

Preliminary communication

NATRIUMIMINOALUMINATE, NEUARTIGE ALUMINIUM-AT-KOMPLEXE

H. HOBERG* und J. KORFF

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr, Postfach 011325 (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Juli 1976)

Dialkylaluminiumimine vom Typ $R_2Al-N=C\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}$ (I) (R = Alkyl, R' = Alkyl, Aryl) sind schon lange bekannt [1] und von uns z.B. zur Synthese von Hetrocyclen genutzt worden [2]. Verbindungen dieser Art liegen bekanntlich sowohl im festen als auch gelösten Zustand dimer vor [3].

Für uns war es von Interesse, zu prüfen, ob sich auch Iminoaluminatkomplexe des Typs $Na^+(R_3AlN=CHR')^-$ (R = Alkyl, R' = Alkyl, Aryl) darstellen liessen, die aufgrund der koordinativen Absättigung des Aluminiums monomer sein und sich gegenüber den dimeren Aluminiumiminen (I) z.B. durch eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit der C=N-Bindung gegenüber Elektrophilen auszeichnen sollten.

Wir fanden, dass Verbindungen des Typs II durch Addition von Natriumtrialkylhydridoaluminat, $Na^+(R_3AlH)^-$ (III, R = Et, i-Bu), an Nitrile (IV) leicht zugänglich sind. Einige der so erstmals dargestellten at-Komplexe sind in der

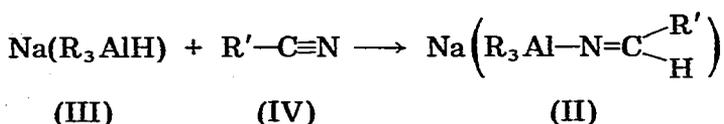


Tabelle aufgeführt. Sie sind in polaren (Et₂O, THF) und unpolaren (Toluol, Benzol) Lösungsmitteln gut löslich und lassen sich aus Toluol/Hexan umkristallisieren.

Obwohl durch die koordinative Absättigung des Aluminiums in IIa eine Assoziation über eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung gemäss Al—C—Al bzw. Elektronen-Donator—Akzeptor-Wechselwirkung gemäss Al—N—Al formal auszu-schliessen ist, muss eine dimere Struktur aufgrund des in Benzol kryoskopisch bestimmten Molekulargewichtes von 473 (ber. IIa 241.3) angenommen werden.

Leitfähigkeitsmessungen [4] deuten auf einen hohen ionischen Anteil hin, so dass eine Polarität ähnlich der des Natriumtetraäthylaluminats $Na^+(Et_4Al)^-$ zu vermuten ist.

Ein Vergleich der τ -Werte der C _{α} -Protonen im C₂H₅-Rest des at-Komplexes IIa (τ 10.05 ppm) mit denen der Äthylgruppe im dimeren $Et_2AlN=C\begin{matrix} Ph \\ H \end{matrix}$

TABELLE 1

AUSBEUTEN, EIGENSCHAFTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER IMINOALUMINATE II

R	R'	Ausb. (%)	Fp. (°C)	Al (%) (Gef. (ber.))	Na (%) (Gef. (ber.))	$\nu(\text{C=N})^b$ (cm^{-1})	τ (ppm) (Toluol- d_6 , 60 MHz)			
							H ¹	H ²	H ³	
IIa	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	70	117 ^a	11.10 (11.20)	9.40 (9.54)	1615	0.39	8.54	10.05
IIb	C ₂ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	85	86 ^a	10.45 (10.58)	8.95 (9.02)	1625	0.24	8.48	9.95
IIc	C ₂ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁	70	120	10.73 (10.93)	9.18 (9.31)	1640	6.11 ^d	8.46	9.96
IId	<i>i</i> -C ₄ H ₉	cyclo-C ₆ H ₁₁	78	86	8.82 (8.94)	7.58 (7.61)	1637	1.30	9.18 ^e	10.4 ^e
IIe	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72	— ^f	13.65 (13.98)	11.62 (11.91)	1635	—	—	—

^aZersetzung. ^ba, b, c, d, KBr-Presslinge; e: 10% Toluol-Lösung. ^cNa[(CH₃²-CH₂³)₃Al-N=C^{H¹}]_R 1. ^dN-H-Proton, da Enamin-Form. ^e(CH₃)₂CH-CH₂-al. ^fViskos.

(τ 9.64 ppm) deutet auf die erwartete grössere Elektronendichte am Al in IIa hin. Diese sollte sich auch in einer erhöhten Nukleophilie des Stickstoffs in der C=N-Gruppe (2 > 1) zu erkennen geben, was sich bei der Einwirkung von Heterokumulenen auf II bzw. I experimentell bestätigen liess [5].

Experimenteller Teil

Natrium-triäthylbenzaldiminoaluminat (IIa). Zur Lösung von 29.0 g (282 mmol) Benzotrinitril in 200 ml Toluol wurde bei -30°C im Verlauf von 3 Stdn. 42.6 g (310 mmol) Natrium-triäthylhydridoaluminat [6] in 400 ml Toluol getropft, wobei sofort Rotfärbung der Lösung auftrat. Anschliessend liess man die Reaktionslösung innerhalb von 12 Stdn. auf Raumtemperatur kommen. Das Lösungsmittel wurde bei maximal +30°C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand aus 300 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 47.5 g (197 mmol, 70%) gelb, fest, vom Fp. 117°C (Zers.).

Die übrigen in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden auf analogem Wege hergestellt.

Literatur

- 1 L. Zakharkin und M. Khorina, Proc. Acad. Sci. USSR, 116 (1957) 422.
- 2 H. Hoberg und J. Barluenga-Mur, Liebigs Ann. Chem., 751 (1971) 86; H. Hoberg und U. Griebisch, Synthesis, (1976) im Druck.
- 3 J.E. Lloyd und K. Wade, J. Chem. Soc. (C), (1965) 2662.
- 4 H. Hoberg und V. Götz, J. Organometal. Chem., 118 (1976) C3.
- 5 H. Hoberg und J. Korff, in Vorbereitung.
- 6 P. Kobetz, Inorg. Chem., 2 (1963) 861.