

PRELIMINARY COMMUNICATION

ZUR SPALTUNG VON ALUMINIUM- UND GALLIUM-KOHLLENSTOFFBINDUNGEN MIT KOHLENDIOXID

J. WEIDLEIN

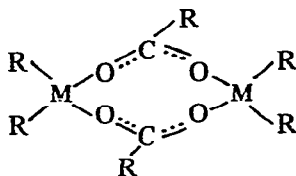
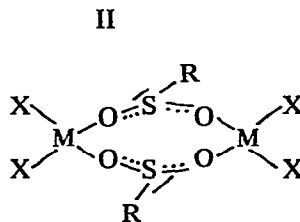
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Dezember 1968)

Trialkyle des Aluminiums reagieren bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Kohlendioxid unter Spaltung einer Metall-C-Bindung. Während zur Gewinnung von höheren Karbonsäuren die Hydrolyse der Reaktionsprodukte obiger Umsetzung genutzt wird¹, sind die primär entstehenden Organoaluminiumkarbonsäureverbindungen bisher nicht rein isoliert und untersucht worden.

Tropft man in ein heftig von CO₂ durchwirbeltes Lösungsmittel, (z.B. Benzol oder Xylol) bei Zimmertemperatur langsam Aluminiumtriäthyl ein (Prinzip der umgekehrten Reaktionsführung¹) oder leitet man in Aluminiumtriäthylätherat bei 110–120° CO₂ ein¹, so erhält man flüssiges, in organischen Lösungsmitteln gut lösliches Diäthylaluminiumpropionat (C₂H₅)₂AlO₂CC₂H₅. Je nach Darstellungsart erhält man aber Produkte verschiedenen Molekulargewichts: die wenig ölige, farblose Hauptfraktion des bei Zimmertemperatur hergestellten Produkts siedet im Vakuum bei 85–88°/10⁻³ mm. Es handelt sich hierbei um Diäthylaluminiumpropionat, das in Benzol das zweifache Formelgewicht aufweist (gef.325; ber.316.4). Der Siedepunkt der trimeren Verbindung liegt bei 120–122°/10⁻³ mm, sie entsteht hauptsächlich bei der Gewinnung aus dem Ätherat. Die Umwandlung von dimerem in trimeres Diäthylaluminiumpropionat gelingt durch Erhitzen bei Normaldruck auf etwa 125°. In geringer Menge kann als Nebenprodukt die vierfach assoziierte Verbindung (gef.640; ber.632.8) isoliert werden. (Sdp. etwa 145°/10⁻³ mm). Der bei jeder Destillation verbleibende zähe, nahezu glasige Rückstand stellt (C₂H₅)₂AlO₂CC₂H₅ dar, dessen Assoziationsgrad vom Ausmass der thermischen Behandlung abhängt und zwischen 10 und 20 liegen kann. Oberhalb 170° tritt langsam Zersetzung des Propionats ein. Galliumtriäthyl reagiert erst etwas unterhalb seines Siedepunkts (125–130°) merklich mit CO₂. In geringer Ausbeute kann rein weisses und in organischen Lösungsmitteln gut lösliches Diäthylgalliumpropionat isoliert werden. Es schmilzt bei 77–78°, sublimiert unzersetzt bei 65–68°/10⁻⁴ mm und wird in Benzol dimer gelöst. Höhermolekulare Oligomere konnten nicht nachgewiesen werden. Da hier keine Folgereaktionen des Propionats mit unumgesetztem Triäthyl eintreten, kann (im Gegensatz zur Aluminiumverbindung¹) [(C₂H₅)₂GaO₂CC₂H₅]₂ auch aus Galliumtriäthyl und Propionsäure dargestellt werden (siehe dazu Lit.2).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR und Raman) zeigen, dass die dimeren Diäthylpropionate von Al und Ga Moleküle mit 8-gliedrigen Ringsystemen (I) darstellen.

(I, M = Al, Ga; R = C₂H₅, CH₃²)(II, M = Al; X = Cl, Br; R = CH₃, C₂H₅³
M = Ga, In; X = Cl, R; R = CH₃, C₂H₅^{3,4})

Das in den Spektren beobachtbare Alternativverbot spricht für ein 8-Ringgerüst, das zentrosymmetrisch und vermutlich nur wenig gewellt ist. Weiterhin zeigen die schwingungsspektroskopischen Daten, dass sich die beiden an Kohlenstoff gebundenen Äthylgruppen in einer sterisch günstigen Stellung zur Ringebene befinden. Damit können die Diäthylpropionate von Aluminium und Gallium direkt mit den dimeren Alkylsulfinsäureverbindungen (II) dieser Elemente^{3 4} verglichen werden. Das Ringgerüst dieser Verbindungen ist mit dem der ebenfalls dimeren Organometallphosphinate²-arsonate⁵ und -sulfoximide⁵ von Al und Ga, sowie mit den Ringsystemen der Dichlorophosphate von Ti, Sn⁶ und Sb⁷ isoster. Tri- und tetramere Proben von Diäthylaluminiumpropionat weisen in den Spektren keine wesentlichen Änderungen auf. Dies lässt darauf schliessen, dass zwar der ursprüngliche 8-Ring gespalten wird, das Brückenelement

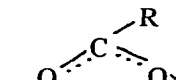
 aber erhalten bleibt, also offensichtlich noch höhergliedrige Ringe gebildet werden.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE GERÜST-SCHWINGUNGEN DER DIMEREN DIÄTHYLPROPIONATE VON ALUMINIUM UND GALLIUM

Schwingungstyp	Al		Ga	
	IR	RE	IR	RE
$\nu_{as}(\text{CO}_2)$, Gegent.	1578 sst		1528 sst	
$\nu_{as}(\text{CO}_2)$, Gleicht.		1568 s		1535 s
$\nu_s(\text{CO}_2)$, Gegent.	1489 st		1479 sst	
$\nu_s(\text{CO}_2)$, Gleicht.		1466 st		1460 st
$\nu_{as}(\text{MC}_2)$	640 Sch	648 m	572 st	572 s-m
$\nu_s(\text{MC}_2)$	549 s	542 st	520 st-m	519 sst

DANK

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU und Herrn Prof. Dr. E. FLUCK danke ich vielmals für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für die Bereitstellung von Geräten dankbar.

LITERATUR

- 1 K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer und W. Larbig, *Lieb. Ann.* 629 (1960) 251
- 2 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1295
- 3 J. Weidlein, unveröffentlicht.
- 4 J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5 H. Schmidbaur und G. Kammel, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P28, s. auch H. Schmidbaur, G. Kammel und W. Stadelmann, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) P10.
- 6 J. Weidlein und K. Dehnicke, im Druck.
- 7 K. Dehnicke und R. Schmitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358 (1968) 1.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) P33–P35