

**RADIKALISCHER VERLAUF DER REAKTION ZWISCHEN ALUMINIUM-
TRIÄTHYL UND TETRACHLORKOHLENSTOFF**

Heinz Reinbeckel

Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

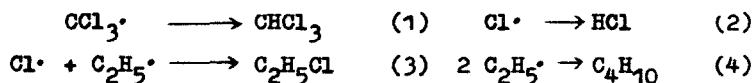
(Received 29 May 1964)

Vor einigen Jahren wurde erstmals eine heftige Reaktion zwischen Aluminium-triäthyl und Tetrachlorkohlenstoff beschrieben, ohne dass Reaktionsprodukte erwähnt wurden (1). Andere Autoren führten dagegen an, dass diese beiden Komponenten nicht miteinander reagieren (2). Wir haben vor kurzem mitgeteilt, dass Mischungen von Al-Triäthyl und Tetrachlorkohlenstoff nur unter wirksamer Kühlung bereitet werden können und schon bei wenig höherer Temperatur heftig explodieren, und haben erstmals Produkte dieser Reaktion angegeben (3). Im Gegensatz dazu werden Chloroform oder Methylenchlorid durch Al-Triäthyl trotz höherer Temperatur nur sehr mild angegriffen und dabei enthalogeniert. Wir haben einen cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustand dafür vorgeschlagen (3).

Von der durch uns nunmehr näher untersuchten Reaktion zwischen Al-Triäthyl und Tetrachlorkohlenstoff sind im folgenden die wichtigsten Ergebnisse festgehalten. Auch

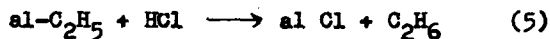
Äthyl-aluminium-sesquichlorid setzt sich in ganz ähnlicher Weise mit Tetrachlorkohlenstoff um. Al-Triäthyl reagiert zwar heftiger, durchläuft dann aber im Zuge der Reaktion die Zusammensetzung des Sesquichlorids und geht am Ende in Aluminiumchlorid über. Aluminium-triisobutyl lässt sich dagegen, wie J.W. Collette kürzlich zeigte (4), mittels Tetrachlorkohlenstoff nur in Diisobutyl-aluminium-chlorid überführen, ohne dass dieses mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff weiter reagiert. Der Autor nimmt einen Carben-Mechanismus an. D.B. Miller beschrieb vor kurzem in dieser Zeitschrift (5) die Umsetzung von Al-Triäthyl mit Methylenjodid und Bromoform und diskutierte einen Carben- oder einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus im Sinne Hobergs (6).

Unsere Ergebnisse sprechen für einen radikalischen Reaktionsverlauf. Hatten schon die erwähnten heftigen Explosionen einen radikalischen Verlauf zur Diskussion gestellt, so wird dieser durch die Aufklärung der Reaktionsprodukte weitgehend gestützt. Tetrachlorkohlenstoff wird bis zum Verhältnis 1:1 zu vorgewärmtem Al-Triäthyl (75° C) getropft. Die augenblicklich einsetzende Reaktion wird durch die Radikale CCl_3^\cdot , Cl^\cdot und $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ bestimmt. Entsprechend sind die Primärprodukte zu Beginn der Umsetzung CHCl_3 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und C_4H_{10} .



Chloroform wird nach dem anfangs erwähnten Mechanismus weiter enthalogeniert (3); Chlorwasserstoff setzt aus den

vorhandenen Aluminium-äthylverbindungen Äthan frei.

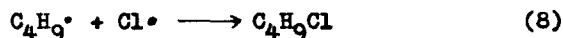
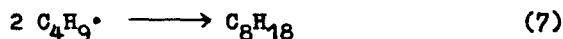
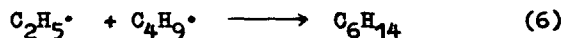


In einer nachgeschalteten Kühlfalle finden sich zu diesem Stadium also folgende Produkte:

(I) Chloroform, Methylenchlorid, Methylchlorid,
viel Äthylchlorid, wenig Butan.

Eine grosse Menge Äthan wird in einem Gasometer aufgeran-
gen. Äthylen entweicht zunächst nicht, sondern gibt Ketten-
wachstum und erzeugt Butylreste am Aluminium, solange noch
nicht pro Molekül eingesetzten Al-Triäthyls eine Äthyl-
gruppe durch Chlor ausgetauscht ist.

Wenn die Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ erreicht bzw. über-
schritten wird, kann kein Kettenwachstum mehr erfolgen.
Von diesem Zeitpunkt an entweichen viel Äthylen und sinn-
gemäss aus den durch Wachstum entstandenen Alkylresten
Buten und Hexen. Äthylen wird als 1,2-Dibromäthan isoliert,
Buten und Hexen kondensieren in den Kühlfällen. Entsprechend
treten nunmehr auch Radikale $\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ auf.

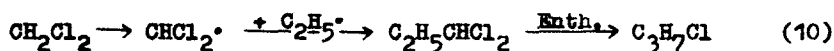
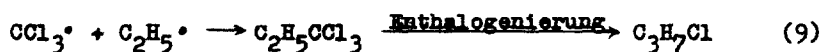


Die Kühlfalle zeigt dann unter Einbeziehung der Gleichun-
gen (6-8) eine andere Zusammensetzung:

(II) Chloroform, Methylenchlorid, Äthylchlorid,
Butylchlorid; Butan, Hexan, Octan; Buten, Hexen.

Wichtig ist, dass hierfür sauberes Al-Triäthyl benutzt wird (durch Enthalogenerung von Äthyl-Al-sesquichlorid hergestellt). Triäthyl, das aus metallischem Aluminium, Wasserstoff und Äthylen nach Ziegler im Autoklaven (7) gewonnen wird, enthält meist in wechselndem Ausmass Butylgruppen und führt in der Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff von Beginn an zu Hexan und Octan.

Ausserdem findet sich ein C₃-Monohalogenid, das auf folgenden Wegen entstehen kann:



Gegen Ende der Reaktion tritt in dem Ausmass, wie die Zahl der an Al gebundenen Alkylreste zurückgeht, freier Chlorwasserstoff auf. Die Reaktion wird dann uncharakteristisch, da der steigende Gehalt an Aluminiumchlorid infolge der bei dieser Temperatur isomerisierenden und spaltenden Wirkung zu Sekundärprodukten führt.

Bei der in gleicher Weise vorgenommenen Umsetzung zwischen Äthyl-Al-sesquichlorid und Tetrachlorkohlenstoff ergeben sich im Prinzip die gleichen Produkte. Da hier kein Kettenwachstum möglich ist, fehlen C₆- und C₈-Kohlenwasserstoffe. Aus dem gleichen Grunde tritt von Anfang an Äthylen auf.

Diäthyl-aluminium-hydrid greift im Gegensatz zu den beschriebenen Reaktionen Tetrachlorkohlenstoff nur sehr zögernd an.

Mischungen in den Molverhältnissen 1:5 lassen sich mehrere Stunden auf Rückflusstemperaturen erhitzen. Dabei werden Chloroform, Äthylchlorid, wenig Methylenchlorid und Methylchlorid gebildet.

LITERATUR

- 1 E.R.B. Baker, Dissertation, Ohio State University, 1953;
J.E. Knap, R.E. Leech, A.J.Reid und W.S. Tamplin,
Ind.Engng.Chem. 49, 874 (1957)
- 2 C.Eden und H.Feilchenfeld, J.Phys.Chem. 66, 1355 (1962)
- 3 H.Reinheckel, Angew.Chem. 75, 1205, 1206 (1963);
Angew.Chem. internat.Edit. 3, 65 (1964)
- 4 J.W. Collette, J.org.Chemistry 28, 2489 (1963)
- 5 Donald B. Miller, Tetrahedron Letters 1964, 989
- 6 H.Hoberg, Liebigs Ann.Chem. 656, 1 (1962)
- 7 K.Ziegler, H.-G.Gellert, K.Zosel, H.Lehmkuhl und
W.Pfohl, Angew.Chem. 67, 424 (1955); K.Ziegler,
H.-G. Gellert, H.Lehmkuhl, W.Pfohl und K.Zosel,
Liebigs Ann.Chem. 629, 1 (1960)