

OXIDATION METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN

II *. OXIDATION VON ALUMINIUMALKYLEN MIT PEROXOMOLYBDÄNKOMPLEXEN

GÜNTER SCHMITT *, BERND HESSNER, PETER KRAMP und BERNHARD OLBERTZ

Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D 5100 Aachen, Alte Maastrichter Str. 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. Juni 1976)

Summary

The reaction of aluminium alkyls with oxodiperoxomolybdenum(VI) complexes affords aluminium alcoholates. The best results were obtained with oxodiperoxo(hexamethylphosphortriamide)molybdenum(VI). Upon hydrolysis the alcohol yields amounted to 69—75%. There is no specific selectivity during oxidation of mixtures of structural isomers of secondary aluminium trialkyls. The reaction mechanism partly involves radical reaction steps.

Zusammenfassung

Aluminiumalkyle reagieren mit Oxodiperoxomolybdän(VI)-Komplexen unter Bildung von Aluminiumalkoholaten. Die besten Ergebnisse wurden mit Oxodiperoxo-(hexamethylphosphortriamid)-molybdän(VI) erzielt. Die nach Hydrolyse der Aluminiumalkoholate gewonnenen Alkoholausbeuten betragen 69—75%. Die Oxidation von Gemischen stellungsisomerer sekundärer Aluminiumtrialkyle verläuft ohne Selektion. Der Reaktionsmechanismus verläuft zumindest teilweise über radikalische Zwischenstufen.

Einleitung

Die Oxidation aluminiumorganischer Verbindungen mit Sauerstoff oder Di-alkyl- und Diacylperoxiden ist in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen [2—11]. Besonders intensiv wurde hierbei der Mechanismus der Autoxidation bearbeitet, nicht zuletzt wegen seiner Bedeutung

* I. Mitteilung siehe [1].

für die Herstellung primärer Alkohole via Aluminiumalkyloxidation [4,12].

Die Oxidation von Aluminiumalkylen AlR_3 verläuft über die Stufe von Peroxoverbindungen zu Aluminiumalkoholaten, aus denen durch Hydrolyse Alkohole gebildet werden [2–7,9].

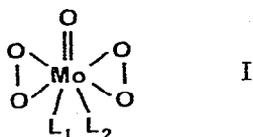


Da innerhalb des Reaktionsmechanismus radikalische Zwischenstufen durchlaufen werden [6,9,13–15], kommt es in Nebenreaktionen auch zur Bildung paraffinischer, olefinischer und hochsiedender Produkte [4,7]. Hierdurch wird die nach Hydrolyse der Alkoholate zu erzielende Alkoholausbeute auf 75–84% vermindert [4].

Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen war die Frage nach Oxidationsmitteln, welche die möglichst quantitative und nebenproduktfreie Oxidation von Aluminiumalkylen zu Aluminiumalkoholaten gestatten. In diesem Zusammenhang schien der Einsatz von leicht zugänglichen Peroxomolybdän(IV)-komplexen [16] aussichtsreich, welche bereits erfolgreich zur Oxidation n-Butyllithium verwendet wurden [17].

Ergebnisse und Diskussion

In ersten orientierenden Versuchen wurden Aluminiumtriisobutyl und Aluminiumdiisobutylhydrid mit verschiedenen Peroxomolybdänkomplexen des Typs I:



(mit 2,2'-Bipyridyl (bipy), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Pyridin (py) als Donatorliganden L) bei Raumtemperatur umgesetzt und die nach Hydrolyse gewonnenen Alkohole gaschromatographisch quantitativ analysiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Man erkennt, dass Peroxomolybdänkomplexe als Oxidationsmittel für Aluminiumalkyle geeignet sind. Ein Vergleich der Versuche 1/3 und 1/4 bzw. 1/8 und 1/9 zeigt, dass mit Hilfe von Peroxomolybdänkomplexen die gleichen Alkoholausbeuten erhalten werden wie nach üblicher Oxidation mit Sauerstoff (vgl. auch [4]). Die schlechtesten Ergebnisse lieferte der Komplex $\text{MoO}_5 \cdot \text{bipy}$. Die niedrige Alkoholausbeute in Versuch 1/6 ist vor allem auf die geringe Löslichkeit des Komplexes in Kohlenwasserstoffen wie Hexan, Benzol oder Chlorbenzol zurückzuführen. In Pyridin, worin $\text{MoO}_5 \cdot \text{bipy}$ relativ gut löslich ist, wurden daher bessere Oxidationsresultate erzielt. Allerdings scheint die Aktivität des Komplexes aufgrund der starken Donatoreigenschaften des zweizähligen 2,2'-Bipyridylliganden gegenüber den Molybdänkomplexen mit den schwächeren Liganden Pyridin und/oder HMPT deutlicher geringer zu sein.

Da die Umsetzungen mit Oxodiperoxo-(hexamethylphosphortriamid)-molybdän(IV) die besten Oxidationsausbeuten ergeben hatten, wurde in den folgenden Versuchen nur noch dieser Komplex eingesetzt.

Zur Ermittlung der Reaktivität von Al–C-Bindungen gegenüber anorganisch

TABELLE 1

OXIDATION VON ALUMINIUMTRIISOBUTYL UND ALUMINIUMDIISOBUTYLHYDRID MIT OXODIPEROXOMOLYBDÄNKOMPLEXEN ^a

Vers. Nr.	Al-alkyl (R = i-C ₄ H ₉)	Mo-Komplex	Lösungsmittel	Isobutanolausbeute (% d. Th.)
1/1	AlR ₃	MoO ₅ · bipy	Pyridin	42
1/2	AlR ₃	MoO ₅ · py · HMPT	Chlorbenzol	74
1/3	AlR ₃	MoO ₅ · HMPT	Chlorbenzol	75
1/4	AlR ₃	^b	Chlorbenzol	75
1/5	AlR ₂ H	MoO ₅ · bipy	Pyridin	40
1/6	AlR ₂ H	MoO ₅ · bipy	Hexan	15 ^c
1/7	AlR ₂ H	MoO ₅ · py · HMPT	Chlorbenzol	67
1/8	AlR ₂ H	MoO ₅ · HMPT	Chlorbenzol	73
1/9	AlR ₂ H	^b	Chlorbenzol	75

^a Molverhältnis Aluminiumalkyl zu Mo-Komplex wie 1 : 1.7; 2 Stdn. bei 20°C. ^b Oxidation mit Luft (2 Stdn.) und anschliessend mit Sauerstoff (18 Stdn.). ^c Reaktionszeit 20 Stdn.

gebundenen Peroxidgruppen wurde Aluminiumtriisobutyl mit MoO₅ · HMPT in verschiedenen Molverhältnissen umgesetzt. Die Ergebnisse in Tabelle 2 machen deutlich, dass, ähnlich wie bei der Oxidation mit Sauerstoff [4,7], die erste Al-C-Bindung wesentlich schneller reagiert als die zweite, während die dritte Al-C-Bindung nur äusserst langsam oxidiert wird. Wie Versuch 2/4 zeigt, kann die Oxidationsausbeute auch mit einem deutlichen Überschuss an Molybdänkomplex nicht über 75% gesteigert werden.

Im Hinblick auf eine allgemeine Anwendbarkeit der neuen Oxidationsmethode für aluminiumorganische Verbindungen wurden nun verschiedene primäre Aluminiumtrialkyle mit MoO₅ · HMPT oxidiert (Tabelle 3).

Es zeigte sich, dass auch höhermolekulare Aluminiumtrialkyle mit guten Ausbeuten oxidiert werden können. Die mit steigender C-Zahl des Alkylrestes geringfügig sinkende Alkoholausbeute ist vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen.

Zur Feststellung, ob das Oxidationsverfahren auch bei sekundären Aluminiumtrialkylen mit gleichem Erfolg und ohne Gefahr eines selektiven Reaktionsverlaufs anwendbar ist, wurde ein Octen-Isomerengemisch bei 70°C mit einer

TABELLE 2

ABHÄNGIGKEIT DER ISOBUTANOLAUSBEUTE VOM ALUMINIUMTRIALKYL/MOLYBDÄNPEROXO-KOMPLEX-MOLVERHÄLTNISS ^a

Versuch Nr.	Al(i-C ₄ H ₉) ₃ /MoO ₅ · HMPT (Mol : Mol)	Isobutanolausbeute (% d. Th.)
2/1	1 : 0.5	30
2/2	1 : 1.0	45
2/3	1 : 1.7	75
2/4	1 : 2.0	75

^a 2 Stdn. bei 20°C in Chlorbenzol, anschl. Hydrolyse.

TABELLE 3

OXIDATION VON ALUMINIUMTRIALKYLEN MIT $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}^a$

Versuch Nr.	AlR_3	Reaktionszeit (Stdn.)	Alkoholausbeute (% d. Th.)
3/1	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	2	75
3/2	$\text{Al}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	2	74
3/3	$\text{Al}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$	8	70
3/4	$\text{Al}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3$	8	69

^a Molverhältnis Aluminiumtrialkyl zu $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ 0.5; Reaktionstemperatur: 20°C; anschl. Hydrolyse.

äquimolaren Menge Aluminiumdiisobutylhydrid hydroaluminert und so ein Gemisch primär und sekundär gebundener Aluminiumalkyle hergestellt. Die eine Hälfte des Gemisches wurde nun mit überschüssigem $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ behandelt, während der andere Teil auf herkömmliche Weise mit Luft und Sauerstoff oxidiert wurde. Die Zusammensetzungen der jeweils nach Hydrolyse erhaltenen Octanol-Isomerengemische sind in Tabelle 4 gegenübergestellt.

Man erkennt, dass nach beiden Oxidationsverfahren bei gleichen Alkoholausbeuten ebenfalls eine gleiche Isomerenverteilung im Octanolgemisch gefunden wird.

Diese Befunde zeigen, dass mit dem Molybdänkomplex $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ ein dem Sauerstoff gleichwertiges Oxidationsmittel für die Oxidation von Aluminiumalkylen zur Verfügung steht, welches z.B. für analytische Zwecke mit Vorteil angewendet werden kann, zumal auch bei stellungsisomeren sekundären Aluminiumalkylen kein selektives Reaktionsverhalten beobachtet wird.

Das ursprüngliche Ziel einer nebenproduktfreien Oxidation von Aluminium-

TABELLE 4

OXIDATION EINES HYDROALUMINIERUNGSPRODUKTES ISOMERER n-OCTENE MIT $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ BZW. SAUERSTOFF ^a

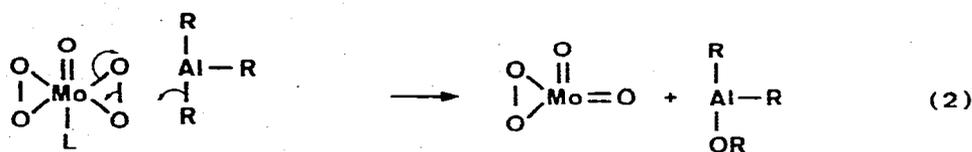
Versuch Nr.	4/1	4/2
Oxidationsmittel	$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$	O_2
Gesamtalkoholausbeute ^b (% d. Th.)		
Octanole ^c	69	70
Isobutanol ^d	70	72
Zusammensetzung der Octanole (%)		
Octanol-1	20.5	21.2
Octanol-2	36.2	35.8
Octanol-3	24.7	23.9
Octanol-4	18.6	19.1

^a 0.25 mol Octenisomerengemisch (Zusammensetzung s. Experimentelles) wurden 24 Stdn. bei 70°C mit 0.25 mol $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ umgesetzt. Eine Hälfte des Hydroaluminierungsproduktes wurde mit 0.25 mol $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ 8 Stdn. bei 20°C behandelt, der andere Teil wurde nach 2 stündiger Luftoxidation 18 Stdn. mit Sauerstoff oxidiert. ^b Erhalten nach Hydrolyse des Oxidats. ^c Bez. auf einen 30 proz. Umsatz von Al-H bei der Hydroaluminierung. ^d Bez. auf eingesetztes $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$.

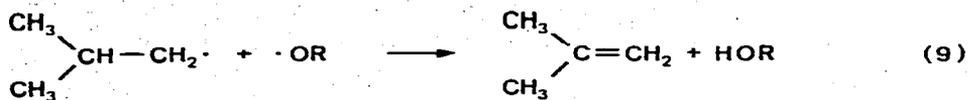
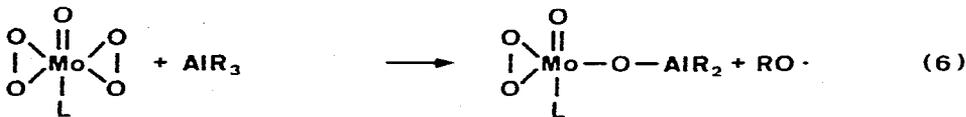
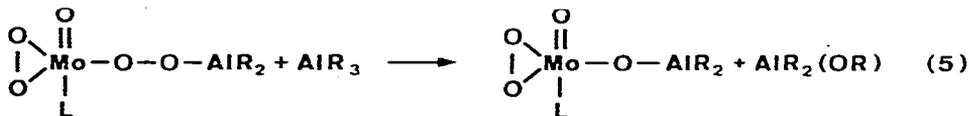
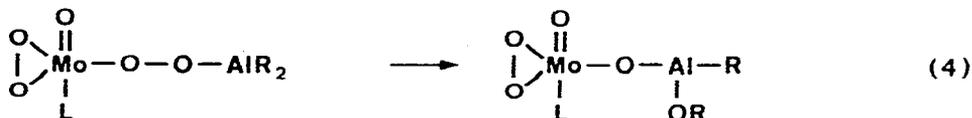
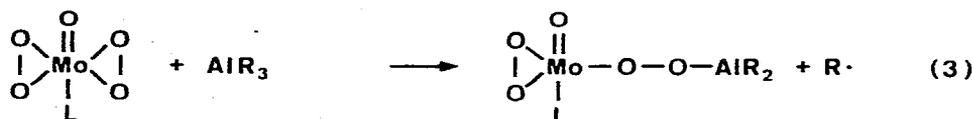
alkylen konnte durch den Einsatz von Peroxomolybdänkomplexen allerdings nicht erreicht werden, da auch hierbei, ähnlich wie bei der Oxidation von Alkylalanen mit Sauerstoff, ausbeutevermindernde Nebenreaktionen festgestellt werden mussten.

So konnten im Hydrolysat einer Oxidation von Aluminiumtriisobutyl mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ geringe Mengen Isobuten, Isobutyraldehyd, 2,5-Dimethylhexan und Diisobutyläther identifiziert werden. Um festzustellen, ob diese Verbindungen bereits im Verlauf der Oxidationsreaktion gebildet werden, wurde ein noch nicht hydrolysiertes Oxidat ohne weitere Aufarbeitung direkt gaschromatographisch analysiert. Hierbei ergab sich überraschenderweise, dass nicht nur Iso-

Schema 1



(L = HMPT; R = i-C₄H₉)



buten, 2,5-Dimethylhexan und Diisobutyläther, sondern auch freies Isobutanol im Oxidat vorlagen.

Zur Absicherung dieses Befundes wurde nach Beendigung einer Umsetzung von Aluminiumtriisobutyl mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ ein scharf getrockneter Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet und des Abgas durch eine auf -78°C gekühlte Falle geleitet. Nach mehreren Stunden konnte in der Kühlfalle ein Kondensat gewonnen werden, welches Isobuten, Isobutanol, 2,5-Dimethylhexan und Diisobutyläther enthielt. Die Menge an Isobutanol betrug etwa 10% des eingesetzten C_4 -Anteiles.

Dieses überraschende Ergebnis ist nur dadurch zu erklären, dass die Oxidationsreaktion zumindest teilweise über radikalische Zwischenstufen verläuft.

Aufgrund der erhaltenen Resultate lassen sich in der Anfangsphase der Oxidation nachstehende Reaktionsfolgen formulieren (Schema 1).

In Analogie zu einem von Mimoun und Mitarbeitern [16a] bei der Epoxidation von Olefinen mit Peroxomolybdänkomplexen vorgeschlagenen Mechanismus kann als Hauptreaktion eine electrocyclische Reaktion gemäss Gl. 2 angenommen werden. Die Bildung von 2,5-Dimethylhexan, Diisobutyläther, Isobutanol und Isobuten lässt sich jedoch nur über Radikalreaktionen ähnlich Gl. 3 und 6 und anschliessende Radikalrekombination nach Gl. 7 und 8 bzw. Disproportionierung nach Gl. 9 deuten.

Das Schema 1 zeigt deutlich, dass sich bei der Reaktion von Alkylalanen mit Molybdänperoxoverbindungen ein recht komplexes Reaktionssystem ergibt. Die Zahl möglicher Reaktionen wird insbesondere dadurch erhöht, dass im weiteren Verlauf der Oxidation sowohl intra- als auch intermolekulare Reaktionen zu berücksichtigen sind. Dies soll durch die Gl. 4 und 5 beispielhaft angedeutet werden. Zur Absicherung des Mechanismus sind jedoch noch umfangreiche kinetische Untersuchungen notwendig.

Experimentelles

Ausgangsverbindungen

Die Molybdän(VI)-komplexe $\text{MoO}_5 \cdot \text{bipy}$ und $\text{MoO}_5 \cdot \text{py} \cdot \text{HMPT}$ wurden nach der in [16b] beschriebenen Methode hergestellt. $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ wurde aus $\text{MoO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HMPT}$ [16b] durch Dehydratisierung über P_2O_5 im Vakuum gewonnen [18]. Die IR-Spektren stimmten mit den in [16b] und [18] angegebenen Daten überein.

Die von der Firma Schering AG., Bergkamen, bezogenen Aluminiumalkyle wurden nach vorheriger Destillation eingesetzt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und unter Argon destilliert.

Versuchsbeschreibungen

Umsetzungen von Aluminiumalkylen mit Oxodiperoxomolybdänkomplexen. Zu einer Lösung von 30 mmol Molybdänkomplex in 50 ml Lösungsmittel wurde das Aluminiumalkyl im gewünschten Molverhältnis unter heftigem Rühren und Eiskühlung durch einen am Reaktionsgefäss befindlichen Septumverschluss mit einer Spritze so zugegeben, dass die Reaktionstemperatur 20°C nicht überstieg. Während der Aluminiumalkylzugabe nahm die anfangs gelbe Lösung zunächst eine bräunliche Farbe an, die später in grün umschlug. Nach beendeter Zugabe

wurde das Reaktionsgut über die gewünschte Reaktionszeit bei 20°C gehalten, anschliessend vorsichtig mit 100 ml 25 proz. Natronlauge versetzt und dann 2 Tage in einem Rotationsperforator mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde durch Destillation über eine 50 cm lange Vigreuxkolonne von der Hauptmenge des Äthers befreit und der Rückstand nach Einwaage eines geeigneten inneren Standards quantitativ gaschromatographisch analysiert.

Oxidation eines Hydroaluminierungsproduktes isomerer n-Octene mit MoO₅ · HMPT bzw. Sauerstoff. 0.3 mol n-Octen-Isomerengemisch (Zusammensetzung: n-Octen-1 3.9%, *trans*-n-Octen-2 33.1%, *cis*-n-Octen-2 17.1%, *trans*-n-Octen-3 23.6%, *cis*-n-Octen-3 6.4%, *trans*-n-Octen-4 11.2%, *cis*-n-Octen-4 4.7%) wurden mit 0.3 mol Aluminiumdiisobutylhydrid bei 70°C und einer Reaktionszeit von 24 Std. umgesetzt. Durch Hydrolyse einer Probe des Reaktionsgemisches konnte aus der Menge an gebildetem n-Octan ein Umsatz von 30% gaschromatographisch ermittelt werden.

Das Hydroaluminierungsprodukt wurde nun halbiert und ein Teil mit 0.3 mol MoO₅ · HMPT nach der im Vorgehenden beschriebenen Methode umgesetzt. Die andere Hälfte wurde bei 0–20°C zunächst 2 Std. mit getrockneter Luft und dann 18 Std. mit reinem getrockneten Sauerstoff oxidiert.

Die Aufarbeitung beider Reaktionsprodukte erfolgte wie bereits oben beschrieben.

Analytik

Die gaschromatographischen Analysen der aus der Oxidation von Aluminiumtrialkylen oder Aluminiumdiisobutylhydrid erhaltenen Alkohole erfolgten unter den folgenden Bedingungen: Säule 200 m × 0.5 mm ID Stahl, imprägniert mit Polyphenyläther OS 124, Säulentemperatur 100–140°C isotherm, Säulenvordruck 1.0 bar N₂. Die Analyse der n-Octanole wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule 100 m × 0.5 mm ID Stahl, imprägniert mit Marlophen 87, Säulentemperatur 120°C, Säulenvordruck 1.5 bar He. Die gaschromatographische Trennung von n-Octan und n-Octen-Gemischen gelang auf folgende Weise [19]: Säule 200 m × 0.5 mm-ID-Stahl, imprägniert mit 7,8- und 5,6-Benzochinolin (3 : 1), Säulentemperatur 25°C, Vordruck 10 psi He.

Dank

Wir danken Herrn Dr. W. Meltzow für seine Hilfe bei der Durchführung der gaschromatographischen Analysen.

Literatur

- 1 G. Schmitt, *J. Organometal. Chem.*, **102** (1975) 13.
- 2 A.M. Sladkov, V.A. Markevich, I.A. Yavich, L.K. Luneva und V.N. Chernova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **119** (1958) 1159.
- 3 H. Hock und F. Ernst, *Chem. Ber.*, **92** (1959) 2716.
- 4 K. Ziegler, F. Krupp und K. Zosel, *Liebigs Ann. Chem.*, **629** (1960) 241.
- 5 G.A. Razuvaev, A.I. Graevskii, O.I. Demin, K.S. Minsker und Y.G. Sukharev, *Tr. po Khim. i Khim. Tekhnol. Gor'kii*, No. 3 (1960) 373; *Chem. Abstr.*, **55** (1961) 25430a.
- 6 A.G. Davis und C.D. Hall, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1192.
- 7 G.A. Razuvaev, A.I. Graevskii, K.S. Minsker und M.D. Belova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **152** (1963) 114.

- 8 E.B. Milovskaya, E.I. Pokrovskii und E.F. Fedorova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 1093.
- 9 A.G. Davis und B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 1074.
- 10 G.A. Razuvaev, L.P. Stepovik und V.A. Dodonov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 1595.
- 11 G.A. Razuvaev, V.A. Shushunov, V.A. Dodonov und T.G. Brilkina, in: D. Swern (Ed.) *Organic Peroxides*, Vol. 3, Interscience, New York, N.Y., 1972, p. 141.
- 12 T. Mole und E.A. Jeffery, *Organoaluminium Compounds*, Elsevier, Amsterdam—London—New York, 1975.
- 13 C.F. Cullis, A. Fish und R.T. Pollard, *Proc. Roy. Soc., London, A*, 298 (1967) 64.
- 14 G.A. Razuvaev, K.S. Minsker, Y.A. Sanjalov und A.I. Graevskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 151 (1963) 110.
- 15 E.B. Milovskaya, T.G. Zhuraleva und P.T. Dolgopol'skaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1964) 720.
- 16 (a) H. Mimoun, I. Seree de Roch und L. Sajus, *Tetrahedron*, 26 (1970) 37; (b) H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus und P. Menguy, *Fr. Pat.* 1549184 (1968); *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 3345p; (c) H. Mimoun, I. Seree de Roch und L. Sajus, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1481.
- 17 S.L. Regen und G.M. Whitesides, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 293.
- 18 K.B. Sharpless, J.M. Townsend und D.R. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 295.
- 19 W. Meltzow und B. Fell, *Erdöl und Kohle*, 25 (1972) 311.