

der niedrigen Viskosität dieses überkritischen Mediums sind die Beweglichkeiten der Ionen darin außerordentlich hoch. Das Ionenprodukt wächst mit steigender Temperatur und Dichte stark an und erreicht z. B. bei 600 °C und 2000 bar sehr wahrscheinlich bereits etwa  $10^{-10}$  (mol/l)<sup>2</sup>. Hydrolyse-reaktionen werden dadurch sehr begünstigt. Die Reihenfolge der Dissoziationskonstanten verschiedener untersuchter Elektrolyte beigegebener Temperatur und Dichte ist im komprimierten Dampf etwa dieselbe wie im flüssigen Wasser.

Von besonderem Interesse wäre die Untersuchung gelöster mehrwertiger Elektrolyte im verdichteten Dampf. Auch elektrolytische Zerlegungen lassen sich im überkriti-

schen Bereich durchführen. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven wird durch die hohe Temperatur und die hohe Beweglichkeit der Ionen und neutralen Produkte erheblich beeinflusst.

Wasser ist zunächst das geeignetste Lösungsmittel zum Studium elektrolytischer Eigenschaften überkritischer Phasen. Ein Grund dafür ist, daß die thermischen Zustandsdaten bekannt sind. Es wäre sicherlich lohnend, nach ähnlichem Verhalten auch bei anderen polaren Stoffen, wie Ammoniak und Fluorwasserstoff, zu suchen, deren überkritischer Bereich z.T. leichter erreichbar ist und deren Dichten bei hohen Temperaturen bereits bekannt sind.

Eingegangen am 4. April 1961 [A 138]

# Alanat-Synthese aus den Elementen und ihre Bedeutung

Von Dr. H. CLASEN<sup>1)</sup>

Metallgesellschaft A.G., Frankfurt a. M.

Alanate<sup>2)</sup> (Metallaluminiumhydride) lassen sich aus den Elementen ein- oder zweistufig leicht und in guter Ausbeute synthetisieren<sup>3)</sup>. Vorzugsweise wird Natriumalanat zweistufig hergestellt, indem man aus Natrium und Wasserstoff Natriumhydrid erzeugt und dieses mit Aluminium und Wasserstoff in Tetrahydrofuran weiter umsetzt. Aus dieser Lösung läßt sich reines NaAlH<sub>4</sub> mittels Diäthyläther fällen und solvolfrei gewinnen. Die Eigenschaften des Natriumalanats werden beschrieben und einige Anwendungsmöglichkeiten in der organischen und anorganischen chemischen Technik angegeben. Das weniger polare Lithiumalanat kann als Lösung analog, aber noch wirtschaftlicher und frei von Lösungsmitteln aus Natriumalanat und Lithiumchlorid durch Vermahlen in Äther hergestellt werden. Ferner wird u. a. über die rationelle Herstellung anderer Alanate, des Aluminiumhydrids und des Silans sowie über deren Verwendungsmöglichkeiten berichtet.

## 1. Einleitung

Lithiumalanat, LiAlH<sub>4</sub>, wurde 1946 von Schlesinger und Finholt<sup>4,5)</sup> entdeckt, die es nach Gl.(1) herstellten. Die Reaktion verläuft, wenn man eine durch luftfreies Vermahlen



von Lithiumhydrid in Äther hergestellte feinteilige, aktive Dispersion vorlegt<sup>6a)</sup>, etwas Lithiumalanat zusetzt und die Lösung der äquivalenten Menge von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Äther zulaufen läßt, ohne Reaktionshemmungen<sup>7)</sup>. Dies ist bis heute das einzige brauchbare Herstellungsverfahren geblieben. Es wird industriell ausgeübt.

Lithiumalanat hat als Reduktionsmittel besonders in der organisch-chemischen Laborpraxis sehr große Verbreitung gefunden<sup>8,9)</sup>. Die Ätherlösung reduziert schon in der Kälte oder beim Sieden einfach, schnell und meist mit guten Ausbeuten eine Vielzahl polarer funktioneller Gruppen<sup>8a)</sup>. Die Kostspieligkeit des Lithiumhydrids jedoch, das

überdies nach Gl. (1) nur zu einem Viertel in das Alanat eingeht, führte bei Produktionsmengen zwangsläufig zu der Ausarbeitung von anderen, wenn auch umständlicheren, so doch wirtschaftlicheren Verfahrenswegen. Hier ist nun dadurch eine Wandlung eingetreten, daß unsere Bemühungen, einen günstigeren Weg zur Herstellung der Alanate aufzufinden, Erfolg hatten.

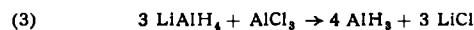
## 2. Herstellung der Alanate

### a) Bisherige Verfahren

Alle brauchbaren Verfahren zur Darstellung der Alanate basierten bisher auf Lithiumalanat, d. h. letzten Endes auf Gl. (1). Man ging entweder von doppelten Umsetzungen von Lithiumalanat mit Metallsalzen aus (z. B. Gl. 2) oder



von aluminiumwasserstoff-haltigen Lösungen, die nach Gl. (3) dargestellt wurden<sup>5)</sup> und die Eigenschaft haben,



Metallhydride anzulagern<sup>11)</sup>, z. B.



Versuche zur Herstellung des Natriumalanats und anderer Alanate analog Gl. (1) verliefen unbefriedigend<sup>12,14)</sup>. Die Reaktion nach Gl. (1) mit LiH war ein glücklicher Griff. Alle vier Reaktionspartner sind in Äther löslich, davon LiH zwar nur äußerst schwach, aber als einziges der einfachen salzartigen Hydride; LiCl löst sich in AlCl<sub>3</sub>-haltigem Äther oder in LiAlH<sub>4</sub>-haltigem

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung über Hydride. 1. Mitteilung: H. Clasen, *Angew. Chem.* 70, 179 [1958].

<sup>2)</sup> Nomenklatur nach E. Wiberg, „Hydride“, in Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 8, Urban & Schwarzenberg, München 1957.

<sup>3)</sup> H. Clasen, DBP.-Anm. M 44277 IVa/12I [10. 2. 1960] (Metallgesellschaft A.G.).

<sup>4)</sup> (a) A. E. Finholt, R. Nystrom, W. G. Brown u. H. I. Schlesinger, *Abstracts of Papers*, 110th Meeting Amer. chem. Soc., 10. Sept. 1946, Seite 27 P. (b) H. I. Schlesinger u. A. E. Finholt, *AP* 2567972, [19. 12. 1946].

<sup>5)</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond jr. u. H. I. Schlesinger, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1199 [1947].

<sup>6)</sup> K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 589, 91 [1954]; (a) S. 109 bis 112.

<sup>7)</sup> Bei der von E. Wiberg u. H. Schmidt, *Z. Naturforsch.* 7b, 59 [1952], vorgeschlagenen Verwendung von AlBr<sub>3</sub> ist das Produkt durch das ätherlösliche LiBr verunreinigt.

<sup>8)</sup> N. G. Gaylord: *Reduction with Complex Metal Hydrides*, Interscience Publishers, New York 1956. Die Literatur ist bis Januar 1953 berücksichtigt. (a) Tabelle S. 96 und 97.

<sup>9)</sup> V. M. Mićović u. M. Lj. Mihailović: *Lithium Aluminum Hydride in Organic Chemistry*, Serbian Academy of Science, Monographs Vol. 237, HAUČNA RNJIGA, Izdavačko Preduzeće, Beograd 1955. Die Literatur ist bis Oktober 1954 berücksichtigt. (a) S. 19.

<sup>10)</sup> E. Wiberg u. R. Bauer, *Z. Naturforsch.* 5b, 397 [1950]; 7b, 131 [1952].

<sup>11)</sup> H. I. Schlesinger, siehe J. E. Johnson, R. H. Blizzard u. H. W. Carhart, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 3664 [1948].

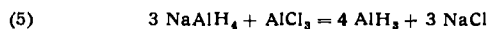
<sup>12)</sup> A. E. Finholt, G. D. Barbaras, G. K. Barbaras, G. Urry, T. Wartik u. H. I. Schlesinger, *J. inorg. nucl. Chem.* 7, 317 [1955].

<sup>13)</sup> R. Hartwimmer, Dissertation, Universität München 1956.

<sup>14)</sup> Siehe dagegen A. A. Hinkley u. F. P. Del Giudice, *DAS* 1070149 [4. 1. 1958] (Metal Hydrides, Inc.).

Äther (s. u.). Außerdem ist die Reaktionsaffinität bei einer exothermen Wärmetönung von  $-64,54$  kcal/Mol, wie sie sich aus den Handbuch-Zahlenwerten<sup>16)</sup> der Bildungsenthalpien von  $\text{LiH}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{LiCl}$  sowie von  $\text{LiAlH}_4$ <sup>16)</sup> errechnet, sicherlich bedeutend. Wahrscheinlich ist die Reaktionsaffinität im Falle des Natriumalanats noch größer, weil die Bildungsenthalpien von  $\text{NaCl}$  und  $\text{LiCl}$  gleich sind<sup>16)</sup> und die Differenz der freien Bildungsenthalpien von  $\text{NaAlH}_4$  und  $\text{NaH}$  größer ist als die entsprechende Differenz bei  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{LiH}$  (s. u.). Offenbar hemmen nur die Unlöslichkeit des  $\text{NaH}$  und des  $\text{NaCl}$  die Reaktion.

Hat man gemäß Gl. (4) einmal eine Startmenge Natriumalanat gewonnen, so kann man prinzipiell analog Gl. (3), nämlich nach

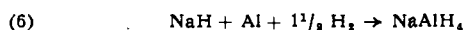


aus 3 Mol Natriumalanat jeweils 4 Mol  $\text{AlH}_3$  und damit nach Gl. (4) Natriumalanat gewinnen, so daß man je Zyklus einen Überschuß von 1 Mol Natriumalanat entnehmen könnte<sup>12,17)</sup>. Der Vermehrungsfaktor  $\frac{4}{3}$  wird in der Praxis aber durch Nebenreaktionen, unvollständigen Ablauf der Reaktionen und unvermeidliche Substanzverluste empfindlich herabgesetzt, z. B. schon bei 87-proz. Ausbeute der beiden Teilreaktionen auf  $0,87^2 \cdot \frac{4}{3} = 1$ , womit nur Ausgangssubstanz verbraucht, aber kein  $\text{NaAlH}_4$  erzeugt würde.

Im Gegensatz zu den unsubstituierten Alanaten, die bislang praktisch nur nach Gl. (1) zugänglich waren, kennt man für die Boranate zahlreiche Bildungsweisen<sup>18)</sup>. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Alanate die kräftigsten Reduktionsmittel sind, deren Wasserstoff viel lockerer gebunden ist und deren Zersetzungstemperaturen viel niedriger liegen, so daß alle Reaktionsmöglichkeiten wegfallen, die in konventioneller Weise von anderen Reduktionsmitteln ausgehen bzw. eine hohe thermische Aktivierung erfordern. Die Boranate wurden sieben Jahre früher als die Alanate<sup>19)</sup>, das wohl kaum noch zu übertreffende Herstellungsverfahren<sup>16)</sup> drei Jahre früher aufgefunden.

## b) Synthese des Natriumalanats

Wir legten uns die Frage vor, ob eine Alanat-Synthese gemäß Gl. (6) möglich ist. Wie beim Vergleich mit Gl. (1)



bzw. (4) und (5) ersichtlich, könnten durch eine derartige Reaktion  $\frac{3}{4}$  der bisher stöchiometrisch erforderlichen Hydridmenge eingespart werden. Außerdem wäre das wasserfreie Aluminiumchlorid durch das billigere Aluminium ersetzt. In der Gleichung treten ferner keine anderen Produkte auf.

Nun war von *Finholt* und *Mitarbb.*<sup>12)</sup> berichtet worden, daß Natriumalanat schon ab etwa  $180^\circ\text{C}$  langsam unter Wasserstoffabgabe und bei weiterer Temperaturerhöhung in Umkehrung der Gl. (6) zerrfällt. Deshalb war eine niedrige Reaktionstemperatur anzustreben, d.h. eine möglichst weitgehende nicht-thermische Aktivierung.

Natriumalanat zu synthetisieren erschien aussichtsreicher als Lithiumalanat, da dieses bei einer noch niedrigeren Temperatur, und zwar deutlich ab  $125^\circ\text{C}$ , zerfällt<sup>2,5,20)</sup>, ja sogar metastabil ist<sup>21)</sup>.

Es lag nahe, nach einem Reaktionsmedium zu suchen, welches das Alanat löst, so daß der Ablauf der Reaktion nicht frühzeitig durch die Bildung von Alanatschichten auf den festen Partikeln der Ausgangsstoffe blockiert wird. Der umgekehrte Weg, alle Ausgangsstoffe zu lösen, ist nicht gangbar, weil es in diesem Temperaturbereich zwar notfalls „Lösungsmittel“ für Natriumhydrid (s. u., durch

Komplexbildung), nicht aber für Aluminium gibt. Als Lösungsmittel für Natriumalanat waren Tetrahydrofuran und die Diäther der Polyäthylenglykole bekannt<sup>12)</sup>.

Eine möglichst weitgehende Aktivierung des Natriumhydrids und besonders des Aluminiums erschien notwendig. Hierbei konnte auf eine analoge Arbeitsweise von *Ziegler* und *Mitarbb.*<sup>6,22)</sup>, nämlich die Aktivierung durch Mahlung unter Luftausschluß und in flüssigem Medium, zurückgegriffen werden.

Um eine ausreichende gasförmige und flüssige Phase auch bei höheren Temperaturen und der Annäherung an die kritische Temperatur sicherzustellen, muß der Füllungsgrad des Druckgefäßes entsprechend den Zusammenhängen zwischen Meniskusstand, Füllungsgrad und reduzierter Temperatur  $T/T_{\text{kr}}$ <sup>23)</sup> eingerichtet werden. Die kritische Temperatur von Tetrahydrofuran beträgt  $268^\circ\text{C}$ <sup>24)</sup>.

Wasserstoff konnte zur möglichst intensiven Berührung der Phasen, und um eine möglichst hohe Konzentration im flüssigen Medium zu erzielen, unter Druck und Schütteln angewendet werden. Die Temperatur wurde zunächst auf  $150^\circ\text{C}$  festgelegt, um mit Sicherheit unter dem Zersetzungs-bereich zu liegen.

Nach diesen Vorüberlegungen wurde der erste Versuch wie folgt ausgeführt.

Tetrahydrofuran (BASF) wurde zur Vorentwässerung und Entfernung von Peroxyden<sup>25)</sup> mit festem KOH versetzt und nach einigem Schütteln und Stehen abdestilliert. Die Hauptfraktion wurde mit etwas Lithiumalanat unter Rückfluß gekocht. Gelöstes Alanat ist ein vorzügliches Mittel zur restlosen Entwässerung und zur Vermeidung der Neubildung von Peroxyden durch Luftwirkung. 200 ml des erneut abdestillierten Tetrahydrofurans wurden dann mit 24 g Natriumhydrid (Lechemie, 85 %  $\text{NaH}$ -Gehalt) und 27 g handelsüblichem Hüttenaluminium in Gießform (Merck) in einem eisernen, mit Stahlkugeln von 12 mm Durchmesser zu 80 % gefüllten Mahltopf\*) gegeben, dieser unter Verwendung von Bleidichtungen zugeschraubt und auf dem exzentrisch rotierenden Schwinggestell 12 h lang gemahlen.

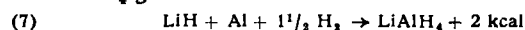
30 ml der beim Eindunsten an der Luft selbstentzündlichen Mahldispersion wurden in ein 50 ml fassendes, sehr starkwandiges Druckgefäß aus nichtrostendem, warmfestem CrNiMo-Stahl gefüllt, der Verschlussstempel mit Ablassrohr, Ventil und Manometer aufgeschraubt, mehrmals Wasserstoff aufgepreßt und wieder entspannt,  $150 \text{ kp/cm}^2$  Wasserstoff aufgedrückt und langsam bis knapp  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Während des gleichzeitigen Schüttelns trat schon unterhalb  $125^\circ\text{C}$  eine starke Druckabnahme ein. Nach 3 h wurde die elektrische Heizung und die Schüttelmaschine abgeschaltet.

Nachdem das Reaktionsgefäß erkaltet war, wurde die Reaktionslösung unter Stickstoff durch eine Glasfritte filtriert, wobei sie klar durchlief, jedoch bald in der Stickstoff-Spülgasatmosphäre des Manipulierkastens infolge geringfügiger Verdunstung des Tetrahydrofurans eine weiße Substanz ausschied. 0,905 g des Filtrats ergaben nach der Zersetzung mit Wasser in der Gasburette (vgl. Abb. 3) 299 ml Wasserstoff bei 757 Torr und  $17^\circ\text{C}$ . Dies entspricht einem Gehalt von 18,3 Gewichts-%  $\text{NaAlH}_4$ . Die Analyse des hydrolysierten Filtrats auf Na und Al ergab 17,4 Gew.-%  $\text{NaAlH}_4$ .

Die Vermutung, daß damit die Sättigungslöslichkeit erreicht und die sich aus dem Filtrat abscheidende feste Substanz ein Solvat des Natriumalanats mit Tetrahydrofuran ist, bestätigte sich in weiteren Versuchen.

## c) Synthese des Lithiumalanats

Die Bildungsenthalpie des  $\text{LiAlH}_4$  beträgt  $-24 \text{ kcal/Mol}$ <sup>16)</sup> die von  $\text{LiH}$   $-22 \text{ kcal/Mol}$ <sup>15)</sup>. Demnach wäre die Synthese des  $\text{LiAlH}_4$  gemäß



nur mit 2 kcal/Mol exotherm, sofern die Solvatationsenergie zu vernachlässigen ist.

<sup>16)</sup> K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl u. K. Zosel, Liebig's Ann. Chem. 629, 1 [1960].

<sup>23)</sup> Vgl. z. B. H. Clasen, Chemie-Ing.-Techn. 28, 45 [1956], und zwar S. 48, Abb. 4.

<sup>24)</sup> K. A. Kobe, A. E. Ravicz u. S. P. Vohra, J. chem. Engng. Data 1, 50 [1956], und zwar Tabelle 2.

<sup>25)</sup> Merkblatt über Tetrahydrofuran der BASF, Okt. 1959.

<sup>16)</sup> Vgl. z. B. C. D. Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland 1960. Leider fehlt in der Literatur der Zahlenwert für die freie Bildungsenthalpie des  $\text{LiCl}$ .

<sup>17)</sup> W. D. Davis, L. S. Mason u. G. Stegeman, J. Amer. chem. Soc. 71, 2775 [1949].

<sup>18)</sup> Vgl. das analoge Verfahren von V. Stein u. R. Joppen, DBP. 947 702 [15. 7. 1954] (Metallgesellschaft A.G.).

<sup>19)</sup> F. Schubert u. K. Lang, Angew. Chem. 72, 994 [1960].

<sup>20)</sup> H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 61, 536 [1939]; H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, ebenda 62, 3429 [1940].

<sup>21)</sup> W. E. Garner u. E. W. Haycock, Proc. Roy. Soc. [London] A 211, 335 [1952].

<sup>22)</sup> E. Wiberg, R. Bauer, M. Schmidt u. R. Usón, Z. Naturforsch. 6b 393 [1951].

Aus den von Wiberg und Mitarbb.<sup>26)</sup> angegebenen ungefähren Werten für die Dampfdrucke über den Ätheraten und den Tetrahydrofuranaten des Lithiumalanats bei verschiedenen Temperaturen lassen sich keine brauchbaren Zahlenwerte für die Solvationsenthalpien errechnen. Für den vorliegenden Zweck muß deshalb die Feststellung genügen, daß die Solvationsenergie im Falle des Äthers jedenfalls nicht ausreicht, um die freie Enthalpie der Reaktion Gl. (7) negativ zu machen, denn die ätherische Lösung ist metastabil.

In Übereinstimmung hiermit verliefen unsere Versuche, Lithiumalanat in Diäthyläther zu synthetisieren, erfolglos.

Die Tetrahydrofuranate sind bedeutend stabiler als die Ätherate. Tetrahydrofuran löst im Gegensatz zu Äther auch festes Aluminiumhydrid<sup>27)</sup>. Es lag daher nahe, die Synthese in Tetrahydrofuran zu versuchen.

Tatsächlich gelingt die Synthese des Lithiumalanats nach Gl. (7) in Tetrahydrofuran außerordentlich leicht. Sie springt schon bei wenig erhöhter Temperatur (35 °C) und unter geringem Wasserstoffdruck (30 kp/cm<sup>2</sup>) an. Daraus ist zu schließen, daß das Lithiumalanat in Tetrahydrofuran im Gegensatz zur Lösung in Äther stabil ist.

Durch folgenden Versuch konnten wir die stabilisierende Wirkung des Tetrahydrofurans demonstrieren: Beim Zutropfen einer Lösung von Lithiumalanat in Diäthyläther zu einer durch Mahlung von Aluminium in Diäthyläther erzeugten Dispersion entsteht unter heftigem Aufbrausen Wasserstoff. Bei dem entsprechenden Versuch in Tetrahydrofuran an Stelle von Äther bleibt jede Reaktion aus.

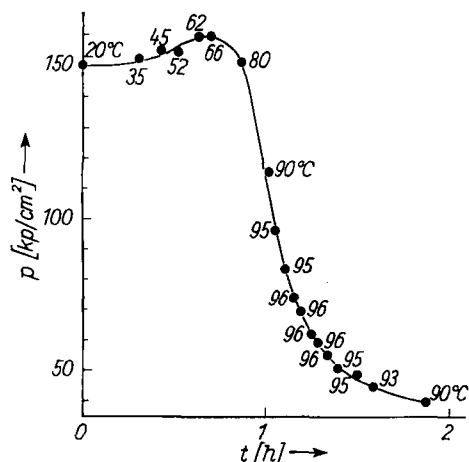
Ebenso wie bei der Synthese des Natriumalanats kann statt Tetrahydrofuran auch ein anderes, gegenüber den Reaktionsteilnehmern beständiges Lösungsmittel als Reaktionsmedium verwendet werden; im Falle des Lithiumalanats und anderer instabiler Alanate muß aber die Summe von freier Solvationsenergie und freier Bildungsenergie negativ sein.

So sind insbesondere die als Lösungsmittel für Lithiumalanat bekannten Diäther der Polyäthylenglykole verwendbar. Mischungen geeigneter und ungeeigneter Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran und Äther ergeben mit zunehmendem Äthergehalt schlechtere Ausbeuten.

#### d) Gemischte Synthese

Wendet man je 1 Mol Natrium- und Lithiumhydrid und zwischen 1 und 2 Mol Aluminium an, so wird das Natriumhydrid vollständig unter Bildung von Natriumalanat verbraucht, während nur der restliche Teil des Aluminiums mit einem Teil des Lithiumhydrids Lithiumalanat bildet. Es wurde nicht geprüft, ob sich primär zunächst eine größere Menge Lithiumalanat bildet, die sich dann zu Natriumalanat umsetzt.

In Abb. 1 ist die Abnahme des Wasserstoffdrucks in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. In ein mit magnetischem Hubrührer ausgestattetes Druckgefäß von 250 ml heizbarem und etwa 100 ml totem Raum (für Anschlüsse, Manometer und Magnetprührer-Buchse) wurden 0,50 Mol NaH, 0,50 Mol LiH und 0,80 mol Al



[A 116.1]

Abb. 1. Druckabnahme bei der Alanat-Synthese

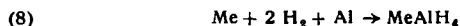
<sup>26)</sup> E. Wiberg, H. Nöth u. R. Usón, Z. Naturforsch. 11b, 487 [1956].

<sup>27)</sup> E. Wiberg u. W. Gösele, ebenda 11b, 485 [1956].

(als Silumin®) in 200 ml Tetrahydrofuran eingesetzt. Die geklärte Reaktionslösung enthielt 12,8 Gew.-% oder 2,1 Mol/l NaAlH<sub>4</sub> und 3,7 Gew.-% oder 0,9 Mol/l LiAlH<sub>4</sub>, zusammen also 3,0 Mol Alanat/l, was 75 % Ausbeute bezüglich Aluminium und etwa der Sättigungskonzentration des Alanatgemischs entspricht. Das 85-proz. NaH war quantitativ umgesetzt.

#### e) Einstufige Alanat-Synthese

Es ist zu erwarten, daß sich Alanate aus den Elementen in den Fällen einstufig, d. h. ohne vorherige Herstellung der Metallhydride, nach Gl. (8) synthetisieren lassen, wenn das



Metall schon unter den Reaktionsbedingungen der Alanatsynthese ein Hydrid bildet. Sehr fein verteiltes Calcium läßt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrieren<sup>28)</sup>. Aber auch Natrium und andere Metalle, die erst oberhalb der Zersetzungstemperaturen der Alanate genügend schnell Wasserstoff aufnehmen, setzen sich bei der einstufigen Alanatsynthese recht schnell um. Es ist offenbar so, daß die Umsetzung der Natrium-Partikelchen zu Natriumhydrid dadurch beschleunigt wird, daß letzteres schnell mit dem Aluminiumhydrid weiter reagiert, der Wasserstoff also keine Natriumhydridschicht zu durchdringen braucht.

#### f) Synthese weiterer Alanate

Je aktiver die Dispersionen der Ausgangsstoffe gemacht werden können, bei um so niedrigerer Temperatur ist die Synthese möglich. Hieraus und aus der thermischen Stabilität ergeben sich die Synthesemöglichkeiten. Calciumalanat, dessen thermische Beständigkeit die des Natriumalanats etwas übertrifft, ließ sich nicht nur aus aktivem Metall, sondern auch aus handelsüblichem Hydrid ohne weiteres herstellen.

Am Beispiel des Kaliumalanats konnten wir zeigen, daß bisher noch nicht bekannte Alanate nach der vorliegenden Synthesemethode gebildet werden können.

Zu diesem Zwecke wurde im Hubrührer-Autoklaven aus Kalium bei 250 °C und 20 kp/cm<sup>2</sup> Wasserstoff-Druck in Paraffinöl DAB 6 Kaliumhydrid als äußerst feintellige Dispersion hergestellt. Das Öl wurde durch Tetrahydrofuran verdrängt. Die Synthese lieferte bei 110 °C und 150 kp/cm<sup>2</sup> H<sub>2</sub> in 1/2 h eine nach Ausweis der K- und H-Analyse gesättigte, 0,03 m KAlH<sub>4</sub>-Lösung.

#### g) Aktivierungsmethoden

Außer der Vermahlung der Ausgangsstoffe unter Luftausschluß zu größter Kornfeinheit kommen noch andere Methoden zur Herstellung genügend aktiver Dispersionen der Hydride bzw. der hydridbildenden Metalle und des Aluminiums in Betracht.

Aktives Natriumhydrid läßt sich gefahrloser als durch trockene Reaktion zwischen Natrium und Wasserstoff durch Dispergieren des geschmolzenen Metalls in Paraffinöl und Reaktion mit Wasserstoff bei mäßigem Druck und etwa 250 °C<sup>29)</sup> herstellen. Das Öl wird anschließend zweckmäßigerweise durch Tetrahydrofuran verdrängt.

Die Aktivierung des Aluminiums, die in einer Freilegung des normalerweise von einer Oxydschicht bedeckten, an sich aktiven Metalls und möglicher Vergrößerung der aktiven Oberfläche besteht, kann auch durch Verdüsen<sup>29)</sup> des schmelzflüssigen Metalls in ein inertes, abschreckendes Medium erfolgen. Schließlich kann man das Aluminium mit Alkylhalogeniden ätzen<sup>29)</sup>. Die Vermahlung des Aluminiums ist gemeinsam mit den Hydriden oder deren Metallen möglich. Die Metallhydride sind häufig spröder als das Aluminium und erleichtern die Mahlarbeit. Dasselbe gelingt mit versprödet wirkenden Legierungszusätzen wie Silicium. Umgekehrt gibt es Legierungspartner, z. B. Blei, die die Aktivität herabsetzen<sup>29)</sup>.

<sup>28)</sup> A. M. Muckenfuss, AP. 1958012 [28. 7. 1931] (DuPont).

<sup>29)</sup> K. Ziegler, Vortr. GDCh-Hauptversammlung Stuttgart 1960.

Die Dispersionen neigen beim Eindunsten an der Luft um so eher zur Selbstentzündung, je feinteiliger und brauchbarer sie sind. Um die erzielte Aktivität des Aluminiums und der anderen Komponente nicht abzuschwächen, sollte der Wasserstoff möglichst frei von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf und anderen Verunreinigungen sein, die mit den aktiven Metallen leicht reagieren.

### **h) Alanat-Fällung**

Da die Alanatsynthese zunächst nur eine Lösung des Alanats ergibt, häufig aber ein festes Alanat in großer Reinheit verlangt wird, muß die Lösung weiter verarbeitet werden.

Lithiumalanat kann aus der Lösung in Diäthyläther durch Eindunsten unter Pumpen bei wenig erhöhter Temperatur leicht ätherfrei erhalten werden<sup>8)</sup>. Bei Lösungen in Tetrahydrofuran, Dioxan und den Diäthern der Polyglykole gelingt dies jedoch nicht, da man in den Zersetzungsbereich des Alanats kommt.

Auch die Gewinnung eines solvutfreien Natriumalanats aus den Lösungen stößt auf Schwierigkeiten. Am weitesten kommt man beim Eindunsten der Lösung in Tetrahydrofuran. Betrieblich ist es kaum möglich, die aus der Synthese kommende Lösung vollständig zu klären. Hierdurch kann das gewonnene Alanat pyrophor werden. Diese Eigenschaft wird — wie sich gleich herausstellt — auch durch ein pyrophores Nebenprodukt verursacht, das zunächst löslich ist. Immerhin kann man beim Eindunsten  $\text{NaAlH}_4$ -Gehalte von 86 Gew.-% und mehr erreichen. Demnach wird Tetrahydrofuran von  $\text{NaAlH}_4$  nicht wesentlich stärker gebunden als Äther von  $\text{LiAlH}_4$ .

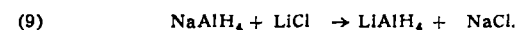
Wir fanden, daß ein weißes, reines, am Licht nicht vergauendes und an der Luft nur relativ langsam im Verlaufe von Tagen seinen Hydridwasserstoff verlierendes Natriumalanat, das ein rieselfähiges Kristallpulver darstellt, sehr einfach gewonnen werden kann, wenn man zu der Tetrahydrofuran-Lösung Diäthyläther zugibt. Das Natriumalanat fällt beispielsweise aus einer Lösung mit 15 Gew.-%  $\text{NaAlH}_4$  bei Zugabe des vierfachen Volumens Äther bei Raumtemperatur zu etwa 90% aus. Das Kristallpulver sedimentiert sofort. In der überstehenden Lösung verbleiben die feinsten Aluminium- und Hydridteilchen in der Schwebel. Außerdem fällt ein sehr voluminöses, weißes Nebenprodukt an, das ebenfalls mit der Lösung dekantiert wird. Das Kristallpulver wird zweimal mit viel Äther gewaschen, dann durch Abpumpen des Äthers bei schwach erhöhter Temperatur  $\text{NaAlH}_4$  in über 98% Reinheit gewonnen<sup>30)</sup>.

Das beim Eindunsten der dekantierten Lösung erhaltene Nebenprodukt enthält neben z. B. 19,9 Gew.-% Na und 22,6 Gew.-% Al noch 8,8 Gew.-% C und ist an der Luft sofort selbstzündlich. Steigert man bei der Synthese die Temperatur auf über 200 °C, so wird die Menge des Nebenproduktes größer, und der C-Gehalt nimmt zu. Es wurde z. B. gefunden: 23,5 Gew.-% Na, 27,5 Gew.-% Al, 11,4 Gew.-% C und nur 0,01 Gew.-% Hydridwasserstoff. Das Nebenprodukt entsteht offenbar durch Nebenreaktion mit dem Tetrahydrofuran. Bei unzureichendem Rühren kann die Nebenreaktion ausarten und explosionsartig zur vollständigen Ätherspaltung führen.

### i) Alanat-Austausch

Die Fällung des Lithiumalanats aus der Syntheselösung in Tetrahydrofuran erwies sich als nicht gangbar. Zur Herstellung des solvutfreien Lithiumalanats mußte ein anderer Weg gesucht werden.

Wir gehen von Natriumalanat aus, das durch Fällung gewonnen wurde<sup>31)</sup>. Es wird mit wasserfreiem Lithiumchlorid unter Diäthyläther vermahlen. Dabei wird nach Gl. (9) die Alanatgruppe ausgetauscht.



<sup>30)</sup> R. Joppen, DBP.-Anm. M 45643 IVa/12i [15. 6. 1960] (Metallgesellschaft A.G.).

<sup>31)</sup> H. Clasen u. R. Joppen, DBP.-Anm. M 46885 IVa/12g [19. 10. 1960] (Metallgesellschaft A.G.).

Von den vier Reaktionspartnern sind  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiCl}$  und  $\text{NaCl}$  in Äther unlöslich,  $\text{LiAlH}_4$  sehr gut löslich. Werden pulverförmiges Natriumalanat und Lithiumchlorid stundenlang in Äther unter Rückfluß gekocht, so tritt kein Austausch ein. Erst bei einer Mahlung geht die Reaktion vor sich, und dann ganz erstaunlich schnell. Bei Verwendung der nachfolgend beschriebenen Mühle, gleichzeitigem Rückflußsieden und beispielsweise einem Molverhältnis  $\text{LiCl}/\text{NaAlH}_4 = 2,5$  und einer Konzentration von  $150 \text{ g NaAlH}_4/\text{l Äther}$  war der Umsatz nach 1 h vollständig.

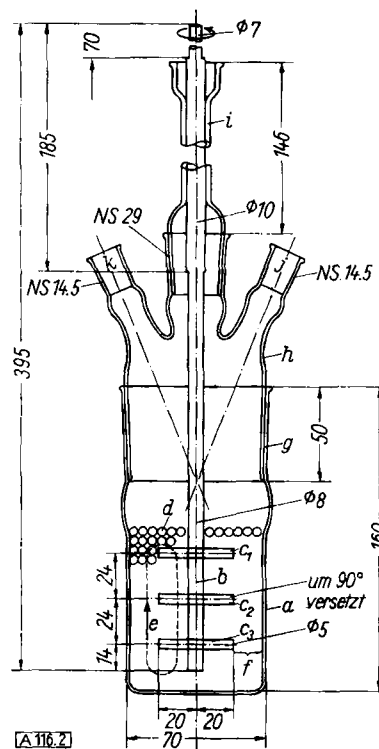


Abb. 2. Gerät aus Glas zum Mahlen unter Luftabschluß. Maße in mm

Die Lösung wird in der üblichen Weise abgetrennt und eingedunstet. Das Produkt weist wie das nach Gl. (1) hergestellte einen Gehalt von etwa 97 Gew.-%  $\text{LiAlH}_4$  auf und enthält 1,0 bis 1,5% Cl, da Lithiumchlorid in ätherischer Lithiumalanat-Lösung etwas löslich ist.

In Abb. 2 ist die nach dem Prinzip der Attritormühle<sup>32)</sup> arbeitende Mühle, wie sie sich bei uns bewährt hat, dargestellt. Im zylindrischen Topf a rotiert senkrecht und axial eine Welle b aus Edelstahl, an der 3 Querarme  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  angebracht sind.  $c_2$  ist gegenüber  $c_1$  und  $c_3$  um  $90^\circ$  versetzt angeordnet. Der Topf ist bis über  $c_1$  hinaus mit Glaskugeln d von 4 bis 4,5 mm Durchmesser angefüllt. Die Zwischenräume der Kugelschüttung enthalten das flüssige Medium und das Mahlgut.

Die Mahlwirkung beruht darauf, daß die Querarme die Kugeln örtlich auseinanderstoßen; diese fallen nach Passieren des Armes unter schlagender und schleifender, also mahnlender Bewegung wieder zusammen. Der den Kugeln vermittelte Impuls ist proportional zum Abstand von der Achse, so daß die mittlere Dichte der Kugelpackung an der Achse größer als am Ende des Arms ist. Dieser Dichteunterschied verursacht eine Konvektionsströmung  $e$ , die mischend wirkt und einer Sedimentation entgegenwirkt.

Ein stoßfreies Arbeiten ist gewährleistet, wenn der Abstand  $f$  zwischen der Innenfläche des Glastopfes und dem Ende des Armes reichlich 2 Kugeldurchmesser beträgt. Dann ist übrigens die an der Wand anliegende Kugelschicht nur in langsamer Bewegung, und das Glasgefäß wird nicht abgenutzt. Wichtig ist ferner das feste Einspannen des Topfes und des Antriebsmotors, der mit der Welle mittels Gummischlauch elastisch gekuppelt ist. Ein 50 Watt bei einer Drehzahl von etwa 200 bis 400 U/min leistender Motor ergibt einen ausreichenden Antrieb. Bei richtiger Dimensionierung ist ein Bruch des Glastopfes nicht zu befürchten.

Der Topfrand ist als Schiffs *g* ausgebildet, der einen Schliffaufsatz *h* trägt. In *h* ist axial eine KPG-Hülse<sup>3a</sup>) eingesetzt, die als Lager der Rührerwelle dient und mit Paraffinöl geschmiert wird.

<sup>22)</sup> H. Pfuhl, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 60, 229 [1958].

<sup>88)</sup> Hersteller: Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz.

Auf den Schliff j wird ein aus Metall gefertigter Rückflußkühler gesteckt, der mit Kühlwasser aus der Leitung versorgt wird. Ein Glaskühler wäre zu gefährlich, weil das Wasser im Falle eines Bruches Zutritt zur Substanz hätte, was verheerende Folgen haben kann.

Der Schliffansatz k dient zur Einführung eines Tauchrohres, das bis auf den Boden des Topfes reicht, um bei stillstehendem Rührer die flüssige Substanz durch Gasdruck oder Saugen abziehen zu können. Durch einen weiteren (außerhalb der Zeichenebene liegenden) Schliffansatz, können Substanzen eingefüllt, Gase eingeleitet oder ein Thermometer eingeführt werden.

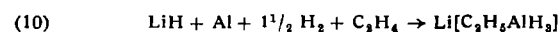
Beim Rückflußsieden wird zur Vermeidung der Einatmung von Luft Inertgas unter Verwendung eines Blasenzählers und Rücksteigegefäßes am oberen Ende des Kühlers vorbeigeleitet.

Im übrigen kann man in dem Glaskopf auch mit Stahlkugeln (Kugellagerkugeln) arbeiten, wenn das Mahlgut dies erfordert. Da eine siedende Alanatlösung unter spurenweiser Bildung von Silan Quarz angreift<sup>34</sup>), wurde auch mit einem Stahltopf gearbeitet. Der gläserne Aufsatz h erlaubt dann die Beobachtung und Beleuchtung von oben.

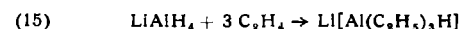
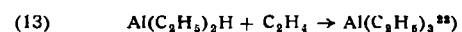
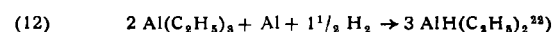
Magnesiumalanat  $Mg(AlH_4)_2$ , stellen wir analog zu Gl. (9) durch einen solchen „Alanat-Austausch“ dar, indem wir  $NaAlH_4$  mit wasserfreiem  $MgCl_2$  in Äther vermahlen. Dies hat gegenüber dem Verfahren nach Gl. (2) den Vorteil, daß die Rohstoffe billiger sind und ätherlösliche Halogenide vermieden werden.

### j) Synthese von Alkylalanaten

Alkylalanate, insbesondere  $MeAlH_nR_{4-n}$  (Me = Alkalimetall), können durch die Alanatsynthese bei gleichzeitigem Angebot von Olefinen beispielsweise nach Gl. (10) oder (11) einstufig hergestellt werden<sup>35</sup>).

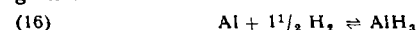


Die dreistufige Darstellung der Alkylalanate gemäß Gl. (12) bis (14), von  $NaH \cdot 2AlR_3$ <sup>36</sup>) und  $LiH \cdot 2AlR_3$ <sup>37</sup>), sowie die Olefinaddition z. B. nach Gl. (15) sind bekannt<sup>38</sup>).



### k) Mechanismus der Alanat-Synthese

Alle Beobachtungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß die Alanatsynthese mit der spurenweisen Bildung von Aluminiumhydrid aus dem aktiven Aluminium und dem in beträchtlichem Maße gelösten Wasserstoff beginnt:



Das gelöste Aluminiumhydrid gelangt an das Metallhydrid und reagiert nach Gl. (4) weiter zum Alanat. Durch die Adduktbildung wird das Gleichgewicht (16) gestört, und weiteres Aluminiumhydrid kann nachgeliefert werden. Da diese Adduktbildung unter sonst gleichen Umständen schneller als die Synthese verläuft, ist die Aluminiumhydrid-Bildung der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang.

Die Vorstellung, daß die Alanat-Synthese einer Aluminiumhydrid-Synthese gleichzusetzen ist, bei der das Aluminiumhydrid durch die Metallhydrid-Anlagerung stabilisiert wird, steht in Übereinstimmung mit der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, die unter sonst gleichen Bedingungen etwas stärker als linear mit dem Wasserstoffdruck ansteigt. Unabhängig vom Molverhältnis  $Al:MeH$  traten immer nur die Monoalanate, aber niemals  $AlH_3$ -reichere Alanate auf, die als weniger beständig beschrieben wurden<sup>38</sup>). Demnach scheint die Aluminiumhydrid- und damit Alanat-

bildung nur durch Stabilisierung im Molverhältnis  $NaH:AlH_3 = 1$  möglich zu sein. Schließlich ist verständlich, daß die Lithiumalanatsynthese bei etwas niedrigerer Temperatur anspringt als die Natriumalanatsynthese, weil das Lithiumhydrid etwas löslich ist.

### l) Vorteile der neuen Verfahren

Folgende Verfahrensvorteile sind erarbeitet worden:

1. Bei der Herstellung des Alanats werden nur noch 1 Mol Metallhydrid oder 1 Mol des hydridbildenden Metalls statt bisher 4 Mol Metallhydrid verbraucht.

2. Ein teures Metallhydrid, wie Lithiumhydrid, kann durch ein billigeres Salz ersetzt werden.

3. Als Rohstoff für Aluminium wird das teure und schwieriger zu lagernde wasserfreie Aluminiumchlorid durch das lagerfähige und preiskonstante Aluminium ersetzt.

4. Natriumalanat wird technisch erstmals zugänglich, und zwar als reines Produkt; durch unser Verfahren kann es als das billigste salzartige Hydrid überhaupt hergestellt werden (vgl. Kap. 4a).

5. Lithiumalanat kann erstmals chlorfrei (tetrahydrofuran-haltig) hergestellt werden.

6. Magnesiumalanat läßt sich aus Natriumalanat als Ersatz für das ätherlösliche Lithiumalanat gewinnen.

7. Einstufige Synthese von Alkylalanaten.

8. Erstmalsiger Nachweis von Kaliumalanat.

## 3. Eigenschaften der Alanate

### a) Lithiumalanat<sup>2,9)</sup>

Lithiumalanat kommt als weiße bis graue, schwammige, stückige oder pulverige Masse in den Handel, wie sie beim Eindunsten einer nach Gl. (1) hergestellten und geklärten Äther-Lösung und Abpumpen des Rückstands bei etwa 1 Torr und 50 °C bis zur Ätherfreiheit entsteht. Das Produkt enthält gewöhnlich etwa 97 Gew.-%  $LiAlH_4$ , 1,0 bis 1,5 Gew.-% Cl und 0,5 Gew.-% C.

Lithiumalanat läßt sich aus der konzentrierten Lösung in Diäthyläther durch wiederholtes Fällen mit Benzol als reines, weißes, nichtflüchtiges, kristallines Pulver gewinnen<sup>18)</sup>. Die Dichte wurde in Toluol bei 25 °C zu 0,917 g/ml bestimmt<sup>9)</sup>. Die spezifische Wärme<sup>9)</sup> beträgt 0,48 cal·g<sup>-1</sup>·grad<sup>-1</sup>. Als Normalbildungsenthalpie aus den Elementen bei 25 °C ist  $\Delta H_{298}^0 = -24,08$  kcal/Mol ermittelt worden<sup>16)</sup>. Zusammen mit der Bildungsenthalpie des  $LiH(\Delta H_{298}^0 = -21,61$  kcal/Mol)<sup>15)</sup> ergibt sich demnach eine sehr kleine Enthalpie für Gl. (7) bei Normaldruck ( $\Delta H_{298}^0 = -2,5$  kcal/Mol). Da  $LiAlH_4$  in Äther löslich ist, also die Kristallisationsenthalpie kleiner als die Solvationsenthalpie ist, und weil die Ätherlösung nur metastabil ist (s. o.), folgt, daß die Gl. (7) entsprechende freie normale Bildungsenthalpie  $\Delta G_{298}^0 > 0$  sein muß.

Lithiumalanat neigt bei Licht- und Lufteinwirkung zur Vergrauung. Durch Zusatz von Triäthylamin kann dieser Vergrauung entgegengewirkt werden<sup>39)</sup>. Die thermische Zersetzung beginnt bei 120 °C, verläuft bei 150 °C, bei der die Verbindung zu schmelzen beginnt, schnell und wird bei 220 °C vollständig<sup>5,20,21,39a)</sup>. Zersetzungsprodukte sind  $LiH$ ,  $Al$  und  $H_2$ . An der Luft tritt bei diesen Temperaturen Entflammung ein.

Durch längeres Mahlen des Handelsproduktes bei Luftabschluß in Äther oder Tetrahydrofuran, durch tagelanges Sieden unter Rückfluß oder durch kräftiges Schütteln können gesättigte Lösungen erzielt werden. Die Zahlenwerte für die Sättigungslösungen (Tabelle 1) sind nicht leicht reproduzierbar, was durch die geringe Lösegeschwindigkeit, durch die Neigung zur Zersetzung und Assoziation des Alanats sowie des entstehenden Aluminiumhydrids in Äther<sup>21)</sup> bzw. durch die Tendenz zur Übersättigung in Tetrahydrofuran bedingt sein mag.

<sup>39)</sup> R. W. Bragdon, AP. 2680059 [3. 8. 1951] (Metal Hydrides, Inc.)  
<sup>39a)</sup> I. Mikheeva, M. S. Selivokhina u. O. N. Krynkova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 109, 541 [1956], (C. A. 51, 9273e [1957]).

<sup>34)</sup> G. Fritz, Z. Naturforsch. 10b, 423 [1955].

<sup>35)</sup> H. Clasen, DBP.-Anm. M 47917 IVb/12o [3. 2. 1961] (Metallgesellschaft A.G.).

<sup>36)</sup> K. Ziegler, H. Lehmkuhl u. E. Lindner, Chem. Ber. 92, 2320 [1959].

<sup>37)</sup> K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl u. R. Reinert, Liebigs Ann. Chem. 629, 33 [1960].

<sup>38)</sup> G. Schrauzer, Dissertation, Universität München 1956.

Lösungsmittel	Kp [°C]	T [°C]	Löslichkeit [g/100 g Lösung]
Diäthyläther <sup>a)</sup>	36	25	23
Tetrahydrofuran <sup>b)</sup>	64	25	11,5
Äthylenglykol-dimethyläther („Monoglyme“) <sup>c)</sup>	85	0	5
		25	7
		50	10
		75	12
		100	13
Diäthylenglykol-dimethyl- äther („Diglyme“) <sup>c)</sup>	162	0	1
		25	5
		50	6
		75	8
		100	8
Triäthylenglykol-dimethyl- äther („Triglyme“) <sup>c)</sup>	216	0	2
		25	3
		50	5
		75	7
		100	8
Tetraäthylenglykoldimethyl- äther („Tetraglyme“) <sup>c)</sup>	275	0	3
		25	6
		50	8
		75	8
		100	6
Diäthylenglykol-diäthyl- äther <sup>d)</sup>	181	0	3
		25	4
		50	4
		75	5
		100	6
Dibutyläther <sup>e)</sup>	142	25	2
Dioxan <sup>f)</sup>	101	25	0,1

Tabelle 1. Löslichkeit von Lithiumalanat

Wie bereits erwähnt, ist Lithiumalanat nur metastabil. Deshalb sind spontane Zersetzungen des Salzes und der Lösungen in Äther oder anderen nicht stark solvatisierenden Medien nicht ausgeschlossen, wenn katalytisch wirkende Verunreinigungen anwesend sind. Solchen Lösungen sollte man stets überschüssiges feinstdisperses Lithiumhydrid zusetzen, wodurch die Lösung stabilisiert wird<sup>21)</sup>. Die Lösung in Tetrahydrofuran jedoch scheint auch außerhalb einer Wasserstoffatmosphäre mindestens bis zur Siedetemperatur stabil zu sein. Sie ist deshalb und wegen des höheren Siedepunktes und der schwereren Entflammbarkeit im allgemeinen der Ätherlösung vorzuziehen, obgleich die Sättigungslöslichkeit in Tetrahydrofuran geringer ist. Alanatlösungen sind an der Luft durchaus nicht selbstentzündlich. Die Einwirkung der Luft verringert langsam die Aktivität, d. h. den Hydridwasserstoffgehalt (Reaktion mit Wasserdampf, Kohlendioxyd und vielleicht auch Sauerstoff). Da man das Reaktionsgemisch nach der Anwendung des Alanats als Reduktions- oder Hydrogenierungsmittel (s. u.) häufig einer Hydrolyse unterwirft, ist es für die Wiedergewinnung des Tetrahydrofurans nützlich zu wissen, daß es mit Wasser ein azeotropes Gemisch bei 94 Gew.-% Tetrahydrofuran-Gehalt bildet<sup>40)</sup>, daß das Tetrahydrofuran aus dem Tetrahydrofuran-Wasser-Gemisch mit Toluol<sup>41)</sup> extrahiert oder umgekehrt die Hauptmenge Wasser mit Glycerin entzogen werden kann<sup>42)</sup>.

Die geringe Lösegeschwindigkeit des Alanats wird darauf zurückgeführt, daß sich erst die Ätherate bilden müssen. Besonders schnell sind die Tetrahydrofuranate löslich<sup>40)</sup>. Diäthyläther bildet sehr leicht in Alanat und Äther spaltende Ätherate. Dagegen führt der thermische Abbau der Tetrahydrofuranate nach eigenen Untersuchungen etwa zu der Zusammensetzung 2 LiAlH<sub>4</sub>·THF entsprechend 50 Gew.-% LiAlH<sub>4</sub>-Gehalt; unter schärferen Bedingungen wird gleichzeitig mit dem Tetrahydrofuran Hydridwasserstoff abgespalten und tritt Umsetzung zwischen dem LiAlH<sub>4</sub>

und Tetrahydrofuran ein; es läßt sich ein Produkt von maximal etwa 75 Gew.-% LiAlH<sub>4</sub> gewinnen.

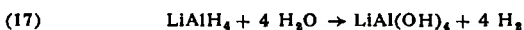
Auch die Diäther der Polyäthylenglykole sind bis zu ihren Siedepunkten als Lösungsmittel für das Lithiumalanat untersucht worden<sup>43)</sup>. Aus deren Solvaten läßt sich gleichfalls weder durch Extraktion noch thermisch lösungsmittelfreies LiAlH<sub>4</sub> gewinnen. Diese Diäther scheinen sich chemisch gegenüber den Alanaten nicht völlig indifferent zu verhalten. Schon um die Zersetzung des Alanats zu vermeiden, sollte eine Temperatur von 100 °C nicht überschritten werden.

Von der Verwendung des Dimethyläthers als Lösungsmittel ist dringend abzuraten, weil wenig Kohlendioxyd Explosionen verursachen kann<sup>44)</sup>. Falls ein geeignetes Lösungsmittel nicht gefunden werden kann und der Verwendungszweck kein ionogen gelöstes Alanat erfordert, kann mit Dispersionen in Paraffinöl gearbeitet werden. Halogenierte Kohlenwasserstoffe sollten vermieden werden.

Als Reduktionsmittel ist das Alanat meist nur im gelösten Zustand wirksam. In den Lösungen liegen Li<sup>+</sup> und AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen vor. Eine 1 m Lösung in Diäthyläther weist eine elektrische Leitfähigkeit von 4,43·10<sup>-6</sup> Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> bei 15 °C auf<sup>45)</sup>.

Die Lösungen in den guten Lösungsmitteln können größere Mengen Benzol aufnehmen, wodurch auch Stoffe, die zwar in Äthern unlöslich, aber in Benzol löslich sind, in homogener Phase reduziert werden können.

Lithiumalanat reagiert mit Wasser sehr heftig unter Wasserstoffentwicklung. Diese Reaktion dient zur Bestimmung des



Hydridwasserstoffs in der Gasbürette (Abb. 3). a stellt die getrocknete Bürette von etwa 500 ml Inhalt dar, an die das Kölbchen b mit der Substanz angebracht wird. Die Bürette wird dann bei c

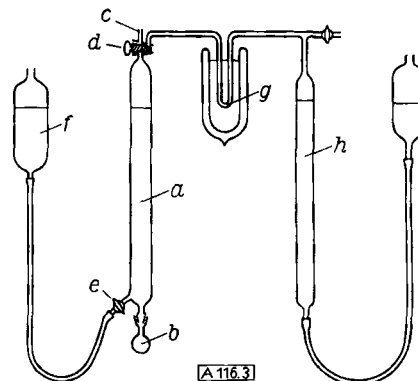
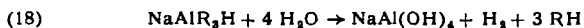


Abb. 3. Gasbürette zur Bestimmung des Hydridwasserstoffs in Alanaten und Alkylalanaten

evakuiert. Lösungsmittel werden dabei wenigstens so weit abgedampft, daß ihr Partialdruck nicht mehr merklich ist, wenn anschließend bei geschlossenem Hahn d und vorsichtig geöffnetem Hahn e aus dem Niveaugefäß f Wasser einströmt und die gebildete Wasserstoffmenge durch Nivellieren der Wasserstände in a und f gemessen wird.

Sind gleichzeitig Äthyl- oder höhere Alkylgruppen zu bestimmen, so schiebt man das z. B. nach Gl. (18) aus Wasserstoff und



Kohlenwasserstoff bestehende Gasgemisch durch Heben von f durch die zuvor mit Wasserstoff gespülte, dann mit flüssigem Stickstoff gekühlte kleine U-förmige Falle g in eine zweite Bürette h und zurück, bis die Gasmenge konstant ist. Die Abnahme des Gasvolumens entspricht der Kohlenwasserstoffmenge, die auskondensiert worden ist. Bezüglich der Bestimmung von H und R (einschließlich CH<sub>3</sub>) in luftempfindlicheren Substanzen sei auf die Literatur verwiesen<sup>46,47)</sup>. Niedere Alkohole reagieren analog wie Wasser, aber mit größer werdender Alkylgruppe zunehmend langsamer; bereits mit tert.-Butylalkohol bleibt die Alkoholyse normalerweise bei der Verbindung Li[AlH(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>] stehen, die als milderes Reduktionsmittel verwendet wird<sup>47)</sup>. Bei nachfolgender Hydrolyse werden die Alkohole zurückgebildet.

Ähnlich reagieren Phenole, sekundäre und primäre Amine, enolisierbare Verbindungen sowie Säureamide.

<sup>40)</sup> W. Reppe: Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951, S. 117.

<sup>41)</sup> A. Hrubesch u. N. v. Kutepow, DRP. 740187 [4. 4. 1940] (I.G.-Farbenindustrie A.G.).

<sup>42)</sup> Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Band 1/2, S. 814 und 815, Thieme-Verlag, Stuttgart 1959.

<sup>43)</sup> Ansul Chemical Company, Marinette, Wisconsin, Bulletin vom 14. Febr. 1957.

<sup>44)</sup> G. Barbaras, G. D. Barbaras, A. E. Finholt u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 70, 877 [1948].

<sup>45)</sup> P. T. Lansbury, ebenda 83, 429 [1961].

<sup>46)</sup> K. Ziegler u. H. G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 629, 20 [1960]; W. P. Neumann, ebenda 629, 23 [1960].

<sup>47)</sup> H. C. Brown u. R. F. Farlin, J. Amer. chem. Soc. 80, 5372 [1958].

Gelöstes Lithiumalanat ist bei gewöhnlichen Temperaturen das kräftigste Reduktionsmittel für polare funktionelle Gruppen. Die Ätherlösung reagiert ferner mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCN}$ , Metalloxyden, Halogenen, Halogeniden, organischen Halogenverbindungen, Metallsalzen, Metallalkylen, Phosgen usw., langsam auch mit Luftsauerstoff<sup>34, 47 a)</sup> sowie mit Siloxanen<sup>34, 47 a)</sup>.

#### b) Natriumalanat

Natriumalanat ist bisher nur von *Finholt* und Mitarbb. kurz beschrieben worden<sup>12)</sup>. Wenn das Salz langsam erhitzt wird, tritt zwischen 145 und 183 °C eine kaum merkliche Zersetzung ein. Bei 183 °C beginnt der Festkörper zu schmelzen. Bei 230 bis 240 °C zersetzt sich die Substanz in Umkehrung von Gl. (6) schnell<sup>12)</sup>.

Natriumalanat ist durch unsere Verfahren leicht zugänglich geworden und wird als rein weißes, feines Kristallpulver (>98 Gew.-%  $\text{NaAlH}_4$ , 0,2 Gew.-% C, davon 0,1 carbonatisch) erhalten, dessen Dichte unter Toluol 1,27 g · cm<sup>-3</sup> beträgt. Es verliert seinen Hydridwasserstoff an der Luft erst im Verlaufe von Tagen und ist nicht leicht entzündlich. Unter Licht- und Lufteinwirkung tritt keine Vergrauung ein. Im Gegensatz zu Lithiumalanat ist es thermodynamisch stabil.

Bisher war nur über Lösungen des Natriumalanats in Tetrahydrofuran berichtet worden, die eine ziemlich niedrige Konzentration aufweisen<sup>12, 38)</sup>. Mit diesen Lösungen wurden einige Reduktionen (vgl. Abschnitt 4b) sowie die Addition an Aluminiumhydrid ausgeführt<sup>12)</sup>. Zur Herstellung von Silan s. Abschnitt 4e.

Wie wir gefunden haben, beträgt die Sättigungslöslichkeit des  $\text{NaAlH}_4$  in Tetrahydrofuran 3 Mol/l. Demnach sind Lithium- und Natriumalanat in Tetrahydrofuran gleich gut löslich. Dieser Befund war ein günstiger Umstand für die technische Brauchbarkeit unserer Synthese. In den Diäthern der Polyglykole ist das Natriumalanat teilweise besser löslich als Lithiumalanat (Tabelle 2).

Lösungsmittel	Mol $\text{NaAlH}_4$ /l	Mol $\text{LiAlH}_4$ /l
Tetrahydrofuran	3	3 <sup>5)</sup>
Monoglyme . . . . .		2,0 <sup>4b)</sup>
Diglyme . . . . .	2,2	1 <sup>4b)</sup>
Triglyme . . . . .	2,8	0,8 <sup>4b)</sup>
Tetraglyme . . . . .		1,8 <sup>4b)</sup>

Tabelle 2. Vergleich der Löslichkeiten von  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{NaAlH}_4$  bei 20 °C

Natriumalanat löst sich wie Lithiumalanat nur langsam, weil erst die Solvate gebildet werden müssen. In Diäthyläther, der ein kleineres Dipolmoment als Tetrahydrofuran aufweist, ist Natriumalanat nicht löslich. Offenbar ist Natriumalanat polarer als Lithiumalanat.

Das Reduktionsvermögen des Natriumalanats ist wie beim Lithiumalanat außerordentlich groß. Praktisch ist deshalb eine Erwärmung über den Siedepunkt des Tetrahydrofurans (64 °C) nicht erforderlich.

In Gegenwart von Sauerstoff (Bildung von Äther-Hydroperoxyden, vgl. Abschnitt 4 h) können langsame Reaktionen zwischen Alanaten und Äthern schon bei Raumtemperatur auftreten. Reaktionen der Alanate mit den Äthern als Sauerstoffträger sind bei Temperaturen über 100 °C nicht ausgeschlossen (vgl. Abschnitt 2h).

#### c) Erdalkalialanate

Magnesiumalanat  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ <sup>10)</sup> kann wegen der Ätherlöslichkeit als Ersatz für das teure Lithiumalanat dienen. Die Zersetzung in  $\text{MgH}_2$ , Al und  $\text{H}_2$  findet ab 140 bis 200 °C statt.

Calciumalanat,  $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ <sup>2, 12, 47 b)</sup> ist in Tetrahydrofuran zu 0,3 Mol/l löslich. Beim Einengen der Lösung scheiden sich monokline, stäbchenförmige Kristalle des Solvats

<sup>47 a)</sup> W. C. Schumb u. D. W. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 77, 5294 [1955].

<sup>47 b)</sup> W. Schwab u. K. Wintersberger, Z. Naturforsch. 8b, 690 [1953].

$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 3$  Tetrahydrofuran aus. Die Alanatfällung gelingt mit Petroläther. Calciumalanat ist ferner löslich in Monoglyme, sehr wenig in Äther, unlöslich in Dioxan und Kohlenwasserstoffen. Thermische Zersetzung tritt oberhalb 230 °C ein.

Außer den vier genannten Alanaten scheinen keine anderen hinsichtlich Löslichkeit und Stabilität geeignet zu sein, in den Handel gebracht zu werden.

#### d) Alkylalanate

Natrium-tetraäthylalanat,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  ist eine bei 125 °C schmelzende<sup>48 a)</sup> und in Tetrahydrofuran gut lösliche Substanz, die in diesem Lösungsmittel durch die Alkylalanat-Synthese (s. Abschnitt 2j) z. B. aus  $\text{NaH}$ , Al,  $\text{H}_2$  und Äthylen einstufig hergestellt werden kann. Die Schmelze leitet den elektrischen Strom recht gut<sup>39)</sup>. Über  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  s.<sup>6, 48 a)</sup>,  $\text{LiAl}(\text{CH}_3)_4$  s.<sup>48 b)</sup>,  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$  und  $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$  s.<sup>38)</sup>,  $\text{LiAl}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$  und  $\text{LiAl}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{H}$  s.<sup>6)</sup>.

Die Alkylalanate sind zum Teil in Benzol und Hexan sowie auch in Alkylaluminiumhydriden löslich<sup>38, 39)</sup>. Sie



reagieren mit Aluminiumchlorid gemäß Gl. (19). Natrium-äthyläthoxyalanat,  $\text{Na}[\text{H}_2\text{AlC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)]$ , vermag den Vitamin-A-säure-äthylester in Octan zum Alkohol zu reduzieren<sup>49)</sup>.

### 4. Anwendungen der Alanate

#### a) Preise

Mit entscheidend für die technische Anwendbarkeit der Alanate sind die Preise. In Tabelle 3 sind die reinen Rohstoffkosten für die Herstellung der Alanate und die anderen hier interessierenden Hydride zusammengestellt. Unter Berücksichtigung der übrigen Kosten ergibt sich, daß das Natriumalanat bei hinreichend großer Produktion das billigste von diesen Hydriden werden kann. Lithiumalanat als bisher einziges handelsübliches Alanat kostete etwa 250 DM/kg. Man kann erwarten, daß eine Preisreduktion zu einer größeren technischen Bedeutung dieser Hydride führen wird.

#### b) Anwendung als Reduktionsmittel

Sogleich nach der Entdeckung des Lithiumalanats wurde dessen große Bedeutung als Reduktionsmittel in der organischen Chemie<sup>51)</sup> und als Hydrogenierungsmittel in der anorganischen Chemie<sup>5, 52)</sup> erkannt.

Das in Diäthyläther gelöste Lithiumalanat greift schon beim Sieden unter Rückfluß die meisten Kohlenstoff-Heteroatom-Doppel- und Dreifachbindungen an, d. h. es reduziert die meisten funktionellen Gruppen. In Tabelle 4 sind die bei Anwendung eines geringen Überschusses des Reduktionsmittels reduzierbaren funktionellen Gruppen verzeichnet, vgl. <sup>5a, 52 a)</sup>. Lithiumalanat wurde in tausenden von Untersuchungen als Reduktionsmittel verwendet. Die Literatur ist bis 1953 bzw. 1954 in den schon zitierten Monographien<sup>5, 9)</sup> zusammengestellt.

Lithiumalanat ergibt in den meisten Fällen sehr gute Ausbeuten, die Produkte sind sehr rein. Kondensationen wie bei Anwendung der ausgesprochen salzartigen, stark

<sup>48 a)</sup> H. C. Kelly, T. J. Flynn, C. W. Davis u. S. Johnson, U.S. Air Force Cambridge Research Center, Report TR-57-198, Seite 6.

<sup>48 b)</sup> E. B. Baker u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 75, 5193 [1953].

<sup>49 b)</sup> D. T. Hurd, J. org. Chemistry 13, 711 [1948].

<sup>48)</sup> H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811 [1960].

<sup>50)</sup> K. Ziegler, K. Schneider u. J. Schneider, Angew. Chem. 67, 425 [1955]; Liebigs Ann. Chem. 623, 9 [1959].

<sup>51)</sup> R. Nyström u. W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 69, 1197 [1947]; H. I. Schlesinger u. A. E. Finholt, AP. 2576311 [3. 6. 1947].

<sup>52)</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond jr., E. E. Wilzbach u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 2692 [1947].

<sup>52 a)</sup> E. Schenker, Angew. Chem. 73, 81 [1961].



Hydrid	Herstellungsverfahren	Ausbeute %	Val Mol	DM kVal
AlH <sub>3</sub>	Al + 1 1/2 H <sub>2</sub> → AlH <sub>3</sub> <sup>a)</sup> DM/kg 2,3 2,5 2,3 DM/kMol 62 + 1,5·5 = 69,5	~100	6	≥ 12
NaAlH <sub>4</sub>	Na + Al + 2 H <sub>2</sub> → NaAlH <sub>4</sub> DM/kg 1,4 2,3 2,5 1,9 DM/kMol 32 + 62 + 2·5 = 104	90	8	14
NaH	Na + 1/2 H <sub>2</sub> → NaH DM/kMol 32 + 0,5·5 = 35	100	2	17
NaBH <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 16 Na + 8 H <sub>2</sub> + 7 SiO <sub>2</sub> → 4 NaBH <sub>4</sub> + 7 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>18)</sup> DM/kg 0,7 1,4 2,5 0,1 4,8 0 <sup>c)</sup> DM/kMol 141 + 16·32 + 8·5 + 7·6 = 4·184 + 0	90	8	25
AlR <sub>2</sub> H	Al + 1 1/2 H <sub>2</sub> + 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → AlH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>22)</sup> DM/kg 2,3 2,5 0,6 1,2 DM/kMol 62 + 1,5·5 + 2·17 = 103	90	2 <sup>b)</sup>	57
LiAlH <sub>4</sub>	NaAlH <sub>4</sub> + LiCl → LiAlH <sub>4</sub> + NaCl DM/kg 1,9/0,9 10 <sup>d)</sup> 14 0 DM/kMol 116 + 424 = 540 + 0	100	8	68
LiBH <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub> + LiCl → LiBH <sub>4</sub> + NaCl DM/kg 4,8/0,9 10 0 DM/kMol 204 + 424 = 628 + 0	s. <sup>21)</sup>	8	≥ 79
LiAlH <sub>4</sub>	Vergleich mit bisherigem Herstellungsverfahren nach Gl. (1) 4 Li + 2 H <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub> → LiAlH <sub>4</sub> + 3 LiCl DM/kg ~80 2,5 2 58 DM/kMol 4·560 + 2·5 + 266 = 2216 + ~3·100 <sup>e)</sup>	85	8	326

Tabelle 3. Rohstoffkosten wichtiger Hydride und ihrer Reduktionsäquivalente

Bemerkungen:

- a) Bruttogleichung der Kombination von Alansynthese und Alanaelektrolyse, s. Abschnitt 4f.
- b) 6 statt 2 im Falle des Chlorals. Di-isobutylaluminiumhydrid und sogar Tri-isobutylaluminium reduzieren Chloral, aromatische Aldehyde und ungesättigte Aldehyde vom Typ des Zimtaldehyds mit 6 Val/Mol, diese substituierten Alane wirken also wie AlH<sub>3</sub><sup>50)</sup>.
- c) Nach<sup>18)</sup> ist eine Gutschrift möglich. Beträgt diese 0,4 DM/kg des Silicats, so sind die Rohstoffkosten für ein Reduktionsäquivalent dieselben wie für das NaAlH<sub>4</sub>.
- d) Preis für reines LiCl.
- e) Gutschrift für das unreine LiCl.

Funktionelle Gruppe	Produkt	LiAlH <sub>4</sub>	NaAlH <sub>4</sub>	Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub> ·AlCl <sub>3</sub>	LiBH <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub>	Funktionelle Gruppe	Produkt	LiAlH <sub>4</sub>	NaAlH <sub>4</sub>	Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub> ·AlCl <sub>3</sub>	LiBH <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub>
R-CHO	R-CH <sub>2</sub> OH	+	+	+	+	+	+	R-CONH <sub>2</sub>	R-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
R <sub>2</sub> CO	R <sub>2</sub> CHOH	+	+	+	+	+	+	R-CONHR'	R-CH <sub>2</sub> NHR	+	+	+	+	-	-
Ar <sub>2</sub> CO		+	+	+	+	+	+	R-CONR' <sub>2</sub>	R-CH <sub>2</sub> NR' <sub>2</sub> , R-CHO	+	+	+	+	-	-
O==O	HO--OH	+	+	+	+	+	+	R-NH <sub>2</sub>	R-NH <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
R-COOH	R-CH <sub>2</sub> OH	+	+	+	+	(+)	-	R-NH-R	R-NHR + H <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
Ar-COOH		+	+	+	+	-	-	R <sub>2</sub> N		-	-	-	-	-	-
(RCO) <sub>2</sub> O	R-CH <sub>2</sub> OH	+	+	+	+	+	-	CO-NH		+	+	+	+	-	-
R-COX	R-CH <sub>2</sub> OH	+	+	+	+	+	-	CO-NH-CO		+	+	+	+	-	-
R-COOR'	R-CH <sub>2</sub> OH + R'OH	+	+	+	+	+	-			+	+	+	+	-	-
R-C=O	HO-CH <sub>2</sub> -ROH	+	+	+	+	+	+	RNH-COOR'	R-NHCH <sub>2</sub> + R'OH	+	+	+	+	-	-
	R <sub>2</sub> CH-CR <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	-	RCN	R-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
R(OR') <sub>2</sub>	R(OR') <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	-	RCN	R-CHO	+	+	+	+	-	-
ROOH	ROH	+	+	+	+	+	+	RNC	R-NHCH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
ROOR	ROH	+	+	+	+	+	+	R <sub>2</sub> C=NOH	R <sub>2</sub> CH-NH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
R <sub>2</sub> C-O-CR <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> -CHOH	+	+	+	+	+	+	R-NCO	R-NHCH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
RCH <sub>2</sub> OH	R-CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	≥ N → O	≥ N	+	+	+	+	-	-
R(OR') <sub>2</sub>		-	-	-	-	-	-	R <sub>2</sub> C-NO	R <sub>2</sub> C-NH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
R <sub>2</sub> C(SH) <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> CHSH	+	+	+	+	+	+	R <sub>2</sub> N-NO	R <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
R-S-S-R	RSH	+	+	+	+	+	+	R-NO <sub>2</sub>	R-NH <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+
R-S-S-S-R	RSH	+	+	+	+	+	+	Ar-NO <sub>2</sub>	ArN=NAr	-	+	+	+	(+)	-
R-S <sub>4</sub> -R	RSH	+	+	+	+	+	+	Ar-NO <sub>2</sub>	ArNH <sub>2</sub>	-	+	+	+	(+)	-
R <sub>2</sub> C-	R <sub>2</sub> C-CHR <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	R-NHOH	RNH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
R-S-R	R-S-R	+	+	+	+	+	+	ArN=NAr	ArN=NAr	+	+	+	+	-	-
R-SO <sub>2</sub> -R	R-S-R	+	+	+	+	+	+		RNH <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+
(R-SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	R-SO <sub>2</sub> H	+	+	+	+	+	+		RNH <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+
R-SO <sub>2</sub> X	R-SH	+	+	+	+	+	+	[RCH=NR <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	RCH <sub>2</sub> NHR	+	+	+	+	-	-
R-O-SO <sub>2</sub> -R	RH	+	+	+	+	+	+	R <sub>2</sub> CHX	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-
Ar-O-SO <sub>2</sub> -R	ArOH	+	+	+	+	+	+	ArCH <sub>2</sub> X	ArCH <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
R-SO <sub>2</sub> H	R-S-S-R + R-SH	+	+	+	+	+	+	-C≡C-	-	-	-	-	-	-	-
R-SX	R-S-S-R	+	+	+	+	+	+	ROR	-	-	-	-	-	-	-
R-CO-SR	R-CH <sub>2</sub> OH	+	+	+	+	+	+								
R-CS-NH <sub>2</sub>	R-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + RCN	+	+	+	+	+	+								
R-SCN	R-SH	+	+	+	+	+	+								
R-NCS	R-NHCH <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+								

Tabelle 4. Reduktionsfähigkeit komplexer Hydride

+ : normalerweise reduzierbar  
- : normalerweise nicht reduzierbar

(+): teilweise reduzierbar  
kein Zeichen: unbekannt



polaren Hydride wie Natriumhydrid treten nicht ein. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen werden normalerweise nicht angegriffen. Ausnahmen sind bekannt<sup>9a, 53 b</sup>). Die Reduktion verläuft bei den Carbonylverbindungen<sup>52c</sup>) u. a. über Zwischenverbindungen, deren Hydrolyse das gewünschte Produkt ergibt.

Alicyclische und Arylhalogenide sind im Gegensatz zu den Alkylhalogeniden gegenüber Lithiumalanat reaktionsträge. Dinitroverbindungen, bei denen sich die Nitrogruppen an benachbarten tertiären C-Atomen befinden, werden durch LiAlH<sub>4</sub> zwischen diesen C-Atomen hydrierend gespalten<sup>53</sup>). Die Reduktion führt nur selten bis zu den Kohlenwasserstoffen<sup>53 a</sup>).

Durch einen Zusatz von Aluminiumchlorid (AlH<sub>3</sub>-LiAlH<sub>4</sub>-Gemisch) kann man die Stellen der Wasserstoffanlagerung beeinflussen, auch die Acetale reduzieren<sup>54</sup>), sogar Diarylketone, Alkylarylketone sowie gewisse Arylalkohole bis zu den Kohlenwasserstoffen<sup>54 a</sup>), oder in Arylnitroaldehyden nur die Aldehydgruppe reduzieren<sup>54 b</sup>).

Außer den bereits genannten Lösungsmitteln sind N-Alkylmorpholine<sup>54c</sup>), Tetrahydropyran und Tetrahydrofurfuryloxy-Tetrahydropyran<sup>54d</sup>), Acetale<sup>54e</sup>) und Pyridin<sup>45</sup>) als Reaktionsmedium verwendet worden. Häufig ist mit Alanat-Dispersionen gearbeitet worden, wobei nur wenig gelöstes Alanat vorlag.

Bei Anwendung von Druck und erhöhter Temperatur lassen sich  $\alpha$ -Olefine anlagern. Bei der nachfolgenden Hydrolyse erhält man die hydrierten Olefine<sup>6</sup>).

In Tabelle 5 sind auch die Reduktionsmöglichkeiten bei Verwendung von Natriumalanat<sup>55</sup>), Magnesiumalanat<sup>10</sup>) AlH<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub><sup>56</sup>) und ferner von LiBH<sub>4</sub> und NaBH<sub>4</sub><sup>8</sup>) aufgeführt. Da über die drei erstgenannten Hydride nur je eine Arbeit existiert, wobei NaAlH<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran, Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und AlH<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> in Diäthyläther angewendet wurden, sind die Reduktionsmöglichkeiten sicherlich noch nicht erschöpft. Vielmehr scheint das Reduktionsvermögen des Natriumalanats und des Magnesiumalanats dem des Lithiumalanats zu entsprechen. Diese Alanate wird man gegenüber dem Lithiumalanat künftig aus Preisgründen bevorzugen. Ob sich sterisch gehinderte Verbindungen statt mit Lithiumalanat mit den anderen beiden Alanaten reduzieren lassen, ist noch nicht geprüft worden. Der stärker polare Charakter des Natriumalanats läßt Kondensationsreaktionen nicht ganz ausgeschlossen erscheinen.

Eine weitere Variation der Reduktionsmöglichkeiten ergibt sich durch den Einbau von Alkyl- oder Alkoxygruppen in das Alanat<sup>47, 49, 56 a</sup>) durch Addition von Olefinen bzw. partielle Alkoholyse.

### c) Herstellung unbeständiger Alanate und Hydride

Durch die doppelte Umsetzung von ätherlöslichen Halogeniden mit der Ätherlösung des Lithiumalanats ist es insbesondere Wiberg und Mitarbeitern<sup>57</sup>) gelungen, eine

<sup>52b</sup>) W. J. Bailey u. C. R. Pfeifer, J. org. Chemistry 20, 1337 [1955].

<sup>52c</sup>) H. Hörmann, Angew. Chem. 68, 601 [1956].

<sup>53a</sup>) A. Dornow u. K. J. Fust, Chem. Ber. 90, 1774 [1957].

<sup>53b</sup>) J. Thesing, H. Mayer u. S. Klüssendorf, Chem. Ber. 87, 901 [1954].

<sup>54</sup>) E. L. Eliel u. M. N. Rerick, J. Amer. chem. Soc. 82, 1367 [1960].

<sup>54a</sup>) R. F. Nystrom u. C. R. A. Berger, J. Amer. chem. Soc. 80, 2896 [1958].

<sup>54b</sup>) R. F. Nystrom, ebenda 77, 2544 [1955].

<sup>54c</sup>) F. A. Hochstein, ebenda 71, 305 [1949].

<sup>54d</sup>) J. D. Cox, H. S. Turner u. R. J. Warne, J. chem. Soc. [London] 1950, 3167.

<sup>54e</sup>) E. Bernatek, Acta chim. scand. 8, 874 [1954].

<sup>55</sup>) A. E. Finholt, E. C. Jacobson, A. E. Ogard u. P. Thompson, ebenda 77, 4163 [1955].

<sup>56</sup>) E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 6b, 333, 460 [1951]; 7b, 580 [1952]. Über AlH<sub>3</sub> s. E. Wiberg u. A. Jahn, ebenda 581; J. L. Bailey, Biochem. J. 60, 170 [1955].

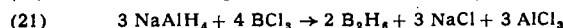
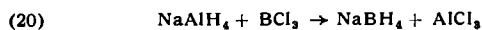
<sup>56a</sup>) H. C. Brown u. A. Tsukamoto, J. Amer. chem. Soc. 81, 502 [1959].

<sup>57</sup>) E. Wiberg u. Mitarbb., Z. Naturforsch. 5b, 397 [1950]; 6b, 171, 172, 333, 334, 335, 392, 393, 461 [1951]; 7b, 131, 249, 250, 578 [1952].

große Anzahl meist recht unbeständiger Alanate und Hydride nachzuweisen.

### d) Herstellung von Boranaten und Diboran

Boranate und Diboran können aus Natriumalanat nach Gl. (20) bzw. (21) hergestellt werden.



### e) Herstellung von Silan

Siliciumtetrachlorid läßt sich mit gelöstem Lithiumalanat praktisch vollständig nach Gl. (22) zu Monosilan reduzie-



ren<sup>5, 52, 57 a</sup>). Die analoge Reaktion mit NaAlH<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran oder Tetraglyme führt ebenfalls zu guten Ausbeuten<sup>48</sup>) und ist nunmehr die günstigste Herstellungsweise.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das teure Lithiumalanat durch Natriumhydrid als Hydrogenierungsmittel zu ersetzen. So wurde vorgeschlagen, Natriumhydrid, das im Gegensatz zu Lithiumhydrid praktisch nicht mit Siliciumtetrachlorid reagiert, durch Zusatz von AlR<sub>3</sub>, Al(OR)<sub>3</sub> oder B(OR)<sub>3</sub> zu aktivieren<sup>58, 59</sup>), denn AlR<sub>3</sub><sup>5</sup>), Al(OR)<sub>3</sub><sup>60, 61</sup>) und B(OR)<sub>3</sub><sup>62</sup>) machen das NaH durch Komplexbildung löslich. Die Hydrogenierung des SiCl<sub>4</sub> und SiHCl<sub>3</sub> gelingt mit einer etwa stöchiometrischen Menge einer NaH-Paraffinöl-Dispersion und einer Ausbeute bis zu 42 % auch ohne Aktivierungsmittel durch Erwärmung auf etwa 200 °C unter Druck<sup>63</sup>).

Das von uns hergestellte, in Stahlflaschen komprimierte Silan wird für die Gewinnung von Silicium verwendet, das in sehr reiner Form für Halbleiters Zwecke große Bedeutung erlangt hat. In USA wird bereits Reinstsilicium über Monosilan, das sich günstig reinigen und thermisch zersetzen läßt, offenbar sogar auf der Basis des nach Gl. (1) gewonnenen kostspieligen Lithiumalanats erzeugt<sup>64</sup>). Für diesen Zweck muß das Silan möglichst frei von Bor, Phosphor, Kohlenstoff u. a. m. sein.

Aus Silan lassen sich bequem alle anderen substituierten Silane und silicium-organischen Verbindungen herstellen. Beispielsweise kann durch Anlagerung von Äthylen leicht Diäthylsilan und daraus Äthylsilicon gewonnen werden, vgl.<sup>1</sup>).

Auch für die Umwandlung der SiCl-Bindungen von Organohalogenorganen in SiH-Bindungen sind Alanate die einzigen brauchbaren Mittel<sup>52</sup>).

### f) Herstellung von Aluminiumhydrid

Aluminiumhydrid kann aus Alanaten durch Elektrolyse nach Gl. (23) in guter Ausbeute erhalten werden<sup>65</sup>). Die



Elektrolyse wird zweckmäßigerweise in Tetrahydrofuran ausgeführt, da die gesättigte Natriumalanat-Lösung einen relativ geringen spezifischen Widerstand (50  $\Omega$  cm bei 30 °C) aufweist. Das abgeschiedene Natrium wird zusammen mit dem abgeschiedenen Wasserstoff der Alanatsynthese zugeführt, so daß sich als Bruttogleichung die reine Aluminiumhydrid-Synthese ergibt; das Natrium stellt nur einen Hilfsstoff dar. Die Zersetzung des Alanats durch metallisches Natrium wird durch Verwendung einer Kathode aus Quecksilber vermieden.

Außer einer durchgreifenden Kostensenkung hat dieses Verfahren gegenüber der alten Darstellungsmethode nach Gl. (3) den Vorteil, daß Cl-freies Aluminiumhydrid erhalten wird.

<sup>57a</sup>) N. L. Paddock, Nature [London] 167, 1070 [1951].

<sup>58</sup>) H. Jenkner, DAS 1034159 [3. 11. 1956] (Kali Chemie A.G.).

<sup>59</sup>) H. Jenkner, DAS 1055511 [15. 12. 1956] (Kali Chemie A.G.).

<sup>60</sup>) O. Schmitz-Dumont u. V. Habernickel, Naturwissenschaften 39, 20 [1952].

<sup>61</sup>) G. Hesse u. R. Schrödel, Angew. Chem. 68, 438 [1956].

<sup>62</sup>) H. C. Brown, H. I. Schlesinger, I. S. Sheft u. D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. 75, 192 [1953].

<sup>63</sup>) H. Clasen u. V. Sauga, DBP.-Anm. M 44919 1Va/12i [7. 4. 1960] (Metallgesellschaft A.G.).

<sup>64</sup>) Chemical Week, 16. Juli 1960, S. 64.

<sup>65</sup>) H. Clasen, DBP.-Anm. M 46047 1Va/12i [26. 7. 1960] (Metallgesellschaft A.G.).

### g) Erzeugung von Wasserstoff

$\text{LiAlH}_4$  enthält 21 Gew.-% H,  $\text{NaAlH}_4$  15 Gew.-% H. Bei der Einwirkung von Wasser entstehen die doppelten Gewichtsmengen Wasserstoff, s. Gl. (17).

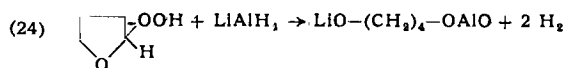
### h) Reinigung von Lösungsmitteln

Äther läßt sich von Wasserspuren durch Kochen mit Lithiumalanat, Tetrahydrofuran auch durch Kochen mit Natriumalanat, vollständig befreien. Andere Lösungsmittel, die indifferent gegen Alanate sind, diese aber nicht lösen, lassen sich ebenfalls, jedoch langsamer, entwässern. Enthält das Medium größere Wassermengen, so muß man das Alanat langsam zusetzen weil die Reaktionswärme beträchtlich ist und zur Entzündung des entstehenden Wasserstoffs sowie ggf. des Mediums führen kann. Im allgemeinen stehen für eine Vorentwässerung andere Methoden zur Verfügung. Im Falle des Tetrahydrofurans eignet sich hierfür besonders der Zusatz von festem Natriumhydroxyd, weil es zugleich das an der Luft entstehende Peroxyd zerstört<sup>85)</sup>.

Der folgende Versuch zeigt, daß sich in Tetrahydrofuran so lange kein Peroxyd bildet, als noch gelöstes Alanat vorliegt. Das Tetrahydrofuran-Hydroperoxyd ist gefürchtet,

weil es bei einer Konzentrierung zu Explosionen führen kann<sup>25, 66-68)</sup>.

Durch 20-stündiges Durchleiten von Sauerstoff durch Tetrahydrofuran bei 50 °C wurden 28 mg des Hydroperoxyds/cm<sup>3</sup> gebildet.



det. Es setzte sich nach Gl. (24) mit einer Lösung von Lithiumalanat bei Raumtemperatur spontan unter Wasserstoffentwicklung um.

Während auch andere Hydroperoxyde mit Alanat-Lösung bei Raumtemperatur schnell reagieren, sind Dialkylperoxyde bekannt, die erst bei erhöhter Temperatur langsam reduziert werden<sup>69)</sup>. Da Äther die brauchbarsten Lösungsmittel für Alanate sind und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger stabile Peroxyde bilden, müssen diese vorher entfernt werden.

Eingegangen am 3. Februar 1961 [A 116]

<sup>66)</sup> H. Rein, Angew. Chem. 62, 120 [1950].

<sup>67)</sup> R. Criegee, ebenda 62, 120 [1950].

<sup>68)</sup> J. Schurz u. H. Stübchen, ebenda 68, 182 [1956].

<sup>69)</sup> G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 75, 5011 [1953].

## Zur Kenntnis neuer, wenig toxischer Insektizide auf der Basis von Phosphorsäureestern

Von Dr. G. SCHRADER

Aus dem Pflanzenschutz-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Wuppertal-Elberfeld

Zahlreiche Versuche, die Molekel Methyl-Parathion so abzuwandeln, daß wenig giftige, aber insektizid wirksame Mittel entstehen, führten zum 4-Methylmercapto-3-methylphenyl-dimethylthiophosphat (Lebaycid<sup>®</sup>). Das entgiftende Prinzip (Einführung einer Methyl-Gruppe in o-Stellung zur Methylmercapto- oder zur Nitro-Gruppe) wird auf entsprechende N-Methylcarbamate übertragen.

### Lebaycid und andere Phosphorsäureester

Eine Veröffentlichung von Yoshihiko Nishizawa<sup>1)</sup> über mindertoxische insektizide Phosphorsäureester veranlaßt uns, unseren Entwicklungsstand auf diesem Gebiete bekanntzugeben. Ausgehend von dem im Handel befindlichen, durch seine geringe Warmblüter-Toxizität<sup>2)</sup> bekannten Thionophosphorsäureester \*Chlorthion<sup>3)</sup> versuchten wir, durch weitere Substitution eine Entgiftung bei gleichbleibender insektizider Wirkung zu erreichen. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über diese Versuche.

Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Substitution des p-Nitrophenyl-Restes im Methyl-Parathion in der 3-Stellung durch Chlor zu einer wesentlichen Verminderung der Warmblüter-Toxizität unter Erhaltung der insektiziden Eigenschaften führt. Die weitere Substitution durch Chlor in der 5-Stellung (S 6426<sup>4)</sup>) bringt nur eine geringe Toxizitäts-Verbesserung bei gleichzeitigem weitgehendem Verlust der insektiziden Wirkung. Der Stellungsaustausch der Chlor- und Nitro-Gruppe im Isochlorthion ergibt gegen Chlorthion eine geringe Toxizitätsänderung bei völlig erhaltener insektizider Wirkung.

<sup>1)</sup> Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 24, 744 [1960].

<sup>2)</sup> DL<sub>50</sub> Ratte per os 625 mg/kg.

<sup>3)</sup> O,O-Dimethyl-O-(3-chlor-4-nitrophenyl)-thionophosphat DBP. 921 870, Erf. G. Schrader; vgl. Angew. Chem. 66, 265 [1954].

<sup>4)</sup> Die toxischen Werte bestimmte Prof. Hecht im Toxikolog. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.

<sup>5)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

<sup>6)</sup> O,O-Dimethyl-O-(4-chlor-3-nitrophenyl)-thionophosphat. DBP. 961 352, Erf. G. Schrader u. R. Mersch.

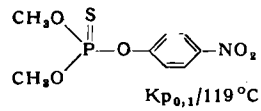
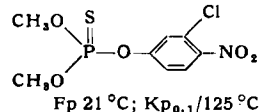
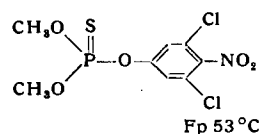
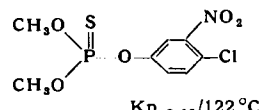
		DL <sub>50</sub> <sup>6)</sup> Ratte p.o. mg/kg	Myzus persicae	
			Konz.	Abtöt.
Methyl-Parathion	 Kp <sub>0,1</sub> /119 °C	12,5	0,0008 %	100 %
Chlorthion	 Fp 21 °C; Kp <sub>0,1</sub> /125 °C	625	0,001 %	100 %
S 6426 <sup>5)</sup>	 Fp 53 °C	750	0,1 %	100 %
Isochlorthion <sup>6)</sup>	 Kp <sub>0,05</sub> /122 °C	500	0,0004 %	100 %

Tabelle 1

Ersetzt man im Methyl-Parathion die im Phenylkern p-ständige Nitro-Gruppe durch die Methylmercapto-Gruppe<sup>7)</sup> (S 784), dann gelangt man zu einem insektizid hochwirksamen Phosphorsäureester, der aber eine relativ

<sup>7)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Belg. Patent 556 009, Erf. G. Schrader u. E. Schegk.