

## ALUMINIUM-RADIKALE

### DURCH ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION

H. Lehmkuhl, G. Fuchs und R. Köster

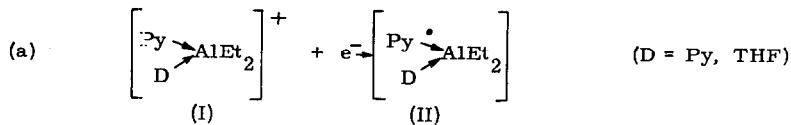
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Received 28 May 1965)

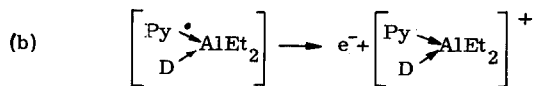
Kürzlich hat der eine von uns (R. Köster (1)) über die Bildung stabiler aluminiumorganischer Radikale vom Typ  $\text{Et}_2\text{Al} \leftarrow \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$  durch Enthalo-genierung von  $\text{AlEt}_2\text{Cl} \leftarrow \text{Py}$  mit Alkalimetall berichtet. Unter Voraussetzungen des Vorhandenseins von Kationen  $\left[ \text{D} \rightarrow \text{AlEt}_2 \right]^+$  und  $\left[ \text{D} \rightarrow \text{AlEt}_2 \right]^+$  im Dissoziationsgleichgewicht der Molekülverbindungen der Aluminium-trialkyle und -alkylchloride mit Lewis-Basen (2) sollten mit Pyridin als Donator diese stabilen Radikale durch kathodische Reduktion der Kationen zu erhalten sein.

Bei der Elektrolyse von Ätheraten und Trialkylaminaten der Aluminium-trialkyle und -alkylchloride wird kathodisch metallisches Aluminium abgeschieden. Ebenfalls nur Aluminium erhält man bei der Elektrolyse von  $\text{AlEt}_3 \cdot 0,5 \text{ Py}$  oder  $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot 0,5 \text{ Py}$ . Erhöht man jedoch in diesen beiden Systemen die Pyridinmenge (etwa bis 1:1 oder auch darüber) oder setzt zusätzlich einen anderen Donator, z. B. THF, zu, so wird an der Kathode kein Metall mehr abgeschieden. Stattdessen bilden sich im Kathodenraum tiefblaue Lösungen, aus denen sich die nach (a) gebildete Verbin-

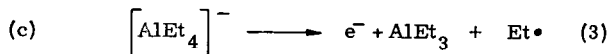
dung (II) als blauschwarzes, in Pyridin und THF gut, in Äther dagegen schwerlösliches Pulver isolieren lässt.



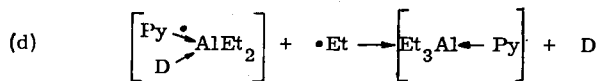
Die Bildung des Radikals ist reversibel. Bei Umkehr der Stromrichtung werden die kathodisch gebildeten Radikallösungen durch anodische Oxydation wieder entfärbt. Gleichzeitig bilden sich die tiefblauen Radikale an der Gegenelektrode. Für die Anodenreaktion ist neben dem direkten Entzug des ungepaarten Elektrons (b)



noch eine zweite Möglichkeit zu diskutieren:



Das Äthylradikal könnte dann mit (II) unter Rückbildung von  $\text{AlEt}_3 \leftarrow \text{Py}$  reagieren:

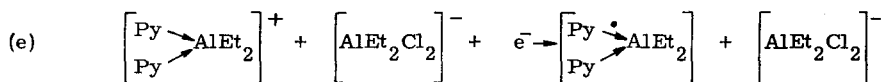


Bisher konnten wir zwischen beiden Möglichkeiten noch nicht entscheiden.

Wegen der Reversibilität der elektrochemischen Vorgänge ist zur präparativen Darstellung der Radikale die Verwendung eines Diaphragmas zu empfehlen. Ohne dieses kann (II) immerhin noch mit 30 bis 40 %iger Ausbeute - bezogen auf die Strommenge - isoliert werden. Die für Synthesen ausserordentlich geringen Leitfähigkeiten ( $\chi: 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) im Elektrolyten  $\text{AlEt}_3 \cdot x \text{ Py}$  erhöhen sich durch Zugabe von etwas Alkalimetall

(Bildung von Alkalipyridin) oder auch durch Alkalipyridin selbst auf etwa das 200fache.

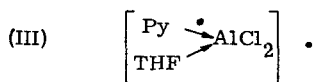
Bei der elektrochemischen Reduktion von  $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot x \text{Py}$  werden radikalische Verbindungen mit wechselndem Chlorgehalt erhalten, obwohl nach den Ergebnissen der Überführungsversuche (2) entsprechend



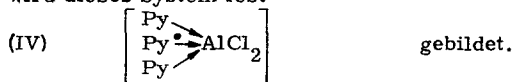
die Bildung chlorfreier Radikale erwartet werden sollte. Offenbar findet jedoch mit dem überschüssig vorhandenen  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  nachträglich noch ein Alkyl/Halogen austausch in der Reaktionslösung statt. Im Durchschnitt stellt sich ein Verhältnis  $\text{Al} : \text{Et} : \text{Cl} : \text{Py} = 1 : 1,5 : 0,5 : 2$  ein.

Bei diesen Produkten kann es sich sowohl um gemischte Alkyl-Halogen-Aluminiumverbindungen als auch um Mischungen von Al-alkyl- und Al-chlorid-radikal handeln, da sich die elektrochemische Reduktion von  $\text{AlX}_3$ -Pyridin-Addukten auch sehr gut auf  $\text{AlCl}_3$ -Pyridinat hat übertragen lassen.

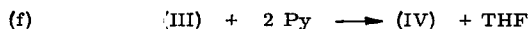
Bei der Elektrolyse einer  $\text{AlCl}_3\text{Py}$ -Lösung in THF erhält man auch ohne Diaphragma in Ausbeuten von über 90 % - bezogen auf die Strommenge - (III)



Aus  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{Pyridin}$  wird bei etwa  $100^\circ$  - unterhalb dieser Temperatur wird dieses System fest -



Beide Verbindungen sind tiefblaue Pulver, (III) geht mit Pyridin unter Abspaltung von THF in (IV) über:



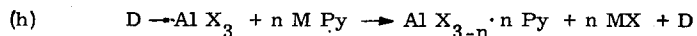
Beim Erhitzen unter vermindertem Druck ( $10^{-3}$  Torr) spaltet (IV) bei  $100 - 150^{\circ}$  1 Mol Pyridin ab. Oberhalb  $150^{\circ}$  destillieren weitere 0,5 Mol Pyridin ab.

Da sich das aus dem Gewichtsverlust der Aluminiumanoden und der über ein Silber-Coulometer gemessenen Strommenge bestimmte "Äquivalentgewicht" des Aluminiums in zahlreichen Versuchen zu  $> 9$  - häufig zu etwa 11 - berechnete, ist hier eine auch anodische Bildung von Radikalen durchaus wahrscheinlich:



Alle hier erwähnten Radikale sind ausserordentlich luftempfindlich, (II) gibt bei der Oxydation mit trockenem Sauerstoff und nachfolgender Hydrolyse der oxydierten Al-Verbindung 4,4'-Dipyridyl neben sehr wenig Pyridin. Bei der Hydrolyse von (IV) erhält man  $2/3$  des gebundenen Pyridins zurück, ausserdem ebenfalls 4,4'-Dipyridyl.

Neben der Enthaloxygenierung von  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ -Pyridinat mit Alkalimetall (I) und der hier beschriebenen elektrochemischen Reduktion lassen sich radikalische Al-Pyridin-Verbindungen auch durch Reaktion von  $\text{Al X}_3$ -Donator-Verbindungen mit Alkalipyridinen darstellen:



(D = Py,  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF etc.; X = Alkyl, Halogen, M = Alkali).

(II) erhält man so z. B. durch Reaktion von  $\text{AlEt}_2\text{Cl} \leftarrow \text{D}$  mit NaPy oder LiPy. Bei Verwendung von  $\text{D} = \text{THF}$  ersetzt dieses scheinbar einen Teil des koordinativ gebundenen Pyridins. Bei der Oxydation dieses Produktes erhält man jedoch nur wenig 4,4'-Dipyridyl. Stattdessen isoliert man neben Butanol ein Dipyridylbutanol, dessen genaue Struktur noch nicht sicher ist. Da NaPy sowie auch  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  unter den Reaktionsbedingungen gegen THF völlig stabil sind, da anscheinend ausserdem (II) nicht mehr mit THF reagiert, wird das THF offenbar im ersten Reaktionsschritt - bei der Komplexbildung zwischen NaPy und  $\text{AlEt}_2\text{Cl} \leftarrow \text{THF}$  - gespalten. Über ähnliche Beobachtungen berichteten G. Wittig und O. Bub (4) bei der Reaktion von z. B.  $\text{Ph}_3\text{CNa}$  mit  $\text{AlPh}_3 \leftarrow \text{THF}$ .

#### LITERATUR

- (1) R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schrötter, Angew. Chem. 76, 649 (1964).
- (2) H. Lehmkuhl u. H. -D. Kobs, diese Zeitschrift, vorhergehende Arbeit.
- (3) H. Lehmkuhl, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1954.
- (4) G. Wittig u. O. Bub, Liebigs Ann. Chem. 566, 127 (1950).