

ÜBER LITHIUMALKOXYALANATE. II. KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN

M. HILAL Abdel Kader

Petroleum Dept., National Research Centre, Cairo - U.A.R.

(Received in Germany 6 January 1969; received in UK for publication 8 May 1969)

Kernresonanzuntersuchungen wurden an den Li-t-butoxyalanaten durchgeführt. Für die Messungen wurden 100 MHz Protonen-Resonanz-Spektren aufgenommen. Ein scharfes Signal war nur beim Zentralglied dieser Reihe, dem  $\text{Li}(\text{H}_2\text{Al}(\text{OBu})_2)$  (II) vorhanden bei  $\nu = 8,60$  ppr. Im Gegensatz dazu sehen die Spektren der als  $\text{Li}(\text{HAL}(\text{OBu})_3)$  (I) und  $\text{Li}(\text{H}_3\text{AlOBu})$  (III) abgegebenen Proben wesentlich weniger einfach aus. Äquimolare Mischungen von Lösungen I und III gibt das gleiche Spektrum wie II, d.h. die beiden unsymmetrischen Verbindungen I und III comproportionieren zu II. Die gefundenen Hauptsignale für I, II und III sprechen dafür dass Assoziation über Sauerstoffbrückenbildung stattfindet, wie in der Formel angegeben.

Summary

N.M.R. analysis are carried out on the Li-t-butoxy alanates. Measurements are obtained on 100 MHz proton resonance. One sharp signal is given by the  $\text{Li}(\text{H}_2\text{Al}(\text{OBu})_2)$  (II) at  $\nu 8.60$  ppm. For the hydrogen linked to aluminium, a signal of less intensity appeared as we expected (about 1/9 of the fore-mentioned). For the  $\text{LiH}_3\text{Al}(\text{OBu})$  (III) and  $\text{LiHAL}(\text{OBu})_3$  (I) compounds, the evaluation of the spectra is not simple. Equivalent molar mixture of solution I and III gives the same spectrum as II, this means that the non-symmetrical compounds comproportionate to II. Some of the signals obtained suggest that association may exist as indicated in the formula given.

EINLEITUNG

Lithium Aluminiumhydrid ist fähig, verschiedene Arten von Carbonylverbindungen,  $\text{N}_2$ , S, Halogenide und zwei- und dreifach ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen zu reduzieren<sup>(1-4)</sup>. Die komplexen hydride des Aluminiums lassen beim Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkoxy-Reste ihre Reaktionswirkung teilweise ein.

Die Verbindungen vom Typ  $\text{MAlH}_{4-n}(\text{OR})_n$ , (R=Me, Ät oder  $\text{Bu}^t$ ) wurden meist von H.C.Brown hergestellt und als selective Hydrierungskatalysatoren verwendet.

Bis jetzt werden diesen Strukturen keine Beachtung geschenkt. Auf grund ihren interessanten Struktur und wichtigen Verwendungszwecke, ist es wesentlich zu bestimmen in welcher Weise sich der zunehmende Ersatz von H-Atomen in Alanaten durch verschiedene Alkylgruppen in den Schwingungsspektren (Kernresonanz) dieser Verbindungen äußert. Derartige Studien über bimetallische Verbindungen scheinen nicht vorhanden und nur wenige, die sich mit Einmetall<sup>(8)</sup> Alkoxy Verbindungen befaßen.

#### EXPERIMENTELLES

Ausgangsmaterial- Lithiumalanatlösung wurde durch eintägiges Rückflußkochen von kauflichem Lithiumalanat in Ather-T.H.F. oder Diglym gewonnen.

Butanol<sup>t</sup> wurde durch mehrstündiges Rückflußkochen über Magnesiumspänen absolutiert und über  $\text{CaH}_2$  destilliert. Diäthyläther wurde zunächst über  $\text{CaCl}_2$  ein bis zwei Tage stehen gelassen, dann abdekantiert, destilliert und mit Natrium Draht getrocknet. Später wurde der so getrocknete Äther zusammen mit  $\text{LiAlH}_4$  unter Rückfluß gekocht und unmittelbar vor Gebrauch abdestilliert. Benzol wurde mit Kalium unter Rückfluß gekocht und vor Gebrauch abdestilliert.

Die Herstellung von Lithium-t-butoxy alanatverbindungen ist nach H.C.Brown durchgeführt. Als weitere Reinigungsoperationen<sup>(9)</sup> wurden ausgeführt: Extraktion des nach abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Festkörpers mit Benzol.

Kernresonanzmessungen- Für die Durchführung der Analyse wurde ein 100 MHz Protonen Resonanzgerät von Varian verwendet. Zunächst war die Messung der <sup>27</sup>Al-Kernresonanz der Butoxyalanate vorgeschlagen worden.

#### ANALYSENERGEBNISSE und DISKUSSION

<sup>27</sup>Al-Kernresonanz- Wie wir schon befürchtet hatten, ließ sich bei geringen Löslichkeiten kein Ergebnis erzielen, da die Linienbreiten sehr groß sind. Vielleicht wären mit größeren Konzentrationen ausreichend starke Signale zu erhalten. Eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses läßt sich zwar durch Magnetfeld-Modulation erzielen, jedoch reicht die bisher übliche Modulationsfrequenz von etwa 2000 Hz (bei Modulation des H-Feldes) schon in die Größenordnung der Linienbreiten dieser Verbindungen hinein. Wir haben in letzter Zeit eine neue Methode eingeführt, und zwar Impulsmodulation des  $\text{H}_1$ -Feldes mit höherer Frequenz (8000 Hz) mit phasempfindlicher Verstärkung der Signale. Diese Anordnung arbeitet in anderen Anwendungen zufriedenstellend. Bei den hier vorliegenden verdünnten Proben werden aber in jedem Fall hohe  $\text{H}_1$ -Feldstärken erforderlich sein, wobei mit Schwierigkeiten z.B. durch Erwärmung der Proben zu rechnen ist. Aus dieses Teilproblem werden wir zu gegebener Zeit zurückkommen.

Im  $\text{H}_1$ -NMR-Spektrum wäre bei Vorliegen von völlig gleichwertigen Butoxy-Gruppen nur ein scharfes Signal der Butoxy-Gruppen zu erwarten. Das ist aber nur beim  $\text{Li}(\text{H}_2\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_2)$  (II) der Fall. Es

findet sich ein einziges Signal bei  $\tau = 8,60$  ppm. Für das an Al gebundene H wäre nur ein Signal geringer Intensität (1/9 gegenüber dem Vorgenannten) zu erwarten, das außerdem infolge von Spin-Aufspaltung und durch Quadropol-Wechselwirkung mit dem Al stark verbreitert wäre. Es ist infolgedessen (wie meist in solchen Fällen) im Untergrund der Spektren nicht auffindbar.

Im Gegensatz dazu sehen die Spektren der als Li (MAL(OBu)<sub>3</sub>) (I) und Li (H<sub>3</sub>AlOBu) (III) abgegebenen Proben wesentlich weniger einfach aus.

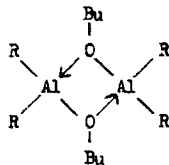
Es treten insgesamt folgende Signale auf:

$\tau$ (ppm)	Integral %	
	I LiHAL(OBu) <sub>3</sub>	II LiH <sub>3</sub> AlOBu
8,47		
8,51	88	90
8,61		
8,92	10,1	6,7
9,75	1,9	3,3

Alle diese Signale sind scharf, bis auf dasjenige bei  $\tau = 8,47$  ppm, das noch in die Nachbarsignale (8,51 - 8,61) hineinragt und eine genaue Integration verhindert. I und III unterscheiden sich im übrigen lediglich durch die relativen Intensitäten der Signale  $\tau = 8,92$  ppm und 9,75 ppm (siehe Tabelle).

Zur Beleuchtung des Problems des Ligandenaustausches wurde eine äquimolare Mischung der Lösungen von I und III aufgenommen. Die erhaltenen Spektren stimmten mit denen von II überein, das heißt: aus den verwickelten Spektren von I und III ist das einfachere von II geworden, was dafür spricht, das die beiden unsymmetrischen Verbindungen I und III zu II compropportionieren.

Der Versuch einer Deutung der verwickelten Spektren von I und III scheitert am Fehlen von geeignetem Vergleichsmaterial. Es stehen uns hier lediglich Spektren von - nicht ionischen-t-butoxy-aluminiumdialkylen R<sub>2</sub>AlOBu<sup>(8)</sup> zur Verfügung, die beim jetzigen Stand unseres Wissens nur unter Vorbehalt mit den für die hier vorgelegten Substanzen in Erwägung gezogenen ionischen Strukturen zu vergleichen sind. In dieser Reihe liegt für die Glieder mit R = CH<sub>3</sub>...C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> das Signal der t-Butoxy-Gruppe bei  $\tau = 8,81$ ...8,68 ppm und zeigt bei Verlängerung der Alkylkette R eine systematische Verschiebung nach niedrigerem Feld. Die Alkoxygruppe steht hier in "Brückenstellung"<sup>(8)</sup>:



(Die Signale der Alkylgruppen erscheinen an den für Außen- Alkylgruppen in Al-Alkylen üblichen

Positionen).

Andererseits zeigt das Aluminium-t-butylat  $(Al(OBu)_3)_2$  Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 bei  $\gamma = 8,49$  ppm (Brücken) und  $\gamma = 8,61$  ppm (Außen).

Demnach schlagen wir mit den obigen Einschränkungen - folgende Deutung vor:

Die bei I und III auftretenden scharfen Signale bei  $\gamma = 8,49$  ppm und  $\gamma = 8,61$  ppm sind einer Beimischung von Aluminium-t-butylat, das Signal bei  $\gamma = 8,92$  ppm den an Al gebundenen OBU-Gruppen in den beiden unsymmetrischen Molekülen  $LiH_3AlOBu$  und  $LiH_3Al(OBu)_3$  zuzuschreiben, wogegen das symmetrische Molekül dieses Signal bei  $\gamma = 8,62$  ppm zeigt. Keine einleuchtende Erklärung können wir vorerst für das verbreiterte Signal bei  $\gamma = 8,47$  ppm (Cyclopentan ?) sowie für das Signal bei  $\gamma = 9,75$  ppm geben, das übrigens in die Gegend von an Al gebundenen Alkylgruppen fällt.

Dr. M.Hilal dankt der Max-Planck Gesellschaft für das Stipendium, welches ihm die Ausführung der Arbeit ermöglicht hat. Er ist Prof. Dr. W.Gra mann, Dr. H.Hörmann (Max-Planck-Institut für Eiwei- und Lederforschung, München), Dr. G.Hoffmann und Dr. J.Brandt (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) dankbar für das Interesse und die Hilfe die sie ihm während der wissenschaftlichen Arbeit bewiesen haben.

#### Literaturverzeichnis

- 1) K.Ziegler, Angew. Chem., 64, 323, 330 (1952)
- 2) K.Ziegler, H.G.Gellert, H.Martin, K.Nagel und J.Schneider, Ann. Chem., Liebigs, 589, 91 (1954)
- 3) F.A.Hochstein und W.G.Brown, J. Am. chem. Soc., 70, 348 (1948)
- 4) A.Dornow, G.Winter und W.Wissering, Chem. Ber., 87, 629 (1954)
- 5) H.C.Brown und B.C.Subba Rao, J. Am. chem. Soc., 80, 5377 (1958)
- 6) H.C.Brown und R.F.M.C.Farlin, J. Am. chem. Soc., 80, 5372 (1958)
- 7) H.C.Brown und C.I.Shoaf, J. Am. chem. Soc., 86, 1079 (1964)
- 8) E.G.Hoffmann und W.Tornau, Angew. Chem., 73, 578 (1961)
- 9) M.Hilal Abdel Kader, Über Lithium Alkoxyalate, I. I.R. untersuchungen, Unveröffentlicht;