. Zaragoza **10**, 97 [1955]; C. A. **51**, 15319 [1957].

<sup>8)</sup> G. G. EVANS und F. P. DEL GRECO, J. inorg. nucl. Chem. **4**, 48 [1957].

<sup>9)</sup> K. H. LIESER und C. E. PFLUGER, Chem. Ber. **93**, 176 [1960].

<sup>10)</sup> H. C. BROWN und W. J. WALLACE, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6265 [1953].

es jedoch naheliegend, einen zusätzlichen nucleophilen, wahrscheinlich bevorzugten Angriff des Jodmoleküls auf die Acceptorseite des Lithiumaluminats anzunehmen. Das dabei entstehende Jodoniumkation wäre dann für einen beschleunigten elektrophilen Angriff auf das  $\text{AlH}_4^-$ -Anion verfügbar. Diese Vorstellung führt zu folgendem Reaktionsschema:



#### Eigenschaften des $\text{LiAl}_2\text{J}_7$

Lithiumheptajododialuminat ist eine farblose, kristalline Substanz; Schmp.  $220^\circ$ , extrem empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit; in verdünnter benzolischer Lösung monomer und undissoziiert. Damit verhält sich  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  ähnlich wie  $\text{LiAl}_2\text{Br}_6\text{J}^{11)}$ . Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  in Benzol, Toluol und Xylol ( $\kappa_{20} < 10^{-8} \text{ S/cm}$  für  $c = 0.05 \text{ Mol/l}$ ) kennzeichnet die Verbindung als Nichtelektrolyten in diesen Lösungsmitteln. Die Löslichkeitseigenschaften zeigt Tab. 1, die Leitfähigkeit verschiedener Lösungen Tab. 2.

Tab. 1. Löslichkeit von  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$

Unlöslich	Alkane, $\text{CS}_2$ , $\text{CHCl}_3$ , Dioxan, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$
Wenig löslich	Pyridin, Cyclohexanon, Nitrobenzol (wirkt oxydierend)
Gut löslich ( $c_{\text{max}} \approx 0.05 \text{ m}$ )	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , $\text{CH}_3\text{CN}$

Tab. 2. Leitfähigkeit von  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	$10^3 \cdot c [\text{Mol/l}]$	$10^4 \cdot \kappa [\text{S/cm}]$	$\Delta [\text{S cm}^2/\text{Mol}]$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	20.0	0.20	0.98
	8.46	0.11	0.43
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	9.3	2.40	25.2
$\text{CH}_3\text{CN}$	3.2	6.40	200

<sup>11)</sup> E. Y. GORENBEIN, Zhur. obschch. Khim. **26**, 2680 [1956]; C. A. **51**, 8570 [1957].

Die spezifische Leitfähigkeit der ätherischen Lösung von  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  befindet sich in guter Übereinstimmung mit einem Literaturwert<sup>8)</sup>,  $\kappa = 1.4 \cdot 10^{-5}$  [S/cm], einer je 0.016 molaren Lösung an  $\text{LiJ}$  und  $\text{Al}_2\text{J}_6$ .

Eine elektrolytische Dissoziation von  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  in Lösungsmitteln hoher  $DK$  wie Dimethylsulfoxyd ist auch aus dem gefundenen Mol.-Gewicht in diesem Solvens zu schließen, das nur knapp die Hälfte des theoretischen Wertes beträgt. Bei Mol.-Gewichtsbestimmungen an homologen Verbindungen wie  $\text{NaAl}_2\text{Br}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Br}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Br}_6\text{Cl}$ <sup>12)</sup> in Nitrobenzol differierten experimentelle und berechnete Mol.-Gewichte um den Faktor 3. Es ist jedoch sicher, daß mindestens bei  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  die Dissoziation in  $\text{Li}^\oplus$  und  $\text{Al}_2\text{J}_7^\ominus$  in stark polaren Solvenzen von Solvolyseerscheinungen begleitet wird. Aus seinen Lösungen in Dimethylsulfoxyd und in Acetonitril läßt sich  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  durch Abpumpen des Lösungsmittels im Vakuum nicht unverändert zurückgewinnen. Vermutlich beruht daher auch die außergewöhnlich hohe molekulare Leitfähigkeit von  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (vgl. Tab. 2) auf solchen Sekundäreffekten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Reagenzien

Lösungsmittel wurden, soweit möglich, über Natrium, Diäthyläther über  $\text{LiAlH}_4$  destilliert. Dimethylsulfoxyd wurde durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt; die Eigenleitfähigkeit des benutzten Präparates betrug  $\kappa = 1.2 \cdot 10^{-7}$  S/cm. Acetonitril wurde wie beschrieben<sup>13)</sup> gereinigt,  $\text{LiAlH}_4$  (Merck) wurde ohne weitere Reinigung benutzt. Brom und Jod waren p. a. Präparate. Jodwasserstoff wurde aus konz. Jodwasserstoffsäure (Merck) und  $\text{P}_2\text{O}_5$  entwickelt. Gereinigt und getrocknet wurde das Gas in Trockentürmen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und durch fraktionierte Sublimation, analog der Trocknung von  $\text{HCl}$ <sup>14)</sup>; als Badflüssigkeit diente hier Chlorbenzol. Die Dosierung von Halogenwasserstoff in einer Hochvakuumapparatur ist beschrieben<sup>14)</sup>.

### Analysenmethoden

Bei den Analysen von  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  und von  $\text{LiAl}_2\text{Br}_7$  wurden die Verbindungen in einem Stickstoffkasten unter hochgereinigtem Stickstoff in Wägegäschchen gefüllt, gewogen und in einer geschlossenen Apparatur vorsichtig hydrolysiert. In aliquoten Teilen der Lösung wurde  $\text{Al}$  als Oxinat, Jodid bzw. Bromid nach VOLHARD und als acidimetrisches Äquivalent bestimmt. Bei  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  war das Verhältnis  $\text{J}^\ominus_{\text{acid.}} : \text{J}^\ominus_{\text{Volhard}}$  in der Regel etwas kleiner als der theoretische Wert  $6:7 = 0.855$  (gef. 0.82–0.84).

Lithium wurde in einer getrennten Probe bestimmt.  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  (ebenso  $\text{LiAl}_2\text{Br}_7$ ) wurde mit konz. Salzsäure versetzt und in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne gedampft. Aus dem Rückstand wurde  $\text{LiCl}$  mit Isobutylalkohol<sup>15)</sup> extrahiert und zur Wägung in  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  übergeführt. Wasserstoff wurde über ein Drosselventil in ein bekanntes evakuiertes Volumen expandiert und aus der Druckdifferenz ermittelt.

### Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeiten wurden mit einer Philips Meßbrücke Typ PR 9500 gemessen. Als Zelle diente eine selbst konstruierte Vakuummeßzelle mit platinieren Pt-Elektroden. Zellkonstante

<sup>12)</sup> I. S. BIGICH, Zhur. neorg. Khim. 1, 938 [1956]; C. A. 51, 3342 [1957].

<sup>13)</sup> G. J. JANZ und S. S. DANYLUK, J. Amer. chem. Soc. 81, 3846 [1959].

<sup>14)</sup> T. C. WADDINGTON und F. KLANBERG, J. chem. Soc. [London] 1960, 2329.

<sup>15)</sup> Vgl. E. BLASIUŠ und F. WOLF, Z. analyt. Chem. 174, 349 [1960].

$C = 0.401/\text{cm}$ . Die gemessenen Werte waren in Äther über 15 Min. konstant, in Dimethylsulfoxyd (DMSO) und  $\text{CH}_3\text{CN}$  nahm das Leitvermögen mit der Zeit um etwa 10–25% des Anfangswertes zu. In Tab. 2 sind die Anfangswerte notiert.

#### Mol.-Gewichtsbestimmungen

Wegen der großen Empfindlichkeit des  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  gegen Luft wurden frisch dargestellte benzolische Lösungen sofort unter  $\text{N}_2$  in das Meßgefäß einpipettiert und die Gefrierpunktserniedrigung gemessen. Die benzolische Phase wurde dann mit verd. Essigsäure extrahiert und aus den analytisch bestimmten Mengen Al und J die Konzentration der Benzol-Phase berechnet.



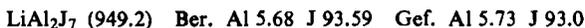
Infolge der begrenzten Löslichkeit des  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$  in Benzol und seines hohen Mol.-Gewichts sind die gefundenen  $\Delta T$ -Werte relativ klein, von der Größenordnung  $0.05^\circ$ . Trotz der dadurch bedingten Meßgenauigkeit ( $\pm 5\%$ ) sprechen die gefundenen Werte aber eindeutig für monomeres, undissoziiertes  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$ .

Für die Mol.-Gewichtsbestimmung in DMSO wurde die Substanz in einem Stickstoffkasten in Lösung gebracht. Mol.-Gew. gef. 403. Die kryoskopische Konstante des DMSO wurde aus der Schmelzwärme<sup>16)</sup> zu  $\Delta T_m = 8.46$  berechnet.

#### $\text{LiAlH}_4 + \text{J}_2$

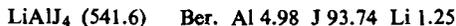
a) Ein zylindrisches Reaktionsgefäß wurde in einem Stickstoffkasten mit 828.0 mg  $\text{LiAlH}_4 + 20$  ccm  $\text{C}_6\text{H}_6$  beschickt, auf  $-196^\circ$  abgekühlt, evakuiert, wieder im Stickstoffkasten geöffnet, mit 2.4667 g Jod beschickt und erneut evakuiert. Alle diese Operationen müssen schnell hintereinander vorgenommen werden. Am Schmelzpunkt von  $\text{C}_6\text{H}_6$  setzt die Reaktion mit großer Heftigkeit ein; sie ist in ca. 5 Min. abgeschlossen. Der entwickelte *Wasserstoff* wurde gemessen: Gef. 207 ccm  $\text{H}_2$  (ber. 220).

Aus der benzolischen Lösung wurde  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$ , wie unter b) beschrieben, isoliert:



b) In einem größeren Ansatz, bei dem auf eine quantitative Erfassung des gebildeten Wasserstoffs verzichtet wurde, wurden 1.4 g  $\text{LiAlH}_4$  und 10.0 g Jod in 200 ccm Benzol umgesetzt. Das sich entwickelnde Gas wurde in einem  $\text{N}_2$ -Strom durch Absorptionsflaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  gedrückt, um HJ zu erfassen: gef. 64 mg HJ (= 1%, bez. auf  $4 \text{J}_2 \rightleftharpoons 4 \text{HJ}$ ).

Die Reaktion verläuft zunächst sehr schnell, klingt aber langsamer ab als in kleineren Ansätzen. Nach vollständiger Entfärbung des Jods wurde die Lösung mit  $\text{N}_2$  durch eine Fritte gedrückt; aus dem Filtrat wurde das Benzol i. Vak. abdestilliert; erhalten wurden 9.6 g eines rein farblosen  $\text{LiAl}_2\text{J}_7$ . Bei allen Operationen ist sorgfältig auf Luftausschluß zu achten, da sich die Lösungen und der feste Stoff sonst sofort verfärben.



Der Filtrationsrückstand, bestehend aus LiJ und dem überschüss.  $\text{LiAlH}_4$ , wurde mit Äther behandelt und die erhaltene Lösung erneut unter  $\text{N}_2$  filtriert. Dabei geht LiJ bevorzugt in Lösung, die Hauptmenge des noch vorhandenen  $\text{LiAlH}_4$  bleibt ungelöst. Die äther. Lösung enthält 1.4 g LiJ, d. h., das Verhältnis  $\text{LiAl}_2\text{J}_7 : \text{LiJ}$  beträgt, wie in Gleichung (3) gefordert, 1:1.

$\text{LiAlH}_4 + \text{HJ}$ : 300.5 mg  $\text{LiAlH}_4 + 20$  ccm Toluol wurden auf  $-196^\circ$  abgekühlt, das Gefäß evakuiert und 19.0 mmol HJ hineinkondensiert. Sobald das Toluol schmilzt, setzt

<sup>16)</sup> H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT, *Angew. Chem.* **72**, 618 [1960].

heftige Wasserstoffentwicklung ein. Es ist zweckmäßig, den Druck im Gasraum über der Lösung ständig nur um einige Torr geringer als den Außendruck zu halten; bei zu großem Unterdruck ist selbst bei  $-96^\circ$  die Reaktion zu stürmisch. Gef. 431 ccm  $H_2$  (ber. 436).

Isoliert wurden 2.1 g  $LiAl_2J_7$ , Schmp.  $219-220^\circ$ .

$LiAlH_4 + Br_2$ : 1.4 g  $LiAlH_4$  wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer in 50 ccm Benzol suspendiert; sodann ließ man 8.9 g Brom, gelöst in 100 ccm  $C_6H_6$ , zutropfen. Nach 1–2 Min. setzt die Reaktion schlagartig ein und läuft dann in wenigen Sekunden bis zum völligen Verbrauch des Broms ab. Sie ist stark exotherm und erhitzt das Benzol zum Sieden, wenn das Reaktionsgefäß nicht gekühlt wird. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgte wie bei  $LiAl_2J_7$ . Als Nebenprodukt entstand ca. 1 g  $C_6H_5Br$ , das sich von  $LiAl_2Br_7$  nur schwer abtrennen läßt. Die Substanz zersetzt sich ab  $300^\circ$ .

$LiAl_2Br_7$  (620.3) Ber. Al 8.70 Br 90.2 Li 1.12 Gef. Al 8.14 Br 84.4 Li 1.04  
entsprechend Li : Al : Br = 1.00 : 2.01 : 7.05

## FRANK KLANBERG und HANS WOLFGANG KOHLSCHÜTTER

### Die Reaktion von Lithium- und Natriumborhydrid mit Brom, Jod und Jodwasserstoff

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Eingegangen am 14. Oktober 1960)

$LiBH_4$  und  $NaBH_4$  reagieren mit Jod in organischen Lösungsmitteln unter Bildung von Borjodid, Alkalijodid, Jodwasserstoff und Wasserstoff; mit Jodwasserstoff erhält man Alkalijodid, Diboran und Wasserstoff.  $NaBH_4$  ist gegen Brom bis  $80^\circ$  resistent.

Die komplexen Borhydride  $LiBH_4$  und  $NaBH_4$  weisen im Vergleich zu  $LiAlH_4$ <sup>1)</sup> eine größere Mannigfaltigkeit in ihren nucleophilen Reaktionsmöglichkeiten auf. Mit Verbindungen, die positiv aktivierten Wasserstoff enthalten, kann die Reaktion ablaufen



Beispiele:  $HX$  –  $HCN$ <sup>2)</sup>,  $HN_3$ <sup>3)</sup>.

Andererseits wirkt  $HCl$  auf Lithium- und Natriumborhydrid unter Eliminierung von Diboran ein<sup>4)</sup>.



1) F. KLANBERG und H. W. KOHLSCHÜTTER, Chem. Ber. **94**, 781 [1961] vorstehend.

2) G. WITTIG und P. RAFF, Z. Naturforsch. **6b**, 225 [1951].

3) E. WIBERG und H. MICHAUD, Z. Naturforsch. **9b**, 499 [1954].

4) H. C. BROWN, H. I. SCHLESINGER, I. SHEFT und D. M. RITTER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 192 [1953].