

ZUR STRUKTUR DER ALKALI-DIALKYLALUMINO-NAPHTHALIN-KOMPLEXE

H. Lehmkuhl +)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

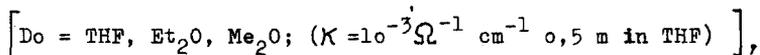
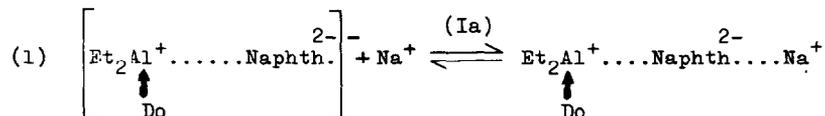
(Received 6 April 1966)

Die Darstellung des Alkali-dialkylalumino-naphthalins (I) ist in der vorangehenden Arbeit beschrieben worden,¹⁾ die Frage nach der Struktur dieser Verbindung soll hier behandelt werden.

Die Verbindungen (I) mit den Alkalimetallen Lithium, Natrium und Kalium geben als formale Derivate des Naphthalindianions - im Gegensatz zu den Mono-alkali-naphthalinen - kein EPR-Signal; bei der Protolyse bildet sich aus dem Aromatenanteil eine Mischung aus 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin (~70:30), durch Oxydation mit trockenem Sauerstoff wird quantitativ Naphthalin zurückgebildet. Ähnlich verhalten sich die Alkalinaphthaline, die bei der Methanolyse ebenfalls Mischungen beider Dihydronaphthaline und bei der Oxydation Naphthalin liefern.²⁾

Die Ähnlichkeit im chemischen Verhalten von (I) und dem Alkalinaphthalin macht es wahrscheinlich, daß es sich bei (I) ebenfalls um eine Ionenpaarverbindung (Ia) - hier zwischen dem Naphthalin-dianion und dem $[AlR_2]^+$ -Kation - handelt. Nur das Alkaliion ist abdissoziierbar, jedoch bei großer Wechselwirkung zwischen Kation und komplexem Anion:

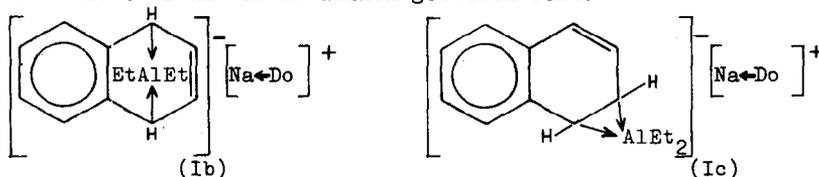
+) experimentell mitbearbeitet von E.Janssen



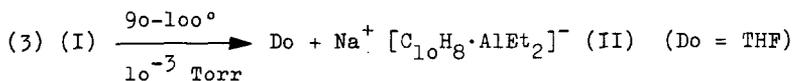
worauf die mäßige elektrolytische Leitfähigkeit hinweist. Eine weitere elektrolytische Dissoziation des komplexen Anions nach Gl. (2)



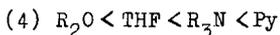
muss - wenn sie überhaupt eintritt - verschwindend gering sein. Eine Ladungsübertragung vom Naphthalin auf das elektroaffinere Anthracen, die bei den Alkali-naphthalinen bekannt ist, findet zwischen (I) und Anthracen nicht statt. Bei der Hydrolyse einer Reaktionsmischung von (I) mit Anthracen werden nur Dihydro-naphthalin und unverändertes Anthracen erhalten. Ebenso wenig kann in Lösungen von (I), wenn sie gleichzeitig noch Naphthalin enthalten, das Auftreten von Naphthalin-monoanionen beobachtet werden (kein EPR-Signal). Im Gegensatz zur Struktur (Ia) ist es möglich, daß das Naphthalin-dianion 2 Koordinationsstellen am Aluminium besetzt (Ib und Ic). Der Donator Do müsste dann als Solvatmolekel an das Alkaliion gebunden sein:



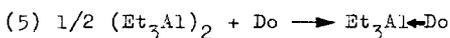
Derartige Addukte von Elektronendonatoren an Alkaliionen in Organo-aluminium-Komplexen sind z.B. beim $\text{K}[\text{AlEt}_4]^{3)}$ bekannt. Das Tetrahydrofuranat von (I) spaltet beim Erhitzen auf 90 bis $100^\circ/10^{-3}$ Torr alles gebundene THF ab und geht in die tiefergelbe, Ionator freie Verbindung (II) über:



Umgekehrt kann man jetzt an (II) verschiedene Elektronendonatoren anlagern und die Stabilität der entstehenden Addukte überprüfen. Für Aluminiumtrialkyl-Donator-Verbindungen, bei denen die vierte Koordinationsstelle am Al durch einen Donator besetzt ist, gilt folgende Reihe zunehmender Bildungstendenz:



Die Reihe⁴⁾ ergibt sich durch Vergleich der Bildungsenthalpien für die Reaktion (5):



Nimmt man die Bedingungen (Druck und Temperatur), unter denen der Donator vom Addukt an (II) wieder vollständig abgespalten werden kann, als Maß für die Tendenz zur Addition des Donators an (II), so ergibt sich folgende, von (4) weitgehend verschiedene Reihe (Tabelle 1):

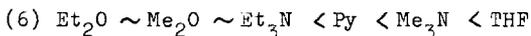


Tabelle 1

Bedingungen zur Abspaltung von Do aus (II) · Do

(II) · Do	p [Torr]	t [°C]
(II) · Et ₂ O	0,1	20°
(II) · Me ₂ O	0,1	20°
(II) · Et ₃ N	0,1	20°
(II) · 3Py → (II) · Py	10 ⁻³	20°
(II) · Py	10 ⁻³	40-45°
(II) · Me ₃ N	10 ⁻³	80°
(II) · THF	10 ⁻³	90-100°

Eine zwar nicht identische, aber doch ähnliche Reihe für die gleichen Donatoren erhält man, wenn man die Spaltungsbedingungen der Addukte an $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ miteinander vergleicht:

Tabelle 2

Bedingungen zur Abspaltung von Doaus $\text{NaAlEt}_4 \cdot \text{Do}$

Do	p [Torr]	t [°C]
Et_3N	10^{-3}	35-40°
Et_2O	10^{-3}	55-60°
Py	10^{-3}	55-60°
THF	10^{-3}	80°
Me_3N	10^{-3}	80°

Für die Addukte an Natriumtetraäthylalanat gilt also Reihe (7)

(7) $\text{NEt}_3 < \text{Et}_2\text{O} \sim \text{Py} < \text{NMe}_3 \sim \text{THF}$.

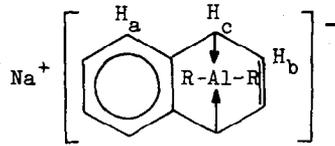
Die Reihen (6) und (7) unterscheiden sich wesentlich von (4).

Für die Alkali-tetraalkylalanate ist durch die Veränderung der Überführungszahl des Kations auf Zusatz von Äther sichergestellt, daß hier eine Solvataion des Alkali-Kations und nicht eine Besetzung der 5. oder 6. Koordinationsstelle am Aluminium erfolgt.³⁾

Diese Ergebnisse machen es sehr wahrscheinlich, daß in (I) das Naphthalin-dianion 2 Koordinationsstellen am Aluminium besetzt, und damit für einen Donator Äther oder Amin keine Koordinationsstelle am Aluminium mehr frei ist. Von den beiden noch möglichen Strukturen scheidet (Ic) durch Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums aus, wobei gleichzeitig (Ib) bestätigt werden kann:

Tabelle 3⁺)¹H-NMR-Spektrum von (Ib)

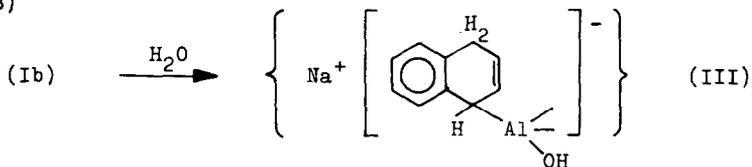
in THF gelöst

(innerer Standard: SiMe₄, $\tau = 10$)

Zuord- nung	τ -Werte		Inten- sität	τ -Werte		Inten- sität	τ -Werte	Inten- sität	
	Ib; R: CH ₂ CH ₃	e d		Ib; R = CH ₃	d				
H _a	s	3,66	4	s	3,66	3,8	s	3,03	4
H _b	d	5,04	1,9	d	5,02	2,0	t	4,19	2
H _c	++)	7,83	-	++)	7,83	-	d	6,73	4
H _d	t	8,94	6	s	11,1	6,2			
H _e		10,29	4,1						

Aus der Struktur (Ib) kann bei der Hydrolyse nur dann ein Gemisch aus 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin gebildet werden, wenn zwischenzeitlich eine teilweise Umlagerung stattfindet. Die Hydrolyse der beiden Bindungen zwischen dem Naphthalin-dianion und dem Aluminium erfolgt sicher in zwei Stufen, die zeitlich nacheinander ablaufen:

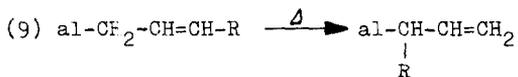
(8)



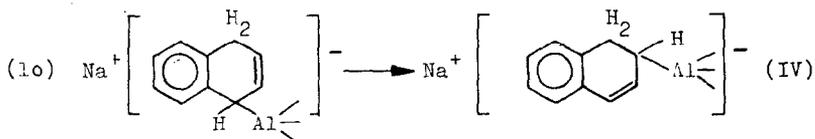
+)E.G.Hoffmann: Aufnahme der NMR-Spektren. Der Autor dankt Herrn Schroth für die Diskussion der Spektren.

++)Das für die Protonen in 1,4 Stellung erwartete Signal läßt sich nur in der Lage, nicht jedoch in der Struktur bestimmen, da es durch das Signal für die β -CH₂ Protonen des als Lösungsmittel einzig brauchbaren THF überlagert wird.

Bei Aluminiumverbindungen vom Typ $\text{al-CH}_2\text{-CH=CH-R}$ hat H. Hoberg⁵⁾ kürzlich eine Allylumlagerung gemäß Gl. (9) beobachtet:



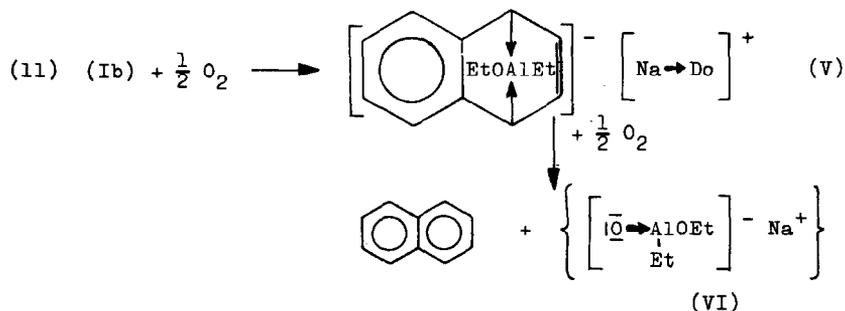
Bei (III) handelt es sich um eine Aluminiumverbindung vom gleicher Typ, die - wenn sie der gleichen Umlagerung unterläge - sich aus einem Derivat des 1,4-Dihydronaphthalins zu einem des 1,2-Dihydronaphthalins isomerisieren würde:



das im zweiten Hydrolyseschritt 1,2-Dihydronaphthalin bilden würde. Je nach Isomerisierungs- und Hydrolysegeschwindigkeit könnte dann aus der einheitlich strukturierten Verbindung (Ib) ein Gemisch beider isomeren Dihydronaphthaline entstehen.

1,4-Dihydronaphthalin isomerisiert sich zwar bei 70° bis 120° mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zu 1,2-Dihydronaphthalin,⁶⁾ die Bedingungen unter denen die Hydrolyse von (I) erfolgt, bewirken jedoch keine Umlagerung von 1,4-Dihydronaphthalin.

Die Oxydation von (I) verläuft in zwei Stufen. Im ersten Reaktionsschritt - bei Angebot von 1/2 Mol O_2 pro Mol (I) - wird praktisch ausschließlich eine $\text{al-C}_{\text{alkyl}}$ -Bindung in normaler Weise oxydiert (V):



Mit einem weiteren halben Mol O_2 wird dann das Naphthalin-dianion oxydiert und Naphthalin freigesetzt, das aus der Reaktionsmischung absublimiert werden kann. Die Struktur der Aluminiumverbindung (VI), die bei Raumtemperatur keinen weiteren Sauerstoff mehr aufnimmt und bei der Hydrolyse 1 Mol Äthan liefert, ist noch nicht völlig geklärt. Bei der Oxydation von (I) mit Jod wird ebenfalls Naphthalin zurückgebildet ($\sim 80\%$ d.Th.), NaJ fällt quantitativ aus der Lösung aus.

Literatur

- 1) H. Lehmkuhl, diese Zeitschrift, die vorhergehende Arbeit
- 2) H. Hock, F. Ernst, Chem. Ber. 92, 2732, 2734 (1959)
- 3) H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 75, 1090 (1963)
- 4) E. Bonitz, Chem. Ber. 88, 742, 751 (1955)
- 5) H. Hoberg, Angew. Chem. 78, (1966) in Druck, Privatmitteilung
- 6) F. Straus, L. Lemmel, Chem. Ber. 54, 25, 32 (1921)