

### ALUMINIUM-METHYLEN-VERBINDUNGEN

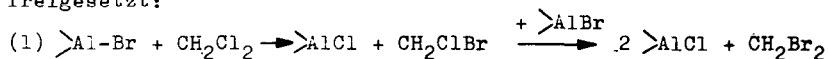
H. Lehmkuhl und R. Schäfer<sup>+</sup>)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Received 25 March 1966)

Die Reaktion von Aluminium mit Dihalogenmethan<sup>1)2)</sup> und Dibrommethan<sup>2)3)</sup> ist beschrieben; angeblich wird  $\text{CH}_2=\text{AlX}$  (X: J, Br) erhalten, die Reaktionsprodukte sind jedoch wenig untersucht. Über die Reaktion von Dichlormethan war bisher nichts bekannt. Wir sind der 1937 von E. Krause und A. v. Grosse<sup>4)</sup> geäußerten Anregung, weitere Untersuchungen über das Verhalten von Aluminium gegenüber Dihalogenmethan seien sehr wünschenswert, gefolgt und haben bisher folgendes gefunden:

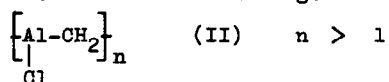
Aluminiumgrüss - mit wenig Dibrommethan angeätzt - löst sich in siedendem Dichlormethan auf. Bei Abwesenheit von  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  haben wir auch bei tagelangem Erhitzen keine Reaktion erzielen<sup>2)</sup> können. Anstelle des Dibrommethans kann auch Aluminiumtribromid zur Aktivierung der Reaktion benutzt werden. Wir vermuten aus diesen Beobachtungen, dass in derartigen Mischungen die Reaktion des Aluminiums mit Dihalogenmethan über das  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  abläuft; da die entstehende Aluminiummethylbromid-Verbindung ebenso wie Aluminiumtribromid mit überschüssigem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einen praktisch quantitativ verlaufenden Chlor-Brom-Austausch gibt, wird das zur Reaktion benötigte Dibrommethan immer wieder freigesetzt:



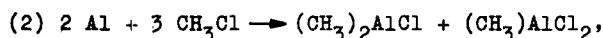
<sup>+</sup>) Experimentell mitbearbeitet von K. Mehler

Auf diese Weise kann die Äquivalenz von  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und  $\text{AlBr}_3$  für die Aktivierung erklärt werden.

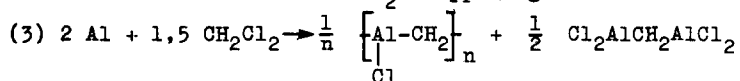
Aus dem grauen, festen, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendierten Reaktionsprodukt lässt sich durch Extraktion mit siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in etwa 40 % Ausbeute - bezogen auf umgesetztes Aluminium - ein weisses, bei  $20^\circ$  wenig lösliches Pulver gewinnen, dem auf Grund von Elementaranalyse und Deuterolyse die Formel  $\text{Cl}_2\text{Al-CH}_2\text{-AlCl}_2$  (I) zuzuordnen ist. Gleichzeitig mit (I) werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unlösliche, über  $\text{CH}_2$ -Gruppen verknüpfte, höhermolekulare Aluminiumverbindungen vom Typ



in äquivalenter Menge gebildet. Die Reaktion verläuft damit analog der von Aluminium mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , die zur Bildung einer 1:1 Mischung von Dialkylaluminiumchlorid und Alkylaluminiumdichlorid führt:



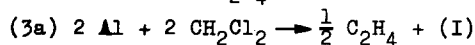
wobei die Unterschiede zwischen den Reaktionsprodukten durch die zweifache Funktion der  $\text{CH}_2$ -Gruppe begründet sind:



(II)

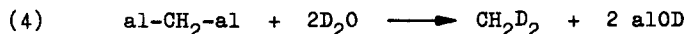
(I)

Offenbar abhängig von der Aluminiumsorte entstehen wechselnde Mengen an Äthylen. Entsprechend Gl. (3a) steigt mit zunehmender Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  das Verhältnis der Ausbeuten von I zu II:



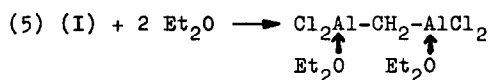
Bei der Deuterolyse von (I) und von (II) entsteht die richtige Menge Dideuteromethan: +)

+) D. Henneberg: massenspektrometrisch identifiziert



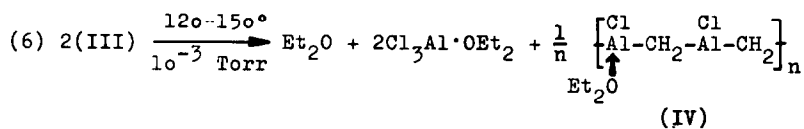
(I) und (II) schmelzen nicht ohne Zersetzung (Zersetzungspunkt von (I): 195°C) und sind nicht flüchtig; beim Erhitzen im Vakuum ( $10^{-3}$  Torr) auf 180° sublimiert Aluminiumtrichlorid ab.

(I) reagiert mit Diäthyläther unter Bildung des Ätherates (III):



(III) Schmp. 34-37°C

(III) ist in überschüssigem Äther nicht mehr löslich, in Benzol löst es sich annähernd monomolekular: kryoskopisch bestimmtes Molgewicht in Benzol 402, berechnet 358,2. Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}^{++}$  zeigt ein Singlett für die al-CH<sub>2</sub>-al Protonen (a) bei  $\tau = 11,01$ , ein Triplett für die CH<sub>3</sub>-Protonen (b) des Et<sub>2</sub>O bei  $\tau = 8,94$  und ein Quartett für die CH<sub>2</sub>-Protonen (c) des Et<sub>2</sub>O bei  $\tau = 6,06$  (innerer Standard SiMe<sub>4</sub>  $\tau = 10$ ). Die Intensitäten verhalten sich a:b:c = 1,9:12,0:8,0. (III) ist nicht unzersetzt destillierbar, beim Erhitzen auf 120-150°/10<sup>-3</sup> Torr werden Aluminiumtrichloridätherat und Äther abgespalten, der Rückstand ist spröde und unlöslich in Benzol:



Bei (IV) ist offenbar nur noch jedes 2. Aluminiumatom in der Lage, eine starke Acceptorfunktion gegenüber dem Donator

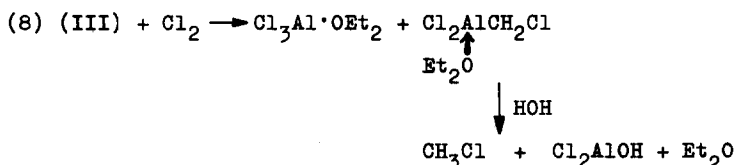
++) E.G.Hoffmann: Aufnahme des  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  mit Varian A 60

Diäthyläther auszuüben. Bei mehrwertigen Äthern, z.B. beim 2,2'-Dimethoxy-diäthyläther, haben wir<sup>5)</sup> bei Polyäthylenglykoläthern hat der eine von uns mit H.D.Kobs<sup>6)</sup> ein zwar dem Sinne nach umgekehrtes, aber dennoch ähnliches Verhalten beobachtet:

Bei einem mehrwertigen Äther besitzt nur jeder 2. Sauerstoff genügend starke Donatorfunktionen, um Aluminiumtrialkyl fest zu binden:

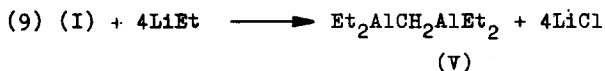


Mit einer äquivalenten Menge  $\text{Cl}_2$  reagiert (III) unter Erwärmung und Dunkelfärbung, bei anschließender Hydrolyse kann wenig (2 % bezogen auf eingesetztes  $\text{al-CH}_2\text{-al}$ ) Methylchlorid<sup>7)</sup> nachgewiesen werden:



Bei der analogen Reaktion mit Jod wurden etwa 10 % der berechneten Menge an Methyljodid gaschromatographisch identifiziert.

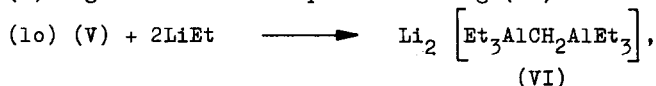
(I) reagiert mit Lithiumäthyl in Benzol:



(V) ist flüssig und nicht unzersetzt destillierbar; beim Erhitzen auf über  $60^\circ/10^{-3}$  Torr wird  $\text{AlEt}_3$  abgespalten, der Rückstand wird viskos und hochmolekular. Mit Äthylen reagiert (V) unter Addition nur an die  $\text{al-alkyl}$ -Bindungen, die

al-CH<sub>2</sub>-al-Bindungen addieren kein Äthylen. Bei der anschließenden Hydrolyse erhält man die entsprechende Menge Methan neben Kohlenwasserstoffen mit nur gerader C-Zahl, diese in einer Verteilung, die den Ergebnissen der "Aufbaureaktion" von Aluminiumtriäthyl mit Äthylen entspricht<sup>8)</sup>.

(V) lagert LiEt zur Komplexverbindung (VI) an:



beim Extrahieren mit heissem Benzol disproportioniert sich (VI) in Li[AlEt<sub>4</sub>], das herausgelöst wird, und einen unlöslichen Rückstand, der bei der Deuterolyse alle deuterierten Methane einschließlich Methan in etwa gleichem Verhältnis gibt; eine vernünftige Deutung dieses Befundes haben wir bisher nicht. Die Reaktion von Aluminium mit CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> verläuft zwar rascher als die mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, jedoch weniger übersichtlich. Aus den tiefbraunen Reaktionslösungen, die auch wesentliche Mengen HBr während der Reaktion abspalten, lässt sich nur wenig weisses Produkt isolieren (etwa 20 %, bezogen auf umgesetztes Aluminium), das das annähernd richtige Verhältnis von Al: Halogen : CH<sub>2</sub> = 1 : 1,9 : 0,46 besitzt und beim Erwärmen mit überschüssigem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in die nur Cl enthaltende Verbindung (I) übergeht.

#### Literatur

- 1) V. Thomas, Compt.Rend. 174, 464 (1922)
- 2) Faillebin, Compt.Rend. 174, 112 (1922)
- 3) A. v. Grosse, unveröffentlicht, zitiert in 4) 227
- 4) E. Krause, A. v. Grosse "Die Chemie der metallorganischen Verbindungen", Borntraeger, Berlin 1937, 226

- 5) H. Lehmkuhl, R. Schäfer, unveröffentlicht
- 6) K. Ziegler, H. Lehmkuhl, H.D. Kobs, unveröffentlicht
- 7) H. Hoberg, Liebigs Ann.Chem. 656, 1, 2 (1962)
- 8) K. Ziegler, H.G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider,  
M. Söll, W.R. Kroll, Liebigs Ann.Chem. 629, 121, 127 (1960)