

ALKALI-DIÄTHYLALUMINO-AROMATEN-KOMPLEXE

H. Lehmkuhl ⁺)

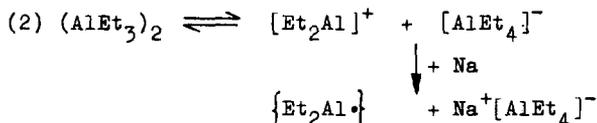
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Received 6 April 1966)

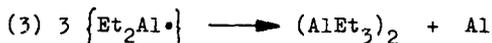
Bei der Reaktion von AlEt_3 oder auch von AlEt_3 -Ätheraten mit Natrium wird unter Aluminiuausscheidung Natriumtetraäthylalanat¹⁾ gebildet:



Wahrscheinlich verläuft diese Reaktion über ein $\{\text{Et}_2\text{Al}\cdot\}$ Radikal als instabiler Zwischenstufe:



Entsprechende, durch Pyridin stabilisierte Radikale können durch elektrochemische Reduktion von $\text{AlEt}_3 \cdot \text{Py}$ dargestellt und in Substanz isoliert werden.²⁾ Unstabilisiert zerfällt das $\{\text{Et}_2\text{Al}\cdot\}$ -Radikal unabhängig von der Art der Darstellung²⁾ unter Aluminiuausscheidung und Rückbildung von Aluminiumtriäthyl:



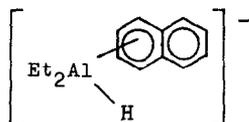
Führt man Reaktion (1) in Gegenwart von Naphthalin ($\text{Na}:\text{Naphthalin}:\text{AlEt}_3 = 2:1:2$) in Äthern (THF, Me_2O , Et_2O) als Lösungsmittel durch, so unterbleibt die Aluminiumabscheidung. Man erhält 60-80 % d.Th. eines Stoffs der Bruttoformel $\text{NaC}_{10}\text{H}_8\text{AlEt}_2$ Äther³⁾, daneben entsteht in äquimolarer Menge Natrium-tetra-

⁺) experimentell mitbearbeitet von E. Janssen

nalten werden, während Natrium-Naphthalin in Diäthyläther überhaupt nicht gebildet wird und

2. vorgefertigtes Natrium-Naphthalin (1:1) mit Aluminiumtriäthyl anders reagiert:

Man erhält nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (THF) und Auswaschen des überschüssigen Naphthalins mit Hexan eine tiefrote, viskose Flüssigkeit (kein EPR-Signal), die bei der Hydrolyse neben Äthan auch Wasserstoff und an Stelle von Dihydronaphthalin Naphthalin liefert. Die Struktur des Reaktionsproduktes ist noch ungeklärt, wahrscheinlich entsteht eine Naphthyl-aluminiumverbindung mit folgender Gruppierung:



Darauf weist auch das NMR-Spektrum. (vergl. die Umlagerung der Benzolverbindungen)

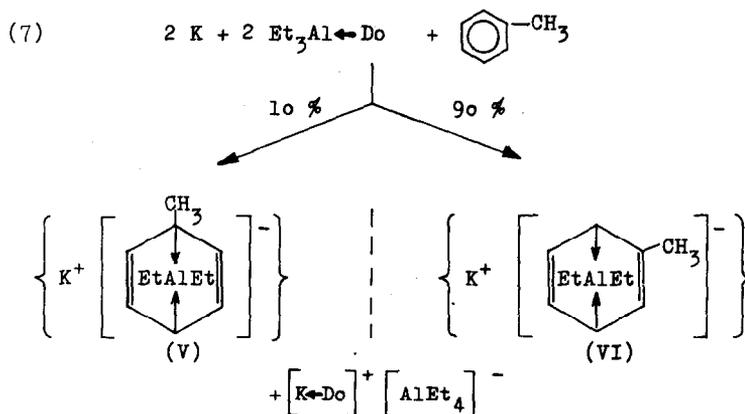
In der Reaktion (4) verhalten sich Li und K gleichartig wie Na, dem Aluminiumtriäthyl ist -trimethyl äquivalent. Bei höheren Aluminiumalkylen macht die Auftrennung des Gemisches der beiden Reaktionsprodukte große Schwierigkeiten. Anthracen verhält sich ähnlich wie Naphthalin.

Gegenüber Benzol als aromatischer Reaktionskomponente benehmen sich die Alkalimetalle verschieden: mit Natrium und AlEt_3 in THF oder Et_2O wird Natriumtetraäthylalanat (und Aluminiummetall) gebildet, die Reaktion verläuft entsprechend Gleichung (1), das Benzol bleibt unverändert, die Menge an Aluminium entspricht genau dem umgesetzten Natrium (1:3). Mit Kalium und auch Lithium

erfolgt: breites Signal bei $\tau = 2,27$ für die zum Al ortho-ständigen Protonen des Phenylrestes, Singlett bzw. schlecht ausgeprägtes Dublett bei $\tau = 2,78$ (SiMe_4 , $\tau = 10$) für die m- und p-ständigen Protonen. Der Bereich, in dem olefinische Protonen der Struktur (II) zu erwarten sind, bleibt im Spektrum ohne Signal.

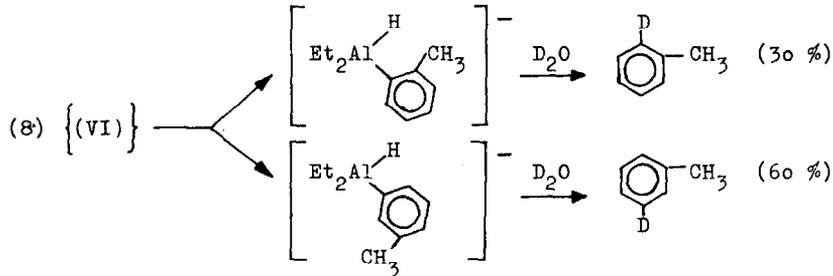
Für das Auftreten von (II) als Zwischenprodukt spricht, daß in einem Versuch, bei dem das Reaktionsprodukt sehr rasch nach dem Ende der Reaktion hydrolysiert wurde, unter den Hydrolyseprodukten geringe Mengen an Cyclohexadien-1,4 gaschromatographisch nachgewiesen werden konnten.⁺⁾ Außerdem ist bekannt, daß bei der Reaktion von Lithium mit Benzol und Trimethylchlorosilan in THF 3,6-bis(trimethylsilyl)-1,4 Cyclohexadien gebildet wird.⁴⁾ Lithium gibt mit Benzol in THF bei Gegenwart von Butylchlorid ein Gemisch aus Mono- und Dibutyldihydrobenzol.⁵⁾

Mit Toluol reagieren ebenfalls nur das Kalium und Lithium, Natrium scheidet wieder die äquivalente Menge Aluminium aus:



^{+) G.Schomburg: gaschromatographisch identifiziert}

Hier sind zwei Zwischenprodukte (V) und (VI) möglich, die Umlagerung von (V) unter Hydridwanderung muß zur p-Aluminiumtoluylverbindung führen, die von (VI) entweder zur o- oder zur m-Verbindung:



Bei der Deuterolyse der Reaktionsmischung entstehen neben Monodeuteroäthan und HD die monodeutერიerten Toluole, die infrarot-spektroskopisch durch Vergleich mit den Eichspektren der reinen Verbindungen identifiziert wurden: es bilden sich hauptsächlich m-D-Toluol (~60 %) neben ~30 % o-D-Toluol und ~10 % p-D-Toluol.

Literatur

- 1) F.Hein, E.Petzschner, K.Wagler, F.A.Segitz, Z.Anorg.Allg.Chem. 141, 161, 171 (1924)
- 2) H.Lehmkühl, G.Fuchs, R.Köster, Tetrahedron Letters 1965, 2511
- 3) H.Lehmkühl, Angew.Chem. 77, 623 (1965)
- 4) D.R.Weyenberg, L.H.Toporcer, J.Am.Chem.Soc. 84, 2843 (1962)
- 5) E.P.Kaplan, Z.I.Kazakova, A.D.Petrov, Izv.Akad.SSSR 1965, 537