

ÜBER REAKTIONEN MIT ALUMINIUMALKYLEN

XVII*. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON KOMPLEXEN AUS BUTANOLIDEN UND ÄTHYLALUMINIUM-VERBINDUNGEN

HEINZ REINHECKEL, GEORG SONNEK und EGON GRÜNDEMANN

Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof (D.D.R.)

(Eingegangen den 27 Mai 1973)

Summary

Three different types of butanolide complexes with $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ in the molar ratios 1/1 and 1/2 have been investigated by IR and ^1H NMR spectroscopy. The butanolides form 1/1 and 1/2 complexes with ethylaluminium halides, but with triethylaluminium only 1/1 complexes are formed. The complexes are intermediates in the cleavage of butanolides.

Zusammenfassung

Drei verschiedene Butanolid-Typen werden im Gemisch mit $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ im Molverhältnis 1/1 und 1/2 IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Butanolide bilden mit Äthylaluminiumhalogeniden 1/1 und 1/2 Komplexe, wogegen das Et_3Al nur noch zu 1/1 Komplexen befähigt ist. Die Komplexe sind Zwischenstufen, die bei der Butanolid-Spaltung auftreten.

Einleitung

4,4-Dialkylierte Butanolide-(4,1) (γ -Lactone) werden durch $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($n = 1-3$) unterschiedlich gespalten [1]. So reagieren sie mit EtAlCl_2 im Molverhältnis 1/2 zu Al-Salzen von γ -Alkylalkansäuren und mit Et_2AlCl zu Al-Salzen der γ -Alkylalkensäuren. Durch Et_3Al werden Butanolide analog der Grignard-Reaktion zu 1,4-Diolen umgesetzt.

Uns interessierte die IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der 1/1 und 1/2 Gemische von Butanoliden mit Äthylaluminium-Verbindungen. Sie sollte Hinweise über die Bindungsart der beiden Lewissäure-Moleküle am Butanolid geben, um die Reaktionsmechanismen der Butanolid-Spaltungen aufklären zu können. Hier steht besonders die Frage im Vordergrund, ob nur 1/1

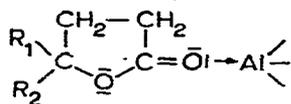
* für XVI. Mitteilung siehe Ref. 16

Komplexe gebildet werden oder auch 1/2 Komplexe möglich sind. Dazu werden Butanolide mit lang- und kurzkettigen Alkylgruppen (Typ A), kurzkettigen Alkyl- und Phenylgruppen (Typ B) und kurzkettigen Alkylgruppen, wobei der Butanolidring in 2,3-Stellung eine Doppelbindung besitzt (Typ C), ausgewählt und in Mischungen mit EtAlCl_2 , Et_2AlCl und Et_3Al untersucht.

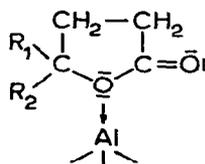
Resultate und Diskussion

IR-Spektroskopie

In 1/1 Gemischen von Butanoliden mit Äthylaluminium-Verbindungen kann sowohl am Carbonyl-O-Atom (I) als auch am Äther-O-Atom (II) Komplexbildung erfolgen. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie soll entschieden werden, welche der beiden Strukturen vorliegt.



(I)



(II)

Zur Auswertung wird die C=O-Valenzschwingung ($\nu(\text{C}=\text{O})$) von Butanoliden herangezogen und im freien Zustand sowie in 1/1 Gemischen mit $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ untersucht.

Die Messergebnisse zeigen, dass in 1/1 Gemischen $\nu(\text{C}=\text{O})$ nach niederen Wellenzahlen hin verschoben wird (Tab. 1), wobei Butanolide gegenüber den 2-Butenoliden einen etwas grösseren $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ -Wert zu verzeichnen haben ($\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = \nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Komplex}} - \nu(\text{C}=\text{O})_{\text{frei}}$).

Die besonders hohe Verschiebung von $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei allen hier eingesetzten Mischungen weist deutlich auf starke Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe) hin, die der Struktur I entsprechen.

Der Vergleich innerhalb der Lewissäure-Folge Et_3Al nach EtAlCl_2 zeigt in klarer Abstufung für die drei Al-Verbindungen ein Ansteigen von $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ (Et_3Al —81 cm^{-1} ; Et_2AlCl —98 cm^{-1} und EtAlCl_2 —115 cm^{-1} (Tab.1, Fig. 2)).

TABELLE 1

1/1 KOMPLEXE AUS BUTANOLIDEN UND $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($n = 1-3$) IN BENZOL UND BEI ZIMMERTEMPERATUR; VERSCHIEBUNG VON IR-FREQUENZEN $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})

Butanolid	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ von 1/1 Komplexen mit		
		EtAlCl_2	Et_2AlCl	Et_3Al
4-Methyl-hexanolid-(4,1) (1)	1775	-112	-100	-83
4-Methyl-decanolid-(4,1) (2)	1773	-115	-98	-81
4-Äthyl-decanolid-(4,1) (3)	1773	-115	-98	-81
4-Äthyl-2-hexenolid-(4,1) (4)	1767	-104	-92	-75
3,3-Diäthyl-phthalid (5)	1767	-104	-88	-74
4-Phenyl-pentanolid-(4,1) (6)	1783			-83

Somit steigt die Lewissäurestärke und die Fähigkeit zur Komplexbildung in der Reihe $\text{Et}_3\text{Al} < \text{Et}_2\text{AlCl} < \text{EtAlCl}_2$. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass der Butanolid-Spaltung in erster Stufe eine 1/1 Komplexbildung vorgelagert ist und mit den Resultaten der IR-spektroskopischen Untersuchungen von Estern oder anderen Donatoren mit $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ [5,6,7,11] übereinstimmt. 1/2 Gemische sind von uns infolge ihrer ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit IR-spektroskopisch nicht untersucht worden. Hier lassen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei -70°C weitergehende Aussagen erwarten.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Bei der Untersuchung von Assoziaten bzw. Komplexen hat sich die Methode der kernmagnetischen Resonanz ($^1\text{H-NMR}$) in einigen Fällen besonders bewährt. So wurden gerade in letzter Zeit erfolgreich die Eigenschaften von EDA-Komplexen aus aluminiumorganischen Verbindungen und verschiedenen Donatoren eingehend untersucht (z.B. mit Et_2O [2], Dioxan, Tetrahydrofuran, langkettigen aliphatischen Äthern und *N*-Lewis-Basen[8,9,10,11]).

Als Kriterium für die Komplexbildung wird die chemische Verschiebung eines einzelnen Signals bzw. die Differenz (Δ) der chemischen Verschiebung (innere chemische Verschiebung) einer Signalgruppe angegeben.

Dazu werden Spektren der drei unterschiedlichen Typen von Butanoliden (Typ A: 1 Typ B: 6 und Typ C: 4; Tab. 1) mit $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($n = 1-3$) in den Molverhältnissen 1/1 und 1/2 aufgenommen, um die Komplexbildung an der Carbonylgruppe zu bestätigen und nachzuweisen, ob ein zweites Mol am Butanolid koordinativ gebunden wird.

Die chemische Verschiebung von Protonen sowohl der Butanolide als auch der Äthylaluminium-Verbindungen ist stark von der Komplexbildung abhängig. Das ist in der graphischen Darstellung (Fig. 1) deutlich zu erkennen. Danach werden in 1/1 Gemischen, wie hier am 4-Methyl-hexanolid-(4,1) gezeigt wird (Typ A), die $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen des Butanolids weit nach niederen und die CH_2 -Protonen der Äthylgruppe am Al-Atom nach höheren Feldstärken verschoben; die übrigen Protonen werden nur wenig beeinflusst.

Diese Erscheinungen können auch am 4-Phenyl-pentanolid-(4,1) (Typ B) und am 4-Äthyl-2-hexenolid-(4,1) (Typ C) nachgewiesen werden. Aussagekräftiger sind aber die inneren chemischen Verschiebungen (Δ), weil sie aus den Differenzen zweier Signalgruppen desselben Moleküls gebildet und somit von aussen in annähernd gleichem Masse beeinflusst werden. Die Berechnung von Δ für Butanolide (Δ_B) erfolgt durch Differenzbildung der entsprechenden Signale

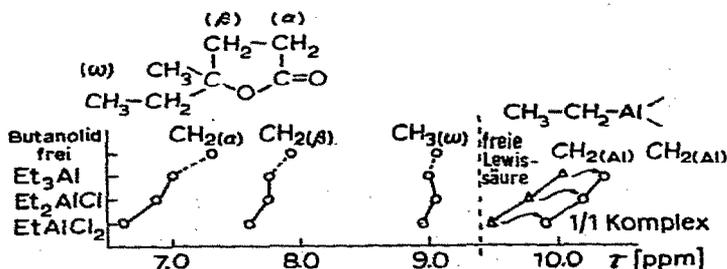


Fig. 1. Chemische Verschiebung in Butanolid-Gemischen.

für CH_3 (ω)- und CH_2 (α)-Protonen und bei den Äthylaluminium-Verbindungen durch die Signale der CH_3 - und CH_2 -Protonen der Äthylgruppe am Al-Atom (Δ_{Al}). Die chemischen Verschiebungen und die Δ -Werte von 4-Methylhexanolid-(4,1) und den Al-Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Nicht im einzelnen sind die Δ -Werte von 4 und 6 wiedergegeben, doch zeigen sie die gleichen Ergebnisse und sind in den daraus berechneten Elektronegativitäten enthalten (Tab. 4 und 5). Nun lässt sich aus den angegebenen Δ -Werten und der Differenzbildung der chemischen Verschiebung von β - und α -Ringprotonen ($\Delta_{\beta-\alpha}$) bestätigen, dass das erste Mol Lewissäure an der C=O-Gruppe des Butanolids koordinativ gebunden wird (Struktur I), weil Δ_{β} steigt, Δ_{Al} sinkt (Tab. 2) und die $\Delta_{\beta-\alpha}$ -Werte gegenüber den freien Butanoliden nicht konstant bleiben, sondern sich stark erhöhen, z.B. beim EtAlCl_2 $\Delta_{\beta-\alpha}$ von 0.60 auf 0.98 ppm (Tab. 3).

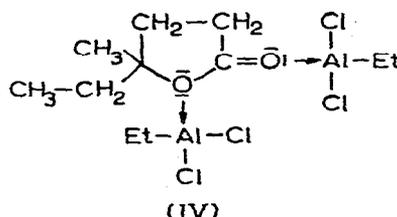
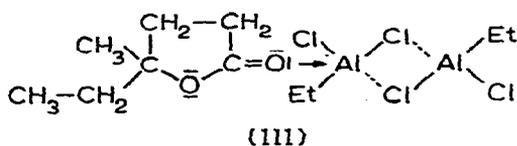
TABELLE 3
4-METHYL-HEXANOLID-(4,1) (1) UND $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($n = 1-3$), INNERE CHEMISCHE VERSCHIEBUNG ($\Delta_{\beta-\alpha}$) VON α , β -RINGPROTONEN (ppm)

Molverh	Ohne Zugabe	mit Et_3Al	mit Et_2AlCl	mit EtAlCl_2
1/1	0.60	0.77	0.87	0.98
1/2	0.60	[0.82]	0.90	0.98

Somit stehen die gefundenen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit denen der IR-Messung.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1/2 Gemischen zeigen, dass bei den Äthylaluminiumhalogeniden eine komplexe Struktur vorliegen muss, wogegen beim Et_3Al der 1/1 Komplex neben freiem Et_3Al nachgewiesen wird (Tab. 2).

Die Komplexbildung könnte zu III oder IV erfolgen, wie am Beispiel von 4-Methylhexanolid-(4,1) und EtAlCl_2 untersucht wird.



Für die Struktur IV sprechen die nahezu gleichbleibenden $\Delta_{\beta-\alpha}$ -Werte in 1/2 Gemischen gegenüber 1/1 Komplexen; z.B. hat 1 mit EtAlCl_2 sowohl im 1/1 als auch 1/2 Gemisch den Wert von 0.98 ppm (Tab. 3). Einen weiteren Hinweis für Struktur IV ergeben die Spektren von unsubstituiertem Butanolid-(4,1) (Butyrolacton; $\gamma\text{-CH}_2$ -Gruppe vorhanden!) mit EtAlCl_2 in Methylenechlorid. Sie zeigen, dass im 1/2 Gemisch die Beeinflussung der γ -Ringprotonen durch die Lewissäure stärker als die der $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen ist. So beträgt die innere Verschiebung $\Delta_{\beta-\gamma}$ bei diesem Butanolid im 1/1 Komplex 2.48 ppm und nach der Zugabe des zweiten Mol EtAlCl_2 2.54 ppm, dagegen behält $\Delta_{\beta-\alpha}$ den Wert von 0.67 ppm annähernd bei.

Gegen Struktur III spricht auch die geringe Stabilität von Elektronenmangel-Verbindungen in Methylenechlorid. Methylenechlorid ist selbst ein schwacher Donator (Methylenechlorid im Molverhältnis 1/1 mit $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) lässt sich durch blosses Erwärmen auf 50°C nicht abdestillieren[12]) und

würde diese geschwächte Elektronenmangelbindung (III) spalten. Ausserdem würde in III 5-bindiges Aluminium vorliegen, das bisher nur mit starken Chelatbildnern gesichert erscheint. Aus den Δ -Werten lassen sich noch Elektronegativitäten des Aluminiums berechnen, die weitere Aussagen über die Komplexbildung ermöglichen.

Elektronegativität

Die Elektronegativität von Aluminium (E_{Al}) kann aus Δ -Werten durch die Dailey-Shoolery-Gleichung [2,3,4] berechnet werden.

$$E = 0.62\Delta + 2.07 \quad (1)$$

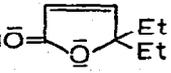
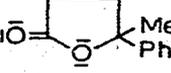
Hier drückt E die Elektronegativität des Zentralatoms aus; Δ ist die innere chemische Verschiebung zwischen Methyl- und Methylenprotonen. Neben der Berechnung von E_{Al} haben wir aus Δ_B -Werten "relative Elektronegativitäten" des Sauerstoffs im Butanolid $E_{O(C=O)}^*$ berechnet.

Da Gl. 1 speziell für CH_3-CH_2-X -Systeme abgeleitet wurde [10], lassen sich für den Sauerstoff der Butanolide nur Vergleiche für ein einzelnes Butanolid mit verschiedenen Lewissäuren vornehmen. Die Benutzung der Gl. 1 zur Berechnung der Elektronegativitätsunterschiede ist eigentlich für das Butanolid-System nicht zulässig, da die erhaltenen $E_{O(C=O)}^*$ -Werte in der Grösse mit den wahren Elektronegativitäten nicht in Übereinstimmung stehen (z.B. 6.26). Andererseits sind wir der Meinung, Richtungsänderungen der Elektronegativität des Sauerstoffs auf diese Weise gut darstellen zu können.

Die nach Gl. 1 erhaltenen Werte zeigen, dass bei allen drei Lewissäuren nach 1/1 Komplexbildung mit Butanoliden E_{Al} sinkt (Tab. 4) und $E_{O(C=O)}^*$ (Tab. 5) steigt; z.B. nehmen nach der Komplexbildung von 1 mit Et_3Al E_{Al} von 1.41 auf 1.26 ab (Tab. 4) und $E_{O(C=O)}^*$ von 3.14 auf 3.31 zu (Tab. 5). Somit haben wir ein weiteres charakteristisches Merkmal für die hier stattfindende EDA-Komplexbildung nachgewiesen.

Eine Besonderheit von E_{Al} wird in 1/2 Gemischen von Butanoliden und

TABELLE 4
ELEKTRONEGATIVITÄT DES ALUMINIUMS (E_{Al}) IN KOMPLEXEN AUS BUTANOLIDEN UND ÄTHYLALUMINIUM-VERB. (Konz. 0.7 M, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , Temp. $-70^\circ C$)

Butanolid	Al(Et) ₃		Al(Et) ₂ Cl		Al(Et)Cl ₂	
	1/1	1/2	1/1	1/2	1/1	1/2
	1.26	1.25 ^a 1.41	1.36	1.43	1.47	1.67
	1.28	1.26 ^a 1.42	1.39	1.44	1.49	1.68
	1.31	1.30 ^a 1.41	1.38	1.39	^b	^b
Ohne Zugabe	1.41		1.54		1.71	

^a Komplex 1/1 und Et_3Al . ^b Reaktion.

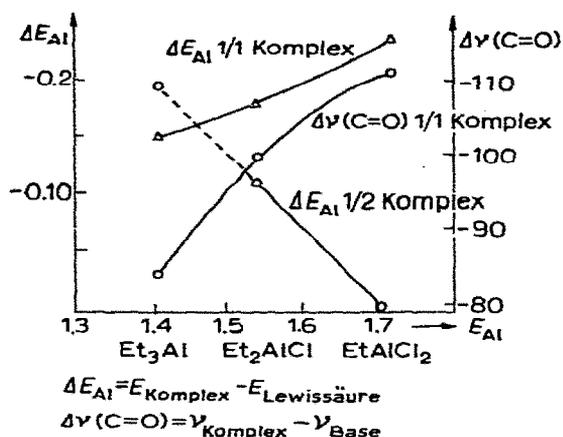


Fig. 2. E_{Al} -Änderungen und Differenzen von IR-Frequenzen ($\Delta\nu(C=O)cm^{-1}$) in Komplexen von 4-Methyl-hexanolid-(4.1) und Et_nAlCl_{3-n} ($n = 1 - 3$).

Et_nAlCl_{3-n} beobachtet. Im Vergleich zur freien Lewissäure sinkt hier E_{Al} beim $EtAlCl_2$ nur wenig, dagegen tritt gegenüber 1/1 Komplexen eine Erhöhung auf (Tab. 4). Beim Et_2AlCl ist die Abnahme gegenüber der freien Lewissäure schon merklich grösser und liegt zwischen E_{Al} der freien Lewissäure und 1/1 Komplex (Tab. 4, Fig. 2).

Die E_{Al} des Et_3Al musste schliesslich so weit sinken, dass E_{Al} des 1/1 Komplexes unterschritten werden würde. Das ist offensichtlich nicht möglich, und es kommt hier nicht zur Bildung von 1/2 Komplexen.

Der Vergleich von E_{Al} der drei Lewissäuren untereinander ergibt im freien Zustand, in 1/1 und 1/2 Komplexen in der Reihenfolge $Et_3Al < Et_2AlCl < EtAlCl_2$ eine Erhöhung der Elektronegativität.

Damit lässt sich über den Reaktionsmechanismus soviel sagen, dass die Reaktionen der Butanolide mit Äthylaluminiumhalogeniden über 1/1 und 1/2 Komplexe (Strukturen I und IV) ablaufen, und dass Butanolide mit Et_3Al nicht mehr in der Lage sind, 1/2 Komplexe zu bilden, was den ganz anderen Reaktionstyp zu 1,4-Diolen erklären kann.

TABELLE 5

RELATIVE ELEKTRONEGATIVITÄT DES SAUERSTOFFS $E_O^*(C=O)^a$ IN KOMPLEXEN AUS BUTANOLIDEN UND ÄTHYLALUMINIUM-VERB. (Konz. 0.7 M, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , Temp. $-70^\circ C$)

Butanolid	Ohne Zugabe	Et_3Al		Et_2AlCl		$EtAlCl_2$	
		1/1	1/2	1/1	1/2	1/1	1/2
	3.14	3.31	3.35 ^b	3.42	3.45	3.52	3.50
	2.59	2.85	2.84 ^b	2.78	2.83	c	c
	6.26	6.42	6.43 ^b	6.48	6.55	6.64	6.67

^a Nur vergleichbar für dieses System. ^b Komplex 1/1 und Et_3Al . ^c Reaktion.

Experimente

Materialien. Die Darstellung des 4-Äthyl-2-hexenolid-(4,1) (4) erfolgte aus Maleinsäureanhydrid und Et_2AlCl bei tiefen Temperaturen [13]. Alle anderen Butanolide wurden aus den entsprechenden 4-Oxosäureestern und Grignard-Verbindungen hergestellt [14]. Die Äthylaluminium-Verbindungen wurden durch Destillation gereinigt und durch die Bestimmung von Al und Halogen analysiert.

Versuchsdurchführung. Zur ca. 0.7 M Donator-Verbindung (in CH_2Cl_2 oder Benzol) wurde tropfenweise bei -70°C die Äthylaluminium-Verbindung gegeben. Nach 10 min Rühren der Mischung wurde die für die NMR- oder IR-Messung benötigte Menge entnommen. Von 1/2 Mischungen wurden nur NMR-Spektren ermittelt, da oberhalb -70°C Reaktion eintritt.

Die experimentelle Durchführung muss hier schnell erfolgen; die Temperatur von -70°C darf während des Umfüllens ins Proberöhrchen nicht überschritten werden.

IR-Messungen. Die Spektren wurden mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 von VEB Carl Zeiss JENA aufgenommen. Die Proben wurden unter Reinstickstoff in eine KBr-Küvette gefüllt, deren Schichtdicke 0.06 mm betrug (Benzol als Lösungsmittel).

NMR-Messungen. Die NMR-Spektren der EDA-Komplexe wurden durch Messung von 0.7 M Lösungen (Lösungsmittel: Methylenchlorid) bei -70°C mit einem A-60A Spektrometer (60 MHz) der Firma Varian erhalten. Als innerer Standard wurde das Signal des Methylenchlorids herangezogen ($\tau(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 4.51 ppm bei -70°C).

Literatur

- 1 H. Reinheckel und R. Gensike, J. Organometal. Chem., 10 (1967) P28.
- 2 S. Brownstein, B.C. Smith, G. Ehrlich und A.W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 3826.
- 3 P.T. Narasimhan und M.T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5983.
- 4 B.P. Dailey und J.N. Shoolery, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 3977.
- 5 S. Takeda und R. Tarao, Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (1965) 1567.
- 6 R.L. McConnel und M.W. Coover, Jr., J. Polymer Sci. A, 3 (1965) 2135.
- 7 S. Pasynkiewicz und K. Starowieyski, Roczniki Chem., 41 (1967) 1139.
- 8 Y. Takashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 40 (1967) 612.
- 9 K. Hatada und H. Yuki, Tetrahedron Lett., 2 (1968) 213.
- 10 T. Takeshita und W.E. Frankle, Tetrahedron Lett., 56 (1968) 5913.
- 11 S. Pasynkiewicz, L. Kozerski und B. Grabowski, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 233.
- 12 H. Reinheckel und R. Gensike, J. Prakt. Chem., 37 (1968) 214.
- 13 H. Reinheckel und K. Haage, J. Organometal. Chem., 10 (1967) P29.
- 14 J. Cason, P.B. Brewer und E.L. Pippen, J. Org. Chem., 13 (1948) 239.
- 15 V.P. Mardynkin und P.N. Gaponik, Zh. Obshch. Chem., 38 (1968) 2479.
- 16 H. Reinheckel, K. Haage und H. Ludwig, J. Prakt. Chem., im Druck