

“Ethylaluminiumdiethoxid” – Ein Gemisch einer Vielzahl von Verbindungen

Reinhard Benn, Edo Janssen, Herbert Lehmkuhl und Anna Ruffínska

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 23. März 1987)

Abstract

Using a combination of ^{27}Al NMR and mass spectroscopy the “ethylaluminiumdiethoxide” has been identified as a mixture of six tetramers $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OEt})_{12-n}]$ (**B**) ($n = 1-6$) and several trimeric associates $[\text{Et}_n\text{Al}_3(\text{OEt})_{9-n}]$ (**A**) ($n = 1-5$). From ^{27}Al NMR data it was concluded that the tetramers consist of one central octahedral aluminium atom which is coordinated to six OEt groups and of three four-coordinated aluminium atoms in the outer sphere each of which is associated to the centre via two of these OEt bridges (structure **B**). The trimers possess a central five-coordinated aluminium atom attached to five OEt groups, four of which also function as bridging ligands to the two four-coordinated aluminium atoms in the outer sphere (structure **A**).

Zusammenfassung

Mittels Kombination von ^{27}Al -NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie wurde “Ethylaluminiumdiethoxid” als Gemisch von sechs Tetrameren $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OEt})_{12-n}]$ ($n = 1-6$) und mehreren trimeren Assoziaten $[\text{Et}_n\text{Al}_3(\text{OEt})_{9-n}]$ ($n = 1-5$) identifiziert. Aus ^{27}Al -NMR-Daten wird abgeleitet, dass die Tetrameren ein zentrales, sechsfach- und oktaedrisch- an OEt-Gruppen koordiniertes Aluminiumatom und drei tetraedrisch-koordinierte äussere Aluminiumatome enthalten (Struktur **B**). Für die Trimeren wird auf einen Aufbau aus einem zentralen, fünffach-koordinierten Aluminiumatom und zwei äusseren vierfach-koordinierten Metallatomen geschlossen (Struktur **A**).

Einleitung

In einer der frühen Pionierarbeiten über Organoaluminium-Verbindungen beschreiben von Grosse und Mavity [1] auch die Darstellung von Alkylaluminiumdi-

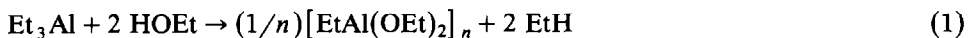
alkoxiden $[\text{Al}(\text{OR})_2]_n$ für R = Methyl und Ethyl durch Komproportionierung von Trialkyl- und Trialkoxyaluminium im Molverhältnis 1/2. Bei der Methylverbindung erhielten die Autoren einen farblosen, nicht schmelzbaren und nicht flüchtigen Feststoff. Die Destillation der Ethylverbindung gab eine bei $137^\circ\text{C}/0.1$ Torr siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zunehmend viskos wurde und schliesslich zu einer trüben gallertartigen Masse erstarrte. Das Produkt besass keinen definierten Schmelzpunkt, ging aber beim Erwärmen wieder in eine klare, bewegliche Flüssigkeit über und gab bei der Hydrolyse die erwartete Menge Ethan.

Die für Organoaluminium-Verbindungen recht ungewöhnlichen Eigenschaften beider Substanzen liessen auf einen hohen Grad von Assoziation schliessen [2]; weiter ist jedoch über deren Struktur unseres Wissens nichts bekannt. Im Verlauf unserer Arbeiten [3–6] über die Anwendung der ^{27}Al -NMR-Methode zur Strukturaufklärung von Organoaluminium-Verbindungen haben wir daher auch das Ethylaluminiumdiethoxid $[\text{EtAl}(\text{OEt})_2]_n$ in die Untersuchungen einbezogen.

Ergebnisse und Diskussion

“Ethylaluminiumdiethoxid”

Zur Synthese des $[\text{EtAl}(\text{OEt})_2]_n$ wurde eine Pentanlösung von Triethylaluminium



mit Ethanol im Molverhältnis 1/2 versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt geteilt: Eine Hälfte wurde bei $20^\circ\text{C}/0.0001$ Torr vom restlichen Pentan befreit, die zweite Hälfte wurde bei $120\text{--}130^\circ\text{C}/0.0001$ Torr rückstandslos destilliert. Beide Portionen waren nach einigem Stehen getrübt, viskose Flüssigkeiten, sie gaben richtige Aluminium- und Ethan-Werte, und die kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse betrug 561 bzw. 556 und entspricht einem mittleren Assoziationsgrad von 3.8.

Die einander sehr ähnlichen ^{27}Al -NMR-Spektren beider Proben zeigen breite Resonanzsignale bei 151, 107, 68 und 37 ppm sowie sechs scharfe Resonanzlinien geringer Halblinienbreite von ca. 14 Hz und unterschiedlicher Intensität bei 7.4, 7.1, 6.8, 6.5, 6.2 und 5.9 ppm, s. Fig. 1a. Da letztere ^{27}Al -Verschiebungen für Verbindungen mit sechsfach-koordinierten Aluminiumatomen typisch sind, kann geschlossen werden, dass im “Ethylaluminiumdiethoxid” sechs verschiedene Species mit sechsfach-koordiniertem Aluminium enthalten sein müssen. Die geringe Halblinienbreite der Signale zwischen 7.4 und 5.9 ppm deutet auf eine symmetrische, oktaedrische Koordinationsgeometrie am Aluminiumatom.

Für Aluminiumtrialkoxide wurden neben anderen auch tetramere, tricyclische Strukturen mit einem zentralen sechsfach- und oktaedrisch-koordinierten Aluminiumatom vorgeschlagen [7,8]. Mit Hilfe der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie konnten Kleinschmidt [9] sowie Kříž et al. [10] diesen Strukturvorschlag für Aluminiumtriisopropoxid und einige andere -alkoxide bestätigen. Die Autoren beobachteten für tetrameres Aluminiumtriisopropoxid in Toluol zwei ^{27}Al -NMR-Signale bei 1.5 und 59 ppm im Intensitätsverhältnis 1/3.1 und Halblinienbreiten von 370 und 1200 Hz [9]. Für 0.44 M Lösungen in Benzol wurden bei 22 bzw. 70°C sehr ähnliche Werte von 3.2 bzw. 3.3 und 64.3 bzw. 62.0 ppm gefunden; die Halblinienbreiten betragen 60 bzw. 40 und 3000 bzw. 1400 Hz [10].

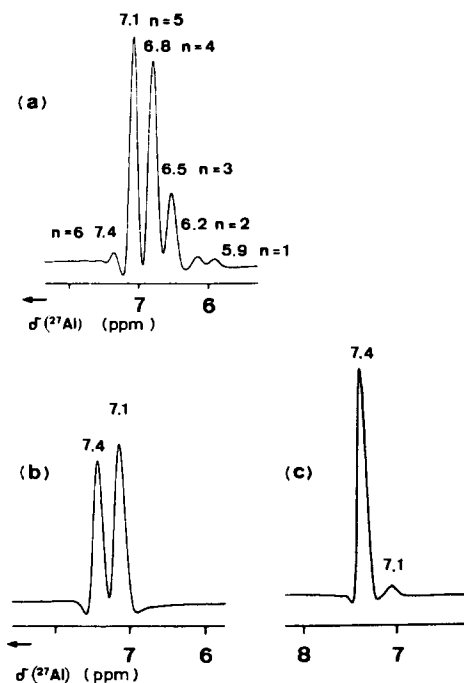
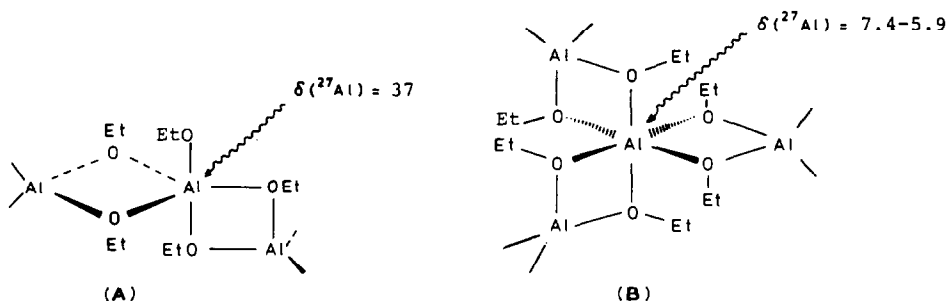


Fig. 1. Nachweis sechsfach-koordinierten Aluminiums in "Ethylaluminiummethoxiden" aufgrund von 104 MHz ^{27}Al -NMR-Spektren. (a) "Ethylaluminiumdiethoxid" als Gemisch von sechs tetrameren Verbindungen $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OEt})_{12-n}]$ ($n=1-6$). "Ethylaluminiumsesquiethoxid"; (b) als Gemisch von zwei tetrameren Verbindungen $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OEt})_{12-n}]$ ($n=6,5$); (c) nach Erhitzen auf 100°C $[\text{Et}_6\text{Al}_4(\text{OEt})_6]$. Die spektrale Auflösung der einzelnen Resonanzlinien ist infolge Lorentz-Gauss Transformation in (a)-(c) erhöht.

Wir schliessen aus ^{27}Al -NMR-Spektren auf analoge Strukturen für "Ethylaluminiumdiethoxid", müssen jedoch fordern, dass im Produkt der analytischen Zusammensetzung $[\text{Et}_4\text{Al}_4(\text{OEt})_8]$ sechs tetramere Species mit je einem zentralen sechsfach- und oktaedrisch- an sechs OEt-Gruppen koordinierten Aluminiumatom vorliegen. Drei äussere Aluminiumatome sind jeweils über zwei dieser OEt-Liganden dem Zentrum assoziiert, s. Struktur **B**. Da für die sechs Tetrameren die allgemeine Formel $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OEt})_{12-n}]$ gilt und in jeder Spezies mindestens sechs OEt-Gruppen vorhanden sein müssen, ergänzen jeweils die Ethylgruppen die Zahl der terminalen Liganden zu 6. Sind zwei Ethylgruppen an ein äusseres Aluminiumatom gebunden ($n=4, 5, 6$), so entspricht die Bindungssituation an diesem Metallatom weitgehend derjenigen im dimeren Diethylaluminiummethoxid ($[\text{Et}_2\text{AlOEt}]_2$; $\delta(^{27}\text{Al}) = 151$ [5]). Daher wird auch für den Strukturtyp **B** auch ein $\delta(^{27}\text{Al})$ -Wert bei 150 ppm erwartet. Bei den Spezies mit $n \leq 2$ sind an mindestens ein äusseres Aluminiumatom zwei OEt-Gruppen gebunden, und man kann $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte im Bereich von 60–70 ppm erwarten. Ähnliche $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte wurden für die äusseren, tetraedrischen Aluminiumatome im tetrameren Aluminiumtriethoxid gefunden, ($[\text{Al}(\text{OEt})_6][\text{Al}(\text{OEt})_2]_3$; $\delta(^{27}\text{Al}) = 63.3$ [10]). Weiter ist naheliegend anzunehmen, dass äussere Aluminiumatome mit je einer Ethyl- und einer Ethoxygruppe Kernresonanzsignale zwischen 150 und 70 ppm zeigen. Das bei 107 ppm beobachtete Signal kann somit zwanglos erklärt werden.



Bei Aluminiumtrialkoxiden haben Křiž et al. [10] ^{27}Al -NMR-Verschiebungen bei 30–40 ppm dem zentralen, fünffach- und trigonal-bipyramidal-kordinierten Metallatom in Trimeren zugerechnet. Aufgrund des bei 37 ppm beobachteten ^{27}Al -NMR-Signals kann für "Ethylaluminiumdiethoxid" auf das Vorhandensein trimerer Spezies analoger Konstitution geschlossen werden, s. Struktur A.

Die Massenspektren unterstützen die aus den ^{27}Al -NMR-Daten abgeleiteten Annahmen, dass beim "Ethylaluminiumdiethoxid" ein Gemisch von sechs Verbindungen $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OEt})_{12-n}]$ ($n = 1-6$) [11] vorliegt. Weiter konnte massenspektroskopisch die Existenz von fünf trimeren Spezies $[\text{Et}_n\text{Al}_3(\text{OEt})_{9-n}]$ [11] ($n = 1-5$) an Hand ihrer Fragmentierung in $(M-1)^+$ - und hauptsächlich $(M-29)^+$ -Ionen wahrscheinlich gemacht werden (s. Tab. 1). Man kann abschätzen, dass der Anteil von Tetrameren im Gemisch weit überwiegt und hier die Spezies mit $n = 5$ und 4 vorherrschen, s. Fig. 1. Die Summe der statistischen Gewichte der Einzelkomponenten muss natürlich der analytischen Zusammensetzung des Ethylaluminiumdiethoxids entsprechen.

"Ethylaluminiumsesquiethoxid"

Ein einheitliches tetrameres Ethylaluminiumethoxid war dann zu erwarten, wenn die sechs terminalen Ligandpositionen sämtlich mit Ethylgruppen besetzt waren.

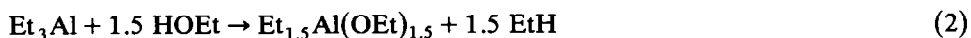
Tabelle 1

Massenspektrometrischer und ^{27}Al -NMR-spektroskopischer Nachweis verschiedener Komponenten im "Ethylaluminiumdiethoxid"

Fragmentationen ^a		Molmasse ber. (MS)	Formel	Dem zentralen Al zugeordnetes $\delta(^{27}\text{Al})$ (ppm)
$(M-1)^+$	$(M-29)^+$			
405	377	406	$[\text{EtAl}(\text{OEt})_4][\text{AlEt}_2]_2$	65
421	393	422	$[(\text{EtO})\text{Al}(\text{OEt})_4][\text{AlEt}_2]_2$	~ 37
437	409	438	$[(\text{EtO})\text{Al}(\text{OEt})_4][\text{Al}_2\text{Et}_3(\text{OEt})]$	
453	425	454	$[(\text{EtO})\text{Al}(\text{OEt})_4][\text{Al}_2\text{Et}_2(\text{OEt})_2]$	
	441	470	$[(\text{EtO})\text{Al}(\text{OEt})_4][\text{Al}_2\text{Et}(\text{OEt})_3]$	
551	523	552	$[\text{Al}(\text{OEt})_6][\text{Al}_3\text{Et}_6]$	7.4
567	539	568	$[\text{Al}(\text{OEt})_6][\text{Al}_3\text{Et}_5(\text{OEt})]$	7.1
583	555	584	$[\text{Al}(\text{OEt})_6][\text{Al}_3\text{Et}_4(\text{OEt})_2]$	6.8
599	571	600	$[\text{Al}(\text{OEt})_6][\text{Al}_3\text{Et}_3(\text{OEt})_3]$	6.5
615	587	616	$[\text{Al}(\text{OEt})_6][\text{Al}_3\text{Et}_2(\text{OEt})_4]$	6.2
	603	632	$[\text{Al}(\text{OEt})_6][\text{Al}_3\text{Et}(\text{OEt})_5]$	5.9

^a 70 eV; Verdampfungstemperatur: 100 °C.

Eine solche Verbindung $[\text{Et}_6\text{Al}_4(\text{OEt})_6]$ war bereits im Gemisch der tetrameren Anteile des "Ethylaluminiumdiethoxids" vorhanden, ihr wurde das ^{27}Al -NMR-Signal bei 7.4 ppm zugeordnet. Ein Produkt der erwünschten analytischen Zusammensetzung wurde durch Zutropfen von Ethanol zu einer Pentanlösung von Triethylaluminium im Molverhältnis 1.5/1 erhalten und nach Abziehen des Lösungsmittels



rückstandslos zwischen 30 und 120 °C/0.0001 Torr destilliert. Das Destillat wurde beim Abkühlen viskos, später gallertartig und gab richtige Aluminium- und Ethanwerte. Die kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse von 553 entspricht einem mittleren Assoziationsgrad von 4.0. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigte breite Signale bei 150 und 65 ppm sowie zwei scharfe Signale bei 7.4 und 7.1 ppm im Intensitätsverhältnis 45/55 (s. Fig. 1b). Offensichtlich liegen zwei tetramere Verbindungen $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OEt})_{12-n}]$ mit $n = 6, 5$ vor.

Diese beiden Spezies können auch massenspektroskopisch durch das Auftreten der $(M - 1)^+$ - und $(M - 29)^+$ -Ionen nachgewiesen werden [11]. Daneben sind auch Fragmentierungen trimerer $[\text{Et}_5\text{Al}_3(\text{OEt})_4]$ und dimerer Komponenten $[\text{Et}_3\text{Al}_2(\text{OEt})_3]$ in die $(M - 29)^+$ -Ionen beobachtbar. $[\text{Et}_5\text{Al}_3(\text{OEt})_4]$ unterscheidet sich von den trimeren Verbindungen des Typs A insofern, dass jetzt der nicht verbrückende Ligand am zentralen fünffach-kordinierten Aluminiumatom ein Ethylrest (und nicht eine Ethoxygruppe) ist. Daher kann für das ^{27}Al -NMR-Signal dieses Metallatoms eine Entschirmung um 30–40 ppm zum Verschiebungsbereich 65–75 ppm erwartet werden. Ein entsprechendes Signal wird zwar bei 65 ppm beobachtet, für eine zweifelsfreie Zuordnung fehlen jedoch Vergleichswerte.

Erhitzt man eine Probe von "Ethylaluminiumsesquiethoxid", die ^{27}Al -NMR-Signale bei 7.4 und 7.1 ppm zeigte, 40 h auf 100 °C, so ist nach dieser Zeit das Signal bei 7.1 ppm verschwunden. Offensichtlich liegt als Tetrameres nur noch $[\text{Et}_6\text{Al}_4(\text{OEt})_6]$ vor (s. Fig. 1c).

Anhand von ^{27}Al -NMR und massenspektroskopischen Messungen wurde gezeigt, dass "Ethylaluminiumdiethoxid" $[\text{EtAl}(\text{OEt})_2]_n$ keine einheitliche Verbindung sondern ein Gemisch einer Vielzahl tetramerer und trimerer Verbindungen mit unterschiedlicher Verteilung von Ethyl- und Ethoxygruppen ist. Es ist anzunehmen, dass bei anderen "Alkylaluminiumalkoxiden" mit Hilfe der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie ähnliche Verhältnisse ebenso leicht nachgewiesen werden können.

Literatur

- 1 A.V. Grosse und J.M. Mavity, *J. Org. Chem.*, 5 (1940) 106.
- 2 T. Mole und E.A. Jeffery, *Organoaluminium Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1972.
- 3 R. Benn, A. Ruffínska, H. Lehmkuhl, E. Janssen und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 779.
- 4 R. Benn und A. Ruffínska, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 850.
- 5 R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl und A. Ruffínska, *J. Organomet. Chem.*, voranstehend., 333 (1987) 169.
- 6 R. Benn, A. Ruffínska, E. Janssen und H. Lehmkuhl, *Organometallics*, 5 (1986) 825.
- 7 D.C. Bradley, *Adv. Chem. Ser.*, 23 (1959) 10.
- 8 V.J. Shiner, D. Whittacker und V.P. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2318.
- 9 D.C. Kleinschmidt, Dissertation Indiana University, 1966; *Diss. Abstr.*, B26 (1967) 2344.
- 10 O. Kříž, B. Časenský, A. Lyčka, J. Fusek und S. Heřmánek, *J. Magn. Reson.*, 60 (1984) 375.
- 11 Massenspektroskopische Datensammlung, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.