

RADIKALISCHE ZWISCHENSTUFEN BEI DER BILDUNG VON KALIUMTETRAETHYLALUMINAT AUS TRIETHYLALUMINIUM UND KALIUM

HEINZ HOBERG *, SIEGFRIED KRAUSE und ENGELBERT ZIEGLER *

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. Mai 1979)

Summary

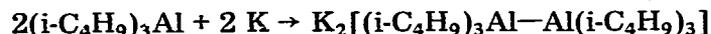
Triethylaluminium reacts with potassium in hexane at 20°C to give the radicals species, $(C_2H_5)_3AlK$ (I). At higher temperature I forms an aluminate complex III via a dimer II. A computer simulation of the ESR signals of I was used for structure elucidation.

Zusammenfassung

Triethylaluminium reagiert mit Kalium in Hexan bei 20°C zu einer radikalischen Spezies, $(C_2H_5)_3AlK$ (I), welche bei erhöhter Temperatur über ein Dimer II den Aluminatkomplex III liefert. Die gemessenen ESR-Signale von I wurden mittels Computer-Simulation zur Strukturdeutung herangezogen.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir, dass aus Triisobutylaluminium und Kalium ein Hexaisobutyl-Dialuminatkomplex mit einer Al–Al-Bindung entsteht [1].



Es galt nun zu prüfen, ob dieser neuartige Verbindungstyp nur bei Einsatz von $(i-C_4H_9)_3Al$ zugänglich ist, oder ob auch andere Trialkylalane unter vergleichbaren Bedingungen analog reagieren, zumal sich bei der Enthalo-genierung [2] der Dialkylaluminiumhalogenide, $R_2Al(Hal)$, mit Alkalimetallen auch beim Wechsel von $R = i-C_4H_9$ zu $R = C_2H_5$ signifikante Unterschiede ergeben hatten [3].

* ESR-Computer-Simulation.

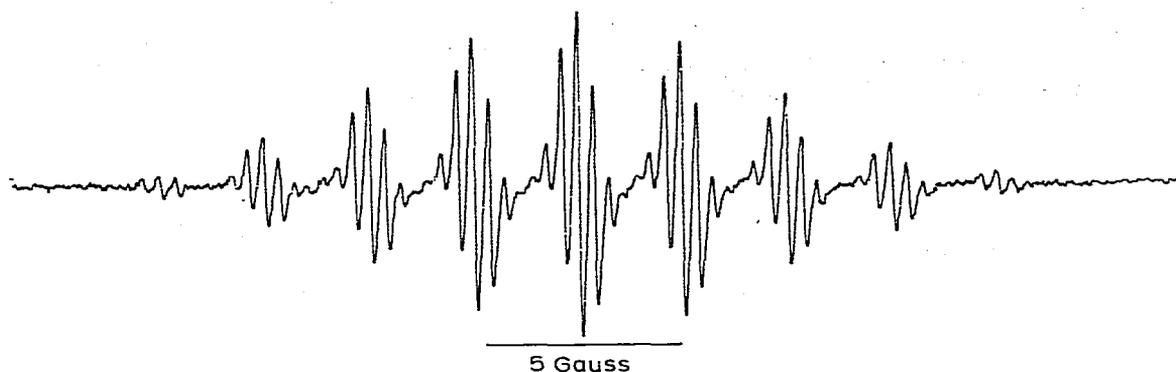


Fig. 1. ESR-Signal von I in Toluol bei 20°C.

Darstellung

Lässt man auf 1 Mol Triethylaluminium, $(C_2H_5)_3Al$, in einem unpolaren Lösungsmittel, z.B. Hexan, 1 Mol metallisches Kalium bei 20°C einwirken, so löst sich das Alkalimetall unter Bildung eines grauen, in Hexan unlöslichen Niederschlages allmählich auf. In Aromaten* (Benzol, Toluol) ist der Feststoff mit grüner Farbe löslich. Die Lösung liefert ein charakteristisches ESR-Signal (Fig. 1), und unterscheidet sich somit vom Reaktionsprodukt aus Triisobutylaluminium [1].

Das Spektrum zeigt ein Nonett von Septetts und hat 63 Hyperfeinstrukturlinien. Der Abstand der Septetts beträgt 2.70 G, die Aufspaltung innerhalb der Septetts 0.40 G. Der g -Faktor liegt bei 2.0026 ± 0.0005 . Das ESR-Signal ist vom Lösungsmittel unabhängig, wie vergleichende Messungen in Toluol, Toluol- d_8 und Benzol erkennen lassen.

Aus dem Spektrum geht hervor, dass das ESR-Signal der aluminiumorganischen Komponente zugeordnet werden muss und eine Beteiligung der Aromaten an der Radikalbildung auszuschliessen ist [4].

Durch Computer-Analyse lässt sich ein Spektrum simulieren, das bezüglich Aufspaltung und Intensität mit dem gemessenen identisch ist. Der Berechnung wurden folgende Annahmen zugrunde gelegt:

1. Es koppeln 12 Protonen mit dem Elektron, wobei die Kopplungskonstanten wie folgt sind:

$$a_1 = 5.42 \text{ G (2 Protonen} \rightarrow \text{CH}_2)$$

$$a_2 = 2.71 \text{ G (4 Protonen} \rightarrow \text{2 CH}_2)$$

$$a_3 = 0.41 \text{ G (6 Protonen} \rightarrow \text{2 CH}_3)$$

2. Die Protonen einer Methylgruppe koppeln nur in untergeordnetem Masse ($a_4 < 0.1$ Gauss).

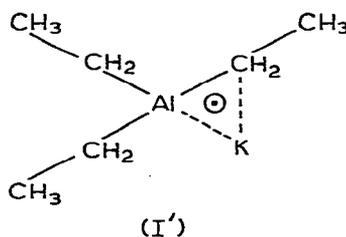
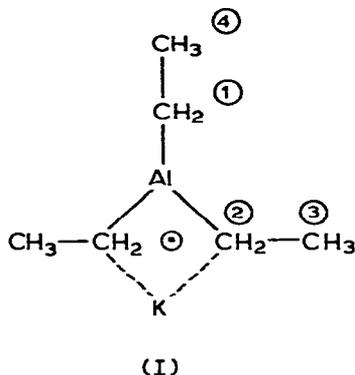
3. Eine Kopplung mit dem Kernspin des Aluminiums erfolgt nicht.

Die gemessene unterschiedliche Kopplung der Protonen der drei Ethylgruppen

* Lehmkühl [4] untersuchte schon die Umsetzung von Trialkylalanen mit Alkalimetallen in Gegenwart von elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen z.B. Aromaten.

ist zunächst überraschend. Für den Fall einer trigonal-planaren Anordnung sollte man jeweils eine Kopplungskonstante für die Methylen- bzw. Methylprotonen erwarten. Eine plausible Erklärung wäre, dass durch Ionenpaar-Wechselwirkung mit dem Kalium-Kation die Symmetrie des Systems — wie durch die Punktierung als Bindungsbeziehung angezeigt — gestört wird, wodurch es zur Unterscheidung zwischen zwei Ethylgruppen und der dritten kommt.

Für das Radikal I ($(C_2H_5)_3Al/K = 1/1$) ergibt sich somit nach unserer Auffassung der Strukturvorschlag I.



In I liegt das Aluminiumatom sp^2 -hybridisiert vor. Das freie Elektron befände sich dann im p_z -Orbital des Al-Atoms. Da dieses Orbital am Aluminiumatom aber eine Knotenebene und somit keine Spindichte hat, wird keine Kopplung mit dem Kernspin des Aluminiums beobachtet. Bei Vorhandensein der Struktur I' wäre dagegen eine Kopplung mit einem sp^3 -hybridisiertem Aluminium zu erwarten, was jedoch nicht der Fall ist (s.o.). I entspricht somit der Zusammensetzung von C_2H_5K mit einem $(C_2H_5)_2Al$ -Radikal.

Für die durch I vorgegebene monomere Struktur spricht der Befund, dass der aus I und DABCO * zugängliche, im festen Zustand diamagnetische, Komplex Ia ($Ia = I \cdot 2 \text{ DABCO}$) in Lösung die erwartete Molmasse von 408 und ein zu I identisches ESR-Signal liefert.

I ist in Lösung instabil. Unter Farbänderung nach rot ($20^\circ C$ in ca. 3 Tagen; $50^\circ C$ in ca. 3 Stunden) entsteht (ohne Al-Abscheidung) eine neue radikalische Spezies II mit ebenfalls einem charakteristischem ESR-Spektrum. Auch hierbei handelt es sich um ein hyperfeinaufgespaltenes Viellinienspektrum, das wiederum durch Computer-Simulation reproduziert werden konnte (Fig. 2).

Der Berechnung liegen folgende Annahmen zugrunde:

1. Es koppeln 12 Protonen mit dem Elektron.
2. Jeweils 2 Protonen haben die gleiche Kopplungskonstante.
3. Eine Kopplung mit dem Kernspin des Aluminiums erfolgt ebenfalls nicht.

Die Kopplungskonstanten haben folgende Werte:

$$\begin{array}{ll}
 a_{1/2} = 4.000 \text{ G} & a_{7/8} = 2.000 \text{ G} \\
 a_{3/4} = 3.700 \text{ G} & a_{9/10} = 0.900 \text{ G} \\
 a_{5/6} = 3.100 \text{ G} & a_{11/12} = 0.420 \text{ G}
 \end{array}$$

* DABCO = 1,4-Diaza-2,2,2-octan.

Weitere Untersuchungen, insbesondere bei Einsatz von Trimethylaluminium, sollen zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes zur Alanatbildung III beitragen.

Experimentelles

Darstellung von I bzw. II

Zu 2.3 g (58.8 mmol) Kalium-Kugeln in 20 ml Hexan wurden bei 20°C 6.1 g (7.1 ml, 53.5 mmol) Triethylaluminium in 80 ml Hexan unter Rühren getropft. Nach ca. 1 Stunde verfärbte sich die Lösung, ein grauer Feststoff fiel aus. Die Suspension wurde noch ca. 14 Tage kräftig gerührt und danach die überstehende farblose Lösung abdekantiert. Der zurückbleibende, metallisch glänzende Rückstand wurde in ca. 150 ml Toluol gelöst und vom nichtumgesetzten Kalium (0.2 g) abfiltriert. Das dunkelgrün gefärbte Filtrat enthält Al und K im Molverhältnis 1 : 1, entsprechend I. Das ESR-Spektrum, (Varian-ESR-Spektrometer V 4500) Fig. 1.

Zur Umwandlung I → II wurde die toluolische Lösung ca. 4 Stunden auf 50°C erwärmt, wobei eine Farbänderung grün → rot eintrat.

Darstellung von Ia aus I

Zu 2.4 g (21.4 mmol) DABCO in 20 ml Toluol wurden bei 20°C 18.5 ml (ca. 1.6 g, 5.4 mmol) der I enthaltenden Lösung getropft. Der unmittelbar ausfallende grüne Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 2.0 g (4.9 mmol) 91.4% bezogen auf I) Ia · 0.3 Toluol, Fp. 76°C (rote Schmelze). Analyse: Gef.: C, 59.6; H, 10.1; N, 14.0; Al, 6.8; K, 9.6. Mol.-Masse 408 (vapormetrisch in Benzol). $C_{18}H_{39}AlKN_4$ 0.3 · Toluol (377.6) ber.: C, 59.6; H, 10.3; N, 13.8; Al, 6.7; K, 9.6%.

Darstellung von IIa aus II

Zu einer ca. 46.5 mmol II enthaltenden Lösung in 150 ml Toluol wurden bei 20°C unter Rühren 10.4 g (92.7 mmol) DABCO in 70 ml Toluol getropft. Der ausgeschiedene rote Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 9.0 g (60.3%) IIa · 0.6 Toluol, Fp.: 79°C. Analyse: Gef.: Al, 8.6; K, 11.9. $C_{12}H_{27}AlKN_2$ · 0.6 Toluol (265.2) ber.: Al, 8.7; K, 12.2%.

Umwandlung von I in III

2.2 g (14.4 mmol) I wurden ohne Zugabe eines Lösungsmittels ca. 4 Stunden auf 110°C erwärmt. Die erkaltete Schmelze wurde in ca. 20 ml Toluol aufgenommen, erwärmt und vom ausgeschiedenen Aluminium und Kalium abfiltriert. Das Filtrat wurde eingengt und getrocknet. Ausbeute: 1.7 g (9.4 mmol, 87%) III. Analyse: Gef.: Al, 11.7; K, 16.5. $C_8H_{20}AlK$ (182.3) ber.: Al, 11.8; K, 17.1%.

Literatur

- 1 H. Hoberg und S. Krause, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 949.
- 2 A. van Grosse und J.M. Mavity, *J. Org. Chem.*, 5 (1940) 106; H. Lehmkuhl und K. Ziegler, in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/4. Thieme, Stuttgart, 1970.
- 3 H. Hoberg und S. Krause, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 694.
- 4 H. Lehmkuhl, *Chimica*, 24 (1970) 182.