

Über die Darstellung von höheren Alkyl-aluminium-chloriden

Von H. REINHECKEL und K. HAAGE¹⁾

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Definierte höhere Alkyl-aluminium-chloride lassen sich nicht durch Reaktion der entsprechenden Alkylchloride mit Aluminium gewinnen, sondern man erhält sie, indem man höhere Trialkyl-aluminium-Verbindungen mit Aluminiumchlorid in Lösungsmittelsuspension umsetzt. Je nach den Molverhältnissen können Dialkyl-aluminium-monochloride, Alkyl-aluminium-dichloride oder sog. „Alkyl-aluminium-sesquichloride“ erhalten werden. Ausgehend von Triisobutylaluminium oder Diisobutyl-aluminium-hydrid wurden mit α -Olefinen Tri-n-alkyl-aluminium-Verbindungen dargestellt und mit Aluminiumchlorid in den Molverhältnissen 2:1 und 1:2 umgesetzt. Es wird über Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von n-Hexyl-, n-Octyl- und n-Decylaluminium-chloriden berichtet.

1. Einleitung

Alkyl-aluminium-halogenid-Verbindungen sind seit über hundert Jahren bekannt. 1859 beschrieben HALLWACHS und SCHAFARIK²⁾ die Bildung von sogenanntem „Äthyl-aluminium-sesquijodid“ bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Aluminium. Dem Äthyl-aluminium-sesquijodid folgten andere Äthyl- und Methyl-aluminium-sesquihalogenide [Methyl-aluminium-sesquijodid³⁾, Äthyl-aluminium-sesquibromid⁴⁾ und Äthyl-aluminium-sesquichlorid⁵⁾].



Es handelt sich um äquimolare Mischungen von Dialkyl-aluminium-monohalogeniden (I) mit Monoalkyl-aluminium-dihalogeniden (II). Diese Ver-

¹⁾ Zum Teil vorgetragen auf der Jahreshauptversammlung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Leipzig 1964; s. auch: Zeitschrift für Chemie **5**, 74 (1965).

²⁾ W. HALLWACHS u. A. SCHAFARIK, Liebigs Ann. Chem. **109**, 206 (1859).

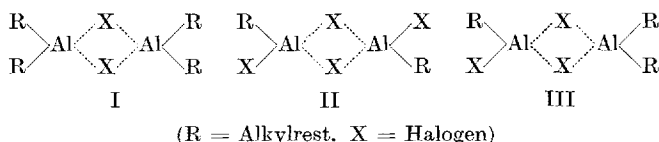
³⁾ A. CAHOURS, Liebigs Ann. Chem. **114**, 242 (1860).

⁴⁾ J. A. FÜRSTENHOFF, Bull. Assoc. belge chim. **17**, 414 (1903).

⁵⁾ J. F. SPENCER u. M. L. WALLACE, J. chem. Soc. [London] **93**, 1827 (1908).

bindungen liegen infolge der Ausbildung von Elektronenmangelbindungen in dimerer Form vor, was insbesondere von E. G. HOFFMANN⁶⁾ spektroskopisch bewiesen wurde.

In den Sesquihalogeniden existiert ein Gleichgewicht zwischen den Assoziaten I und II und einem Mischassoziat III.



J. BRANDT und E. G. HOFFMANN⁷⁾ wiesen an Methyl- und Äthylaluminium-sesquichlorid nach, daß die energetische Begünstigung des Mischassoziates sehr gering ist und die Verteilung der drei Formen praktisch statistisch ist (I: II: III = 1:1:2).

Die gleichartige Struktur der oben erwähnten Moleküle I, II und III läßt erkennen, warum eine Trennung, besonders der niederen Alkyl-aluminium-sesquihalogenide, in die Komponenten schwierig ist.

Erst im Jahre 1924 gelang GRIGNARD und JENKINS⁸⁾ im Falle des Äthylaluminium-sesquijodids eine destillative Trennung. Sie ist beim Äthylaluminium-sesquichlorid praktisch unmöglich, so daß man hier die Trennung nur durch Komplexbildung der einen Komponente mit Natriumchlorid erreichen kann⁹⁾.

Im Gegensatz zu den niederen Alkylhalogeniden bilden die höheren kaum noch Alkyl-aluminium-sesquihalogenide. Der Begriff „höher“ soll in dieser Mitteilung ausschließlich für Substanzen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette verwendet werden.

Von den Jodiden zu den Chloriden hin nehmen Nebenreaktionen beträchtlich zu. So verläuft in der Reihe der Chloride die Reaktion nur bei den Methyl- und Äthylverbindungen einwandfrei zu den Sesquichloriden. Schon die Darstellung von Propyl- und Butylaluminium-sesquichlorid erfordert besondere Maßnahmen, ohne dadurch große Ausbeuten zu erreichen¹⁰⁾. Bei den höheren Alkylaluminium-sesquihalogeniden sind Umsetzungen von Isoamyljodid und Octylbromid mit Aluminium beschrieben, sie führen aber nicht zu einwandfreien Produkten¹¹⁾.

⁶⁾ E. G. HOFFMANN, Z. Elektrochemie **64**, 616 (1960).

⁷⁾ J. BRANDT u. E. G. HOFFMANN, Brennst. Chem. **45**, 200 (1964).

⁸⁾ V. GRIGNARD u. R. JENKINS, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **179**, 89 (1924).

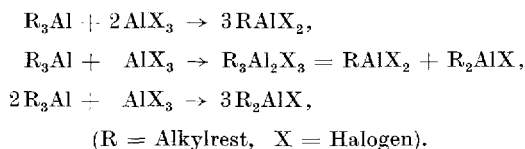
⁹⁾ K. ZIEGLER, R. KÖSTER, H. LEHMKEHL u. K. REINERT, Liebigs Ann. Chem. **629**, 34 (1960).

¹⁰⁾ ST. PASYNKIEWICZ, W. DAHLIG u. K. STAROWIEYSKI, Roczniki Chem. **36**, 1583 (1962).

¹¹⁾ P. LEONE, Gazz. chim. ital. **55**, 294 (1925).

Heutzutage erlauben die gut beschriebenen Darstellungsmethoden der Aluminiumtrialkyle von ZIEGLER und Mitarbeitern¹²⁾ auch die Gewinnung der Alkyl-aluminium-halogenide aus den Trialkylaluminium-Verbindungen und damit aus Olefinen.

Infolge eines allgemein an Aluminium beobachtbaren Austausch der Liganden¹³⁾ kann man durch Reaktion von Aluminiumtrialkyl mit Aluminiumhalogenid zu den dazwischen liegenden Halogenidstufen der Alkyl-aluminium-Verbindungen gelangen. Je nach angewendetem Molverhältnis erhält man Alkyl-aluminium-dihalogenid, Alkyl-aluminium-sesquihalogenid oder Dialkyl-aluminium-monohalogenid.



Diese Methode ist vor allem für die Gewinnung der Alkylaluminium-chloride von Bedeutung. Während zwischen Methyl- und Butyl- in der Literatur die Alkyl-aluminium-chloride vielfach beschrieben sind, wurden von den höheren lediglich Diheptyl-aluminium-chlorid¹⁴⁾ und Dipentyl-aluminium-chlorid¹⁵⁾ ohne Substanzbeschreibung in Patenten von ZIEGLER erwähnt.

Nach KÖSTER und KROLL¹⁶⁾ reagieren höhere Dialkyl-aluminium-chloride, die jedoch nicht näher beschrieben wurden, mit Kaliumchlorid zu öligen Komplexen.

Im Hinblick auf das wachsende Interesse an Alkylierungsreaktionen mit aluminiumorganischen Verbindungen wurde zur Fortführung eigener Untersuchungen¹⁷⁾¹⁸⁾ versucht, die n-Hexyl-, n-Octyl- und n-Decyl- sowie Isobutyl-aluminium-dichloride und die entsprechenden Dialkyl-aluminium-chloride zu gewinnen.

2. Gewinnung der Trialkylaluminium-Verbindungen

Ausgangssubstanzen für die höheren Trialkylaluminium-Verbindungen waren durch ZIEGLER-Synthese gewonnenes Triisobutyl-aluminium und Diisobutyl-aluminium-hydrid.

¹²⁾ K. ZIEGLER, H.-G. GELLERT, H. LEHMKUHL, W. PFOHL u. K. ZOSSEL, Liebigs Ann. Chem. **629**, 1 (1960).

¹³⁾ K. ZIEGLER u. W.-R. KROLL, Liebigs Ann. Chem. **629**, 168 (1960).

¹⁴⁾ Brit. Pat. 836734, 9. 6. 1960.

¹⁵⁾ DAS 1162368, Kl. 120, 26⁰³ (28. 2. 1958).

¹⁶⁾ R. KÖSTER u. W.-R. KROLL, Liebigs Ann. Chem. **629**, 50 (1960).

¹⁷⁾ H. BERTSCH u. H. REINHECKEL, Fette, Seifen, Anstrichm. **64**, 881 (1962).

¹⁸⁾ H. REINHECKEL u. D. JAHNKE, Tenside **2**, 249 (1965).

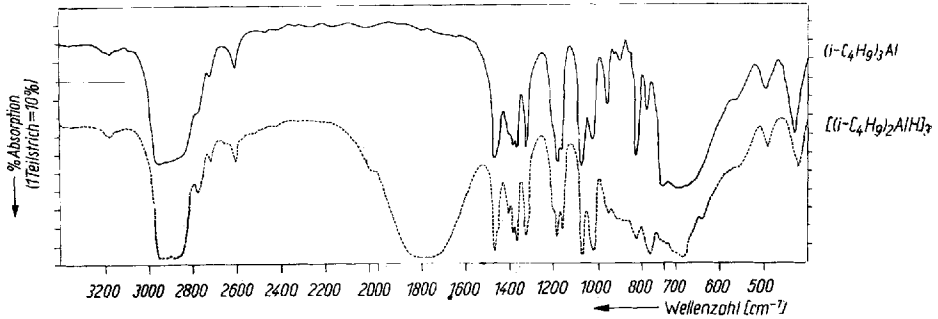


Abb. 1. IR-Spektren von Tri-isobutyl-aluminium und Di-isobutyl-aluminiumhydrid (unverdünnt)

UR 10 Zeiss 0,02 mm KBr Küvette

Sp.: 4, Schreibz.: 50, Verst.: 4, Bandbreite: 1, Geschw.: 150, Maßst.: 12, Zeitk.: 1

Auf dem Wege der Verdrängung des Isobutens konnte nach ZIEGLER¹⁹⁾ mit Hexen-(1) Tri-n-hexyl-aluminium, mit Octen-(1) Tri-n-octyl-aluminium und mit Decen-(1) Tri-n-decyl-aluminium dargestellt werden. Mit Hexen-(1) nahmen wir diese Verdrängung einmal durch schrittweise Reaktionsführung und zum anderen in ununterbrochenem Ablauf vor, indem wir das gasförmige Olefin im Kreislauf bei 120 °C durch Diisobutyl-aluminium-hydrid führten. Ähnlich wurden Trioctyl- und Tridecylaluminium in ununterbrochener Reaktion dargestellt. Hier konnte flüssiges Olefin unter intensivem Rühren zum Diisobutyl-aluminium-hydrid oder Triisobutylaluminium zugetropft

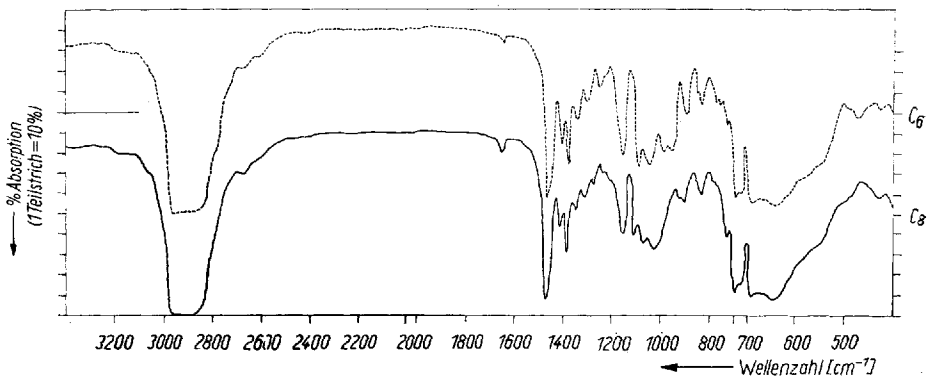


Abb. 2. IR-Spektren von Tri-n-hexyl- und Tri-n-octyl-aluminium (unverdünnt)

UR 10 Zeiss 0,02 mm KBr Küvette

Sp.: 4, Schreibz.: 50, Verst.: 4, Bandbreite: 1, Geschw.: 150, Maßst.: 12, Zeitk.: 1

¹⁹⁾ K. ZIEGLER, H. MARTIN u. F. KRUPP, Liebigs Ann. Chem. **629**, 14 (1960).

werden. Durch vorsichtiges Erhitzen unter Hochvakuum (10^{-3} Torr) wurden jeweils am Ende der Reaktion überschüssiges α -Olefin und entstandenes dimeres Olefin (Isobutentyp) entfernt.

Die Verdrängung des Isobutens war praktisch vollständig (Fehlen der Doppelbande bei 1367 und 1380 cm^{-1}), während trotz der Hochvakuumbehandlung noch Spuren Olefin zurückblieben (Bande bei 1650 cm^{-1}). Versuche zur Destillation höherer Aluminiumtrialkyle führten nicht zum Erfolg.

3. Umsetzung mit Aluminiumchlorid

Direkte Zusammengabe von Aluminiumtrialkylen und Aluminiumchlorid führt trotz Kühlung zu Zersetzungen unter Verpuffung und Schwarzfärbung.

Da kein ausreichendes organisches Lösungsmittel für Aluminiumchlorid bekannt ist, das gegenüber Aluminiumalkylen inert ist, müssen die Umsetzungen in Lösungsmittelsuspension vorgenommen werden. Sowohl aromatische als auch aliphatische Kohlenwasserstoffe (Benzol bzw. n-Hexan) sind verwendbar. Alkylierung des Benzols tritt nur in ganz untergeordnetem Maße ein.

Das Reaktionsgemisch wird, besonders bei der Umsetzung zum Alkylaluminiumdichlorid, zuletzt zum Sieden erhitzt. In jedem Falle tritt bei Verwendung von frisch sublimiertem Aluminiumchlorid dessen vollständige Auflösung ein. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden die braungefärbten flüssigen Rohprodukte einer Hochvakuumdestillation bei 10^{-2} bis 10^{-3} Torr unterworfen.

3.1. Monoalkyl-aluminium-dichloride

Mit zunehmender Länge des Alkylrestes können in der Hochvakuumdestillation keine festen Siedepunkte mehr bestimmt werden. Jede Fraktion muß über einen gewissen Siedebereich genommen werden. Alle Verbindungen bis zum Decylaluminiumdichlorid sind jedoch noch destillierbar. Die charakteristischen Daten von Fraktionen der verschiedenen Alkylverbindungen sind in der folgenden Tab. 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der Umsetzungen zu den in der Literatur schon beschriebenen Äthyl- und Isobutylverbindungen angegeben.

Es ist zu erkennen, daß die Zusammensetzung des Alkylaluminiumdichlorids in manchen Fraktionen gut und in anderen nur annähernd erreicht ist.

Alle Verbindungen sind klare, farblose, viskose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten. Lediglich n-Decylaluminiumdichlorid wird bei Zimmertemperatur langsam fest (F. 24°C). Sie lösen sich wie ihre niederen Homologen in flüssigen Alkanen, Benzol und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Reaktivität gegenüber vielen anorganischen und organischen Stoffen ist auch bei langen Alkylresten noch ausgesprochen stark.

Abb. 3 zeigt die IR-Spektren der reinen Alkylaluminiumdichloridfraktionen (die zweiten Fraktionen aus Tab. 1).

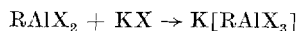
Tabelle 1
Übersicht über Fraktionen in der Destillation
von Alkyl-aluminium-dichloriden

[R = Alkylrest, Z = beginnende Zersetzung; die Atomverhältnisse Cl:Al sind direkt aus den Aluminium- und Chlorgehalten errechnet, während die Molverhältnisse R:Al indirekt aus der Differenz $100 - (\% \text{ Al} + \% \text{ Cl})$ ermittelt wurden]

Alkylrest der Verb.	Fraktion	Siedebereich (°C/Torr)	Atomverhältnisse		mittlere Formel
			Cl:Al	R:Al	
Äthyl-	I	80–86/10			
	II	87–88/10	2,09		$(\text{C}_2\text{H}_5)_{0,9}\text{AlCl}_{2,1}$
	III	88–90/10	2,01		$(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,0}\text{AlCl}_{2,0}$
Isobutyl-	I	53–57/0,01			
	II	58/0,01	2,04	0,94	$(\text{C}_4\text{H}_9)_{1,0}\text{AlCl}_{2,0}$
n-Hexyl-	1/I	82–98/0,007			
	1/II	100–103/0,005	2,03	0,88	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_{1,0}\text{AlCl}_{2,0}$
	1/III	112–126/0,003	1,89	1,01	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_{1,1}\text{AlCl}_{1,9}$
	2/I	65–98/0,006			
	2/II	98–112/0,006	1,98	0,98	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_{1,0}\text{AlCl}_{2,0}$
	2/III	112–128/0,005	1,71	1,22	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_{1,3}\text{AlCl}_{1,7}$
n-Octyl-	Rohprod.		2,25	1,00	
	I	91–118/0,01	2,23	0,95	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_{0,8}\text{AlCl}_{2,2}$
	II	128–131/0,006	2,22	0,92	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_{0,8}\text{AlCl}_{2,2}$
	III	148–152/0,006			
n-Decyl-	Rohprod.		1,92	1,17	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_{1,1}\text{AlCl}_{1,9}$
	I	87–121/0,004			
	II	165–185/0,01	2,05		$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_{1,0}\text{AlCl}_{2,0}$
	III	185–215/0,01 Z	1,90	1,19	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_{1,1}\text{AlCl}_{1,9}$
	Rückst.		1,04	(1,51)	

Vergleichbare Aufnahmen von Methyl- und Äthyl-aluminium-dichlorid wurden von M. P. GROENEWEGE²⁰⁾ und K. MACH publiziert²¹⁾ 22).

Die Spektren beweisen, daß die Substanzen frei von Olefinen und Isobutylresten sind. Umfangreiche CH_2 -Deformationsbanden (Kipp- und Pendelschwingungen) zwischen 1345 cm^{-1} und 1243 cm^{-1} und die C–C-Valenzbanden zwischen 1061 cm^{-1} und 822 cm^{-1} weisen auf die in den Substanzen enthaltenen längeren Alkylketten hin. Alle von MACH aufgeführten Banden der Al–C- und Al–Cl-Bindungen in Äthyl-aluminium-dichlorid finden sich auch in den Spektren der höheren Alkyl-aluminium-dichloride. Die Komplexbildungstendenz nach



ist für Kaliumbromid wesentlich geringer ausgeprägt als für Kaliumchlorid. Komplexbildung tritt auch während der Infrarotaufnahmen auf. Sie hat jedoch nur geringen Umfang,

²⁰⁾ M. P. GROENEWEGE, Z. phys. Chem. (N. F.) **18**, 147 (1958).

²¹⁾ K. MACH, Coll. Czech. Chem. Commun. **28**, 2295 (1963).

²²⁾ K. MACH, Coll. Czech. Chem. Commun. **30**, 277 (1965).

wie auch die Entfernbarekeit der Flüssigkeit aus der Küvette und die relativ sauber bleibenden Küvettenflächen zeigen.

Pulverisiertes Kaliumchlorid nimmt stöchiometrische Mengen Alkyl-aluminium-dichlorid (n-Hexyl-, n-Octyl- und n-Decyl-) in schwach exothermer Reaktion zu 1:1-Komplexen auf. Diese Komplexe sind fest und wesentlich weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlich als die flüssigen Alkyl-aluminium-dichloride.

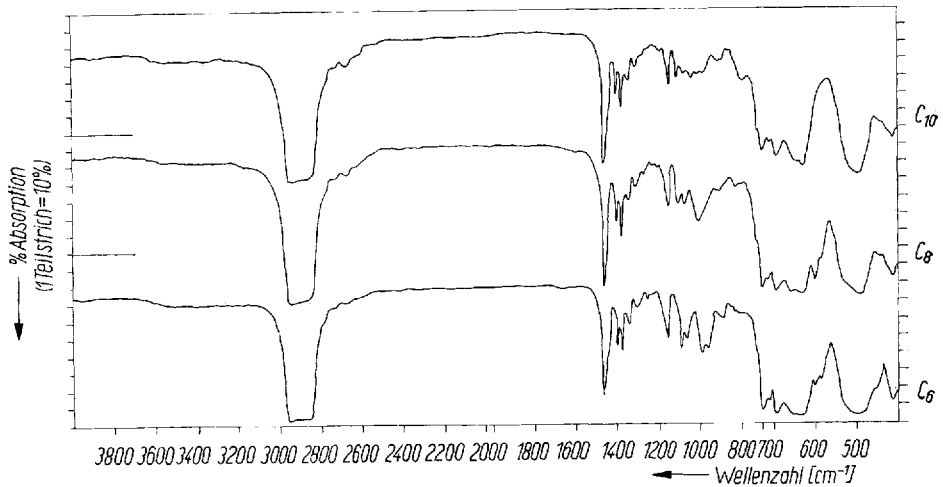


Abb. 3. IR-Spektren von Mono-n-alkyl-aluminium-dichloriden (unverdünt)

UR 10 Zeiss 0,02 mm KBr Küvette

Sp.: 4, Schreibz.: 50, Verst.: 4, Bandbreite: 1, Geschw.: 150, Maßst.: 12, Zeitk.: 1

Typisch für die Destillation der Alkyl-aluminium-dichloride ist, daß Abscheidung von Aluminiumchlorid an den Wandungen der Apparatur und in den ersten Fraktionen auftritt. Auch bei wiederholter Destillation scheidet sich Aluminiumchlorid aus. Der Identitätsbeweis läßt sich durch Analyse (Cl:Al-Verhältnis) und IR-Spektroskopie führen. Die Aluminiumchlorid-Ausscheidung wächst von der Isobutyl- über die Hexyl- und Octyl- bis zur Decyl-Verbindung und ist Ausdruck einer bevorzugten Destillation der chlorreicheren Verbindung gegenüber der chlorärmeren. Dies zeigt sich auch an dem sinkenden Chlorgehalt aller Fraktionen (Tab. 1).

Von der Hexyl- zur Decylverbindung macht sich in steigendem Maße eine geringe Zersetzung bemerkbar, durch die sich im Destillationsrückstand Aluminium ausscheidet.

3.2. Dialkyl-aluminium-chloride

In der Hochvakuumdestillation der rohen Dialkyl-aluminium-chloride zeigt sich ebenfalls destillative Trennung nach sinkendem Chlorgehalt, wie aus der folgenden Tab. 2 ersichtlich ist.

Während die Rohprodukte annähernd dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen, weisen jeweils die ersten größeren Fraktionen die Zusammensetzung der Alkyl-aluminiumsesquichloride auf. Erst die letzte Fraktion oder der Rückstand haben die Zusammensetzung des Dialkyl-aluminium-chlorids. Im Falle der Decyl-Verbindung ergibt beginnende Zerset-

Tabelle 2
Übersicht über Fraktionen in der Destillation
von Dialkyl-aluminium-chloriden

[R = Alkylrest, Z = beginnende Zersetzung; die Atomverhältnisse Cl:Al sind aus den Aluminium- und Chlorgehalten errechnet, während die Molverhältnisse R:Al indirekt aus der Differenz $100 - (\% \text{ Al} + \% \text{ Cl})$ ermittelt wurden]

Alkylrest der Verb.	Fraktion	Siedebereich (°C/Torr)	Atomverhältnisse		mittlere Formel
			Cl:Al	R:Al	
Äthyl-	I	46—48/0,2	1,11		$(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,9}\text{AlCl}_{1,1}$
	II	45—46/0,1	1,06	1,88	$(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,9}\text{AlCl}_{1,1}$
Isobutyl-	I	91/0,04	1,02	1,88	$(\text{C}_4\text{H}_9)_{1,9}\text{AlCl}_{1,1}$
	II	99/0,04	0,99	1,93	$(\text{C}_4\text{H}_9)_{2,0}\text{AlCl}_{1,0}$
n-Hexyl-	I	125/0,005	1,36	1,47	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_{1,6}\text{AlCl}_{1,4}$
	III	145/0,005	1,11	1,74	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_{1,9}\text{AlCl}_{1,1}$
n-Octyl-	Rohprod.		1,18	1,92	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_{1,9}\text{AlCl}_{1,1}$
	I	81—150/0,03			
	II	175/0,03	1,64	1,56	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$
	III	205/0,03 Z	1,33	1,81	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_{1,7}\text{AlCl}_{1,3}$
	Rückst.		1,00	1,94	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_{2,0}\text{AlCl}_{1,0}$
n-Decyl-	I	175—185/0,05			
	II	223—230/0,1 Z	1,58	1,58	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$
	III	235—245/0,1 Z	1,47	1,61	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_{1,6}\text{AlCl}_{1,4}$

zung nur Fraktionen mit Sesquichlorid-Zusammensetzung. Wie der Vergleich zeigt, gibt es diese Schwierigkeiten bei den Äthyl- und Isobutyl-Verbindungen nicht.

Die Siedebereiche der Dialkyl-aluminium-chloride liegen wesentlich höher als die der Alkyl-aluminium-dichloride; die der „Alkyl-aluminium-sesquichloride“ liegen in der Mitte. Obwohl die Destillation gewisse Haltepunkte der Siedekurve im Bereich der Fraktionen mit Sesquichlorid-Zusammensetzung erkennen läßt, kann natürlich daraus nicht auf die Existenz isolierter Sesquichlorid-Moleküle (Struktur III auf S. 71) geschlossen werden.

Die Dialkyl-aluminium-chlorid- und Alkyl-aluminium-sesquichlorid-Fraktionen sind klare, viskose Flüssigkeiten von z. T. schwach gelblicher Farbe. Gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sowie gegenüber vielen anorganischen und organischen Stoffen sind diese Substanzen ebenfalls sehr reaktionsfähig.

Zugabe der äquimolaren Menge gepulverten Kaliumchlorids zu Di-n-hexyl-aluminium-chlorid analog KÖSTER und KROLL¹⁶⁾ führt zunächst ohne erkennbare Wärmeentwicklung zu teilweiser Auflösung. Nach mehreren Tagen kristallisiert die gesamte Probe schließlich zu einem Komplex durch, der wesentlich luft- und feuchtigkeitsbeständiger als das Dialkyl-aluminium-chlorid ist. Reines Di-n-octyl-aluminiumchlorid dagegen reagiert nicht mehr erkennbar mit der äquimolaren Menge Kaliumchlorid. Das Kaliumchlorid bleibt auch nach Erwärmen noch ungelöst.

Die Spektren der Dialkyl-aluminium-chloride in der Zusammensetzung der dritten Fraktionen (aus Tab. 2) gleichen im wesentlichen dem von E. G. HOFFMANN⁶⁾ aufgenommenen Spektrum von Di-n-butyl-aluminium-chlorid. Sie zeigen, daß die Substanzen von Isobutylgruppen frei sind, die Octyl- und Decyl-Verbindung jedoch einen geringen Olefingehalt aufweisen.

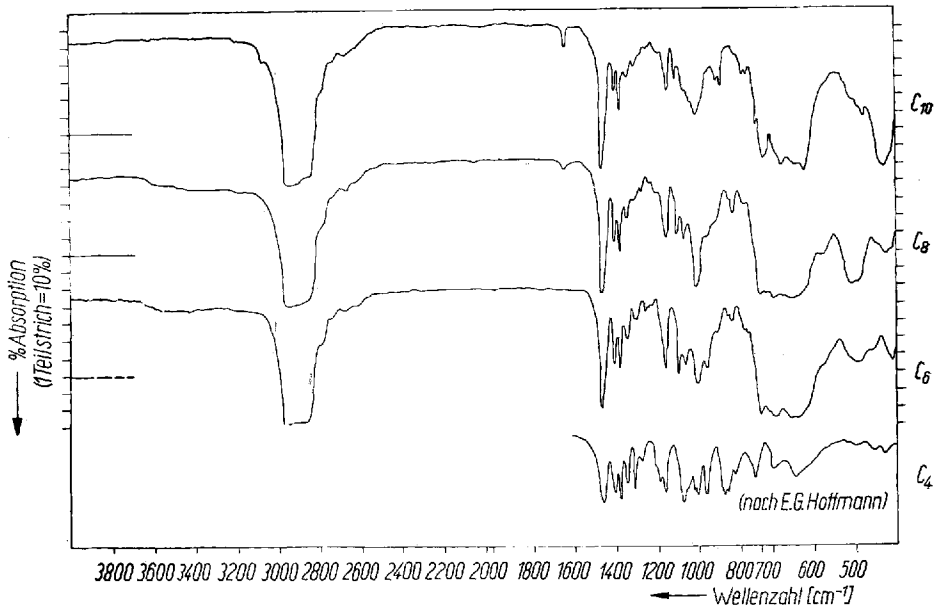


Abb. 4. IR-Spektren von Di-n-alkyl-aluminium-chloriden (unverdünnt)

UR 10 Zeiss 0,02 mm KBr Küvette

Sp.: 4, Schreibz.: 50, Verst.: 4, Bandbreite: 1, Geschw.: 150, Maßst.: 12, Zeitk.: 1

4. Vergleich der IR-Spektren

Unterschiede zwischen den Spektren der Dialkyl-aluminium-chloride und der Alkyl-aluminium-dichloride zeigen sich erst unterhalb einer Wellenzahl von 730 cm^{-1} . Die Banden oberhalb 730 cm^{-1} gleichen sich untereinander und stimmen mit den Angaben aus der Literatur für niedere Alkyl-aluminium-chloride überein. Tatsächlich liegen im Bereich zwischen 700 und 400 cm^{-1} die Banden der Al—C- und Al—Cl-Außenvalenzen und der Al—Cl—Al-Brückenvalenzen, wie die Zuordnungen der Banden von E. G. HOFFMANN⁶⁾, K. MACH²¹⁾²²⁾ und M. P. GROENEWEGE²⁰⁾ zeigen.

Die Außenvalenzbande Al—C ν_3 as/as nach der Benennung von BELL und LONGUET-HIGGINS²³⁾ ist gemäß der in beiden Moleküllarten vorhandenen Außen-Alkylgruppen mit hohen Absorptionsquoten zwischen 680 und 696 cm^{-1} vertreten. Die dazugehörige Außenvalenzbande Al—C ν_{16} s/as ist stark verbreitert (620 — 635 cm^{-1}) und scheint auch bei den Dialkyl-aluminium-chloriden mit der Valenzbande der Al—Cl-Außenbindung ν_3 (628 bis 632 cm^{-1}) zu überlappen, da diese Verbindungen nicht frei von Dichlorid mit

²³⁾ R. P. BELL u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **183**, 357 (1945).

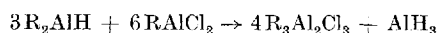
der Außenvalenzgruppierung $\text{Al} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ vorlagen. Letzteres zeigt sich auch daran, daß in ihren Spektren die Al—Cl-Außenvalenzschwingung ν_{16} ($481\text{—}497\text{ cm}^{-1}$) aufzufinden ist. Sie besitzt jedoch für die reinen Alkyl-aluminium-dichloride bedeutend höhere Absorptionsquoten. Die Banden zwischen 428 und 453 cm^{-1} glauben wir der Brückenvalenzschwingung Al—Cl—Al ν_{13} as/as zuordnen zu können, und wahrscheinlich bedingt die Brückenvalenzschwingung Al—Cl—Al ν_{17} s/as die Absorption im Bereich $408\text{—}410\text{ cm}^{-1}$.

Anzeichen für stärkere Komplexbildung der Verbindungen mit dem Kaliumbromid der Küvetten sind aus den Spektren nicht zu entnehmen.

5. Zur Zersetzungreaktion

Zersetzungen während der Destillation treten bei den Dialkyl-aluminium-chloriden entsprechend den höheren Siedepunkten leichter auf als bei den Alkyl-aluminium-dichloriden. Bei der Destillation von Dioctyl- und Didecyl-aluminium-chlorid scheidet sich nicht nur im Rückstand Aluminium aus, sondern auch das anfangs noch farblose Destillat der letzten Fraktionen wird in der Vorlage langsam grau, und es bildet sich später ein Aluminiumniederschlag. In den nachgeschalteten Kühlfallen kondensiert Octen bzw. Decen. Offensichtlich beginnt die Zersetzung mit der Olefinabspaltung unter Bildung von Al—H-Bindungen. Zur Klärung des Vorganges setzten wir Isobutyl-aluminium-dichlorid mit Diisobutyl-aluminium-hydrid im Molverhältnis 2:1 um. Beim Erwärmen auf $60\text{—}90^\circ\text{C}$ trat langsam Trübung ein, und es setzte sich ein weißer Niederschlag ab. Der flüssige Anteil hatte danach die Zusammensetzung von Isobutyl-aluminium-sesquichlorid, und der Niederschlag erwies sich nach Auswaschen mit Hexan als chlorhaltiges Aluminiumhydrid der Zusammensetzung $\text{AlH}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$. Solche Verbindungen sind unbeständig und schon von WIBERG²⁴⁾ bei der Reaktion der beständigeren, flüssigen Verbindung $\text{AlH}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ mit Aluminiumchlorid oder auch von W. I. MICHEJEWA und Mitarbeitern²⁵⁾ bei der Umsetzung von Lithiumhydrid mit Aluminiumchlorid unter besonderen Temperaturbedingungen erhalten worden.

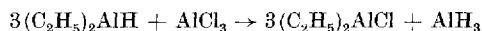
Unser Versuch zeigt, daß Al—H-Bindungen neben Al—Cl-Bindungen in Alkyl-aluminium-Verbindungen schon oberhalb Raumtemperatur nicht beständig sind. Aluminiumhydrid bzw. chlorhaltige Aluminiumhydridprodukte werden abgesondert, z. B.:



²⁴⁾ E. WIBERG, Z. Naturforsch. **6b**, 333, 460 (1951).

²⁵⁾ W. I. MICHEJEWA, M. S. ZELLIWOCHINA u. W. W. LEONOWA, Z. anorg. Chem. [russ.] **4**, 2436 (1959).

analog der schon von R. KÖSTER²⁶⁾ erkannten Umsetzung:



Solche chlorhaltigen Aluminiumhydride können auch bei der unter schwacher Zersetzung verlaufenden Destillation der höheren Dialkyl-aluminium-chloride entstehen. Sie gehen im Augenblick ihrer Bildung als flüchtige Produkte mit in den Dampfraum, wo sie sich unter Aluminiamausscheidung weiter zersetzen können.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Unsere Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, über die Umsetzung von Tri-n-alkyl-aluminium-Verbindungen mit Aluminiumchlorid in Lösungsmittelsuspension leicht und sicher die gewünschten Alkyl-aluminium-chloride zu erhalten. Für diese Zwecke sind sowohl Benzol als auch aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendbar. Die Rohprodukte lassen sich ungefähr bis zur Kettenlänge C_{10} noch destillativ reinigen, wobei jedoch mit zunehmender Kettenlänge steigende Fraktionierung nach sinkenden Chlorgehalten auftritt. Diese Tendenz ist am stärksten für Aluminiumchlorid gegenüber allen höheren Alkyl-aluminium-dichloriden, tritt jedoch auch zwischen Monoalkyl-aluminium-dichloriden und Dialkyl-aluminium-monochloriden auf. Man kann in der Destillation von rohem Dialkyl-aluminium-chlorid auch Fraktionen mit der Zusammensetzung der sogenannten „Alkyl-aluminium-sesquichloride“ erhalten. Daher lassen sich für die verschiedenen Zusammensetzungen auch nur Siedebereiche und keine genauen Siedepunkte angeben. Die Substanzen sind bei Normaltemperatur klare, leicht viskose Flüssigkeiten, die sehr heftig mit Wasser und Sauerstoff reagieren. Sie sind nicht selbstentzündlich, zeigen jedoch gegenüber organischer Materie (z. B. Zellulose, Eiweiß usw.) noch erhebliche Aggressivität.

Unter thermischer Belastung (über $190\text{--}200^\circ\text{C}$) zersetzen sich die Verbindungen, wobei sich α -Olefine bilden. Primär entstehende Aluminiumhydrid-Verbindungen zerfallen in Gegenwart der Alkyl-aluminium-chloride unter Aluminiumabscheidung.

Die IR-Spektren der höheren Alkyl-aluminium-chloride lassen sich gut mit entsprechenden Literaturangaben für Alkyl-aluminium-chloride zwischen C_1 und C_4 vergleichen. Sie unterscheiden sich von diesen durch eine größere Anzahl von C—C-Valenzschwingungsbanden und C—H-Deformationsschwingungsbanden.

Für die Dialkyl-aluminium-chloride und die Alkyl-aluminium-dichloride sind die entsprechenden Al—C- und Al—Cl-Außenvalenzschwingungen so-

²⁶⁾ DAS 1024062, Kl. 12 i, 9. 1. 1956.

wie Al—Cl—Al-Brückenvalenzschwingungen zu erkennen. Sie weichen bei n-Hexyl-, n-Octyl- und n-Decyl-Verbindungen in ihrer Wellenzahl nur wenig voneinander ab.

Experimenteller Teil

1. Ausgangsmaterial

Analysenbeispiele der verwendeten Isobutyl-aluminium-Verbindungen:

Tri-isobutyl-aluminium: 13,70% Al (theor. 13,60%), Bruttoformel: $(C_4H_9)_2,98AlH_{0,02}$;

Di-isobutyl-aluminium-hydrid: 19,06% Al (theor. 18,97%), Bruttoformel: $(C_4H_9)_{2,0}AlH_{1,0}$

2. Verdrängung von Isobuten aus Di-isobutyl-aluminium-Verbindungen durch Hexen-(1), Octen-(1) und Decen-(1)

2.1. Tri-n-hexyl-aluminium

In einem geschlossenen, mit Reinstickstoff gespülten Reaktionskolben mit Rückflußkühler wurden 61 g Di-isobutyl-aluminium-hydrid (0,43 Mol) und 36 g Hexen-(1) (0,43 Mol) unter Rühren langsam auf 80°C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde auf 120°C erhitzt und dampfförmiges Hexen-(1) eingeleitet. Das nicht umgesetzte Hexen wurde im Rückflußkühler wieder kondensiert, in einem Wasserabscheider aufgefangen und dem Hexen-Verdampfergefäß wieder zugeführt. Abgespaltenes Isobuten schied sich hinter dem Rückflußkühler in zwei CO₂-gekühlten Fällen ab (insgesamt 42 g = 86% d. Th.). Von dem im Kreislauf befindlichen Hexen setzten sich 68 g um (Theorie: 72 g = 2 · 0,43 Mol). Vor dem Abstellen des Hexendampfstromes wurde langsam bis auf 135°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 50°C wurden 20 g Hexen zur Absättigung eventuell noch vorhandener Al—H-Bindungen hinzugefügt. Überschüssiges Hexen konnte dann bei 20°C im Ölpumpenvakuum entfernt werden.

Ausbeute: 111 g Tri-n-hexyl-aluminium (theor.: 121 g).

Analyse: 9,71% Al (theor.: 9,55%).

Bruttoformel: $(C_6H_{13})_{2,94}AlH_{0,06}$.

2.2. Tri-n-octyl-aluminium

In der gleichen Apparatur wie bei 2.1. wurden 46 g Di-isobutyl-aluminium-hydrid (0,32 Mol) langsam unter intensivem Rühren auf 120°C erhitzt und dann tropfenweise mit 30 g Octen-(1) (0,27 Mol) versetzt. Beginnende Isobuten-Abspaltung zeigte sich durch Kondensation in der dem Rückflußkühler nachgeschalteten und mit CO₂ gekühlten Falle. Nach weiterem Erhitzen des Reaktionskolbens auf 135°C wurden weitere 87 g Octen-(1) tropfenweise in dem Maße hinzugegeben, wie sich Isobuten abspaltete, so daß im System während der Reaktion möglichst kein Überschuß an Octen vorhanden war (theoretische Gesamtmenge Octen: 109 g). Um vertretbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, mußte die Temperatur auf 145°C erhöht werden. So konnten innerhalb von 10 Stunden 32 g Isobuten abgespalten werden. Nach dem Abkühlen auf 80°C wurde im Ölpumpenvakuum restliches Isobuten (3 g) zusammen mit einem Überschuß an Octen (6 g) abdestilliert. Gesamtmenge abgespaltenes Isobuten: 35 g (theor.: 36 g).

Ausbeute: 116 g Tri-n-octyl-aluminium (theor. 118 g).

Analyse: 7,14% (theor. 7,37%).

Bruttoformel: $(C_8H_{17})_{3,0}Al$.

2.3. Tri-n-decyl-aluminium

70 g Triisobutyl-aluminium (0,353 Mol) wurden unter intensivem Rühren auf 130 bis 140 °C erhitzt, wobei das dabei abgespaltene Isobuten in einer Kühlfalle hinter dem Rückflußkühler aufgefangen und gemessen wurde. In dem Maße, wie sich Isobuten abspaltete, wurde aus einem Tropftrichter Decen-(1) (insgesamt 148 g = theor. Menge) hinzugegeben. In 6 Stunden ließen sich 56 g Isobuten auffangen (theor. 59 g). Danach wurde bei niedrigerer Temperatur (90 °C) ein Decen-Überschuß (21 g) zur Absättigung verbliebener Al—H-Bindungen hinzugefügt. Abschließend konnten im Ölpumpenvakuum 20 g überschüssiges Decen einschließlich letzter Reste Isobuten bei 80 °C wieder entfernt werden.

Ausbeute: 151 g Tri-n-decyl-aluminium (theor. 159 g).

Analyse: 5,98% Al (theor. 5,99%).

Bruttoformel: $(C_{10}H_{21})_{3,0}Al$.

3. Beispiele für die Umsetzung der Tri-alkyl-aluminium-Verbindungen mit Aluminiumchlorid

3.1. Mono-decyl-aluminium-dichlorid

47,5 g Aluminiumchlorid, frisch sublimiert, wurden zu 150 ml trockenem Benzol gegeben und durch energisches Rühren annähernd in Suspension gehalten. Darauf wurden innerhalb von 2 Stunden 80 g Tri-n-decyl-aluminium hinzugetropft. Unter Erwärmung um etwa 10 °C löste sich das Aluminiumchlorid langsam auf. Nach weiteren 6 Stunden Rührens verblieb ein geringer fester Rückstand, von dem die rotbraun gefärbte Reaktionslösung durch eine Fritte G3 abfiltriert werden konnte. Nach dem Abdestillieren des Benzols lagen 119 g Rohprodukt n-Decyl-aluminium-dichlorid vor.

Analyse: 10,21% Al (theor. 11,28%); 25,81% Cl (theor. 29,65%); Al:Cl = 1:1,92.

3.2. Di-n-octyl-aluminium-monochlorid

11 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid wurden in 50 ml getrocknetem Hexan durch heftiges Rühren suspendiert und langsam innerhalb von 2 Stunden mit 60 g Tri-n-octyl-aluminium versetzt. Nach weiterem Rühren über 3 Stunden war praktisch vollständige Auflösung des Aluminiumchlorids erreicht. Die Rohausbeute betrug nach dem Abdestillieren des Hexans 69 g.

Analyse: 9,44% Al (theor. 9,34%); 14,65% Cl (theor. 12,27%); Al:Cl = 1:1,18.

3.3. Isobutyl-aluminium-dichlorid

100 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid wurden in 200 ml getrocknetem Hexan durch intensives Rühren suspendiert und tropfenweise mit 73 g Tri-isobutyl-aluminium versetzt. Da sich auch nach längerem Rühren nur ein Teil des Aluminiumchlorids gelöst hatte, wurde die Reaktionsmischung zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat rasch völlige Auflösung des Aluminiumchlorids ein. 172 g Rohprodukt verblieben nach dem Abdestillieren des Hexans. Die Destillation ergab 9 g Vorlauf und 146 g Isobutyl-aluminium-dichlorid der Zusammensetzung Al:Cl = 1:2,06.

Analyse: 47,70% Cl (theor. 45,75%).

4. Versuche zur Komplexbildung

4.1. 0,7 g Di-n-hexyl-aluminium-chlorid (Fraktion 3) wurden mit 0,22 g fein gepulvertem Kaliumchlorid versetzt. Es trat innerhalb von Stunden langsame Auflösung ohne erkennbare Wärmetönung ein. Nach einigen Tagen war die gesamte Masse durchkristallisiert.

4.2. 2,0 g Di-n-octyl-aluminium-chlorid (Rückstand der fraktionierten Destillation) wurden mit 0,51 g gepulvertem Kaliumchlorid versetzt. Auch nach zwei Wochen war keine Reaktion erkennbar. Das über dem Kaliumbromid befindliche Dioctyl-aluminium-chlorid zeigte die gleiche Aktivität wie vor der Zusammengabe und keinen Kaliumgehalt.

4.3. Zu 1,0 g n-Decyl-aluminium-dichlorid wurden 0,31 g fein gepulvertes Kaliumchlorid gegeben. Es trat sofort exotherme Reaktion ein, und die gesamte Masse erstarrte sehr rasch. Der Komplex ist verhältnismäßig inaktiv gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.

Herrn Dr. G. KRETZSCHMAR danken wir für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

Berlin, Institut für Fettechemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1965.