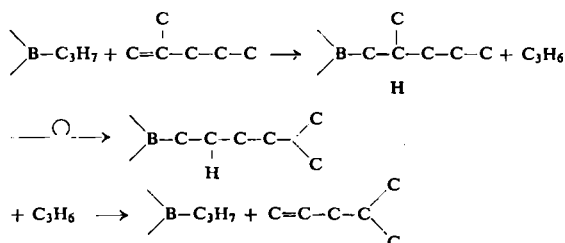


## Ausblick

Eingangs wurde darauf hingewiesen, daß die über Dehydroborierungs-Hydroborierungs-Gleichgewichtemögliche Wanderung des Bors an einer Alkylkette dazu verwendet werden kann, Alkene zu isomerisieren oder bestimmte funktionelle Derivate der Kohlenwasserstoffe



Schema 4. Folge von Olefin-Austausch- und Isomerisierungsschritten an Alkylboranen.

(z. B. Alkohole) über Bor-Verbindungen aus Alkenen herzustellen. Die Methode ist allerdings nur dann brauchbar, wenn man die Gleichgewichte der auftretenden Alkylborane genau kennt. Präparativ gangbar ist

dann oft der Weg: Alkyl-Olefin-Austausch  $\rightarrow$  Isomerisation  $\rightarrow$  Alkyl-Olefin-Austausch (Verdrängung) nach Schema 4.

Neben thermischen Isomerisationen geben Pyrolysen die Möglichkeit, Alkene in Verbindungen (z. B. Diole und Triole) umzuwandeln, deren funktionelle Gruppen, bedingt durch die intermediär gebildeten Bor-Heterocyclen, an bestimmten Kohlenstoffatomen gebunden sind.

Die pyrolytischen Umwandlungen bororganischer Verbindungen sind nicht nur mit reinen Bor-Kohlenwasserstoffen möglich. Vielmehr gelingt es auch, aus organischen Verbindungen mit Bor-Stickstoff-Bindungen definierte B-N-Heterocyclen herzustellen [60]. Bei Verbindungen, die außer Bor Sauerstoff enthalten, scheinen die Möglichkeiten zur Herstellung entsprechender B-O-Heterocyclen gering zu sein. Hier bilden sich in den meisten Fällen Boroxole, aber keine Heterocyclen, die außer Bor und Sauerstoff noch Kohlenstoff enthalten.

Eingegangen am 25. September und 4. Oktober 1963 [A 338]

[60] R. Köster u. K. Iwasaki: Neue Verbindungen mit Bor-Stickstoff-Bindungen. International Symposium on Boron-Nitrogen Chemistry, Durham, N.C. (USA), April 1963. Preprints of Papers, S. 123.

## Zur Komplexbildung aluminiumorganischer Verbindungen

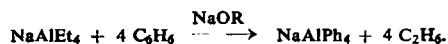
VON DR. H. LEHMKUHL [\*]

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, MÜLHEIM/RUHR

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler zum 65. Geburtstag gewidmet

An Hand theoretischer Überlegungen über den Lewis-Säure-Charakter von Organoaluminium-Verbindungen,  $\text{AlR}_3$  und  $\text{AlEt}_2\text{X}$ , und über mögliche Kombinationen bei der neutralisationsanalogen Reaktion dieser Säuren mit Lewis-Basen – in der Hauptsache an Alkali-Ionen gebundene Anionen –, sowie auf Grund experimenteller Befunde, können die Verbindungen  $\text{AlEt}_2\text{X}$ , in Abhängigkeit von X, und die Alkalisalze MY, in Abhängigkeit von Y, nach ihrer Komplexbildungstendenz geordnet werden.

Zahlreiche Verdrängungsreaktionen, in denen der stärkere Komplexbildner an die Stelle des schwächeren tritt, bestätigen diese Reihe. Verdrängungsreaktionen führten so zu neuen Komplexverbindungen der Aluminiumalkyle mit den bisher nicht bekannten Alkylen des Calciums, Strontiums und Bariums sowie zur Darstellung des  $[\text{NEt}_4][\text{AlEt}_4]$  und  $[\text{SbEt}_4][\text{AlEt}_4]$ . Durch Verdrängung des Natriumäthyls aus  $\text{NaAlEt}_4$  mit Hilfe des stärkeren Komplexbildners NaOR, in Gegenwart von Benzol, gelang in einfacher Weise der Übergang von den Aluminiumalkylen zu den Aluminiumphenylen:



### 1. Bildungstendenz der Komplexe

Monomere, nicht assoziierte Aluminiumalkyle sind als Verbindungen des dreibindigen Aluminiums Lewis-Säuren und daher in der Lage, Lewis-Basen zu Molekülverbindungen oder komplexen Anionen anzulagern. Als Elektronendonatoren können z. B. tertiäre Amine,

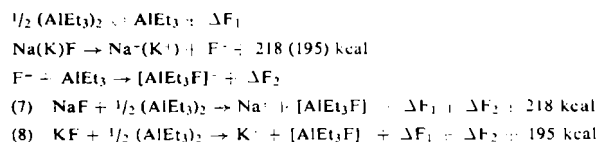
[\*] Teile dieses Aufsatzes waren Gegenstand eines Diskussionsvortrages auf der GDCh-Hauptversammlung 1963 in Heidelberg.

Äther oder Hydrid-, Äthyl- und Halogen-Anionen fungieren. Man erhält Verbindungen mit koordinativ vierzähligem Aluminium. Höhere Koordinationszahlen sind bei den Organoaluminium-Verbindungen bisher nicht bekannt.

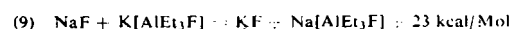
Die monomeren Aluminiumalkyle sind in Substanz meist nicht zu fassen, denn sie assoziieren wegen ihres Elektronendefekts zu Di- oder Trimeren. Der Komplexbildung mit Lewis-Basen muß daher stets eine



So berechnet sich zum Beispiel der Unterschied der freien Energien für die Komplexbildung von  $\text{Na}[\text{AlEt}_3\text{F}]$  und  $\text{K}[\text{AlEt}_3\text{F}]$  unter der vereinfachenden Annahme, daß die Schmelzen beider Verbindungen nur Ionen und keine undissoziierten Moleküle enthalten sollen, aus der Differenz der Gitterenergien von  $\text{NaF}$  und  $\text{KF}$  [1]:



Durch Subtraktion der Gleichung (8) von (7) erhält man Gleichung



mit der Differenz der Komplexbildungsenergien. Diese Differenz läßt sich unabhängig von obiger Berechnung durch Kombination thermodynamischer Werte zu 8 bis 10 kcal/Mol abschätzen [7] (S. 1095). In Wirklichkeit ist also die Differenz wesentlich kleiner als 23 kcal, was auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion in den beiden Komplexen zurückzuführen ist; und zwar muß diese Wechselwirkung bei der Natrium-Verbindung um etwa 15 kcal größer sein als bei der Kalium-Verbindung. Dieser Effekt, der einer elektrolytischen Dissoziation entgegenwirkt, äußert sich auch in der gegenüber  $\text{K}[\text{AlEt}_3\text{F}]$  um den Faktor 10 verminderten spezifischen Leitfähigkeit einer  $\text{Na}[\text{AlEt}_3\text{F}]$ -Schmelze.

### 3. 1:2-Komplexe mit Aluminiumtrialkylen

Die Komplexe  $\text{M}[\text{AlR}_3\text{X}]$  der Aluminiumtrialkyle mit Alkalihalogeniden und -hydriden können häufig noch ein weiteres Mol Aluminiumtrialkyl komplex anlagern, unter Bildung von Verbindungen des Typs  $\text{M}[\text{Al}_2\text{R}_6\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (Abb. 4) [1]. Mit  $\text{NaF}$  als Partner reagieren Aluminiumalkyle höher als Aluminium-tri-n-butyl nicht mehr zu stabilen 1:2-Komplexen. Beim  $\text{KF}$ ,  $\text{RbF}$  und  $\text{CsF}$  sind noch mit Aluminium-tri-n-octyl 1:2-Komplexe sicher nachgewiesen.

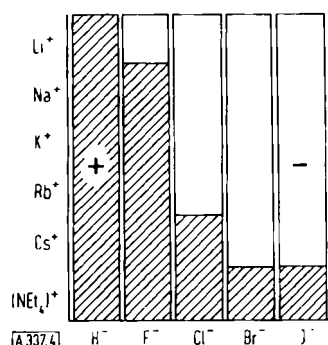


Abb. 4. 1:2-Komplexe der Alkalihydride und -halogenide mit Aluminiumtriäthyl [1].

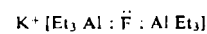
Alkalcyanide [1] und -azide [8] lagern ebenfalls Aluminiumtriäthyl komplex an, jedoch scheinen hier die 1:1-Verbindungen nicht stabil zu sein. Bei der Reaktion äquimolarer Mengen  $\text{NaN}_3$  und  $\text{AlEt}_3$  erhält man ein Produkt der ungefähren Zusammensetzung  $\text{NaN}_3 \cdot 1,6 \text{ AlEt}_3$ , neben ungelöstem  $\text{NaN}_3$ . Die komplexe Phase läßt sich bei 100 °C wieder

[7] H. Lehmkuhl, unveröffentlicht.

[8] E. Bonitz, unveröffentlicht; weitere quantitative Untersuchungen stammen vom Autor.

in die Komponenten spalten. Auch bei der Reaktion von  $\text{NaCN}$  mit  $\text{AlEt}_3$  (im Molverhältnis 1:1) bleibt viel  $\text{NaCN}$  ungelöst; die überstehende Flüssigkeit hat etwa die Zusammensetzung der 1:2-Verbindung. In beiden Fällen scheinen die 1:2-Komplexe die stabileren zu sein.

Die von Ziegler [9] für die 1:2-Komplexe vorgeschlagene Struktur

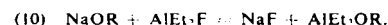


ist inzwischen durch Röntgen-Strukturanalysen von Natta [10] bestätigt worden. Danach geschieht die koordinative Anordnung um das Aluminium tetraedrisch, mit normalen  $\text{Al}-\text{C}$ - und  $\text{C}-\text{C}$ -Abständen. Die Bindung  $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$  ist linear und ihre Abstände entsprechen denen im  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

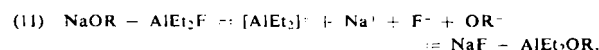
Es existieren keine 1:2-Verbindungen der Alkalialkyle oder -alkoholate mit Aluminiumtrialkylen: Geschmolzenes Natriumaluminiumtetraäthyl löst bei 130 °C nur 0,28 Mol  $\text{AlEt}_3$  pro Mol Komplex. Der Verteilungskoeffizient von  $\text{AlEt}_3$  zwischen  $\text{NaAlEt}_4$  und einem mit dem Komplex nicht mischbaren, hochsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoff (z. B. paraffinum liquidum) ist jedoch nicht konstant, sondern von der  $\text{AlEt}_3$ -Konzentration in  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  abhängig, was auf eine wenn auch nicht sehr feste Bindung des  $\text{AlEt}_3$  an  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  hindeutet [7]. Im System Alkalifluorid (oder -hydrid)/Aluminiumtriäthyl/Diäthylaluminiumhydrid enthalten Komplexverbindungen bis zu vier Mole Aluminium-Verbindung pro Mol Alkalisalz [11].

### 4. Komplexe der Äthylaluminiumalkoholate

Diäthylaluminiumfluorid ist ein stärkerer Komplexbildner als Aluminiumtriäthyl. Alkalialkoholate wiederum haben eine stärkere Neigung zur Komplexbildung als Alkalihalogenide. So setzt sich z. B. Lithiumäthylat mit Aluminiumtriäthyl zu  $\text{Li}[\text{AlEt}_3\text{OEt}]$  um, Lithiumfluorid reagiert dagegen nicht [1]. Danach wäre zu erwarten, daß Natriumalkoholat mit Diäthylaluminiumfluorid einen sehr beständigen Komplex bilden sollte, stabiler als die bekannten Verbindungen  $\text{Na}[\text{AlEt}_3\text{OEt}]$ ,  $\text{Na}[\text{AlEt}_2\text{F}_2]$  oder  $\text{Na}[\text{AlEt}_3\text{F}]$ . Tatsächlich erhält man jedoch Diäthylaluminiumalkoholat und Natriumfluorid [12]:



Über das postulierte Austauschgleichgewicht (3) fängt das  $[\text{AlEt}_2]^-$  von den angebotenen Anionen  $\text{OR}^-$  und  $\text{F}^-$  das stärker basische Alkoholat ab:



Dadurch wird die Elektronendichte am Aluminium erhöht und der Säurecharakter der Aluminium-Verbindung so weit geschwächt, daß eine Komplexbildung mit

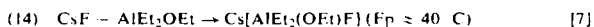
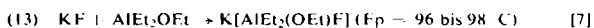
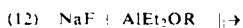
[9] K. Ziegler, International Conference on Coordination Chemistry, London, 6. bis 11. April 1959.

[10] G. Natta, G. Allegra, G. Perego u. A. Zambelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 5033 (1961).

[11] K. Ziegler, H. Lehmkuhl u. E. Lindner, Chem. Ber. 92, 2320, 2322 (1959).

[12] R. Schäfer, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1961.

Natriumfluorid nicht mehr möglich ist. Die Gitterenergie des Natriumfluorids und die Assoziationsenergie des  $\text{AlEt}_2\text{OR}$  sind größer als der Energiegewinn bei der Komplexbildung:  $\text{NaF}$  reagiert nicht mit Diäthylaluminiumalkoholaten, wohl aber reagieren  $\text{KF}$  und  $\text{CsF}$ , da hier die aufzuwendenden Gitterenergien ( $\text{NaF}$ : 218,  $\text{KF}$ : 195,  $\text{CsF}$ : 185 kcal/Mol) geringer sind.



Der stark verminderte Säure-Charakter der Diäthylaluminiumalkoholate zeigt sich auch gegenüber dem im Vergleich zum Natriumfluorid stärkeren Komplexbildner Natriumhydrid [13].

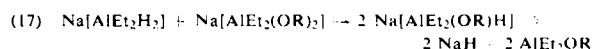
Beim Erhitzen von Diäthylaluminium-n-hexylat mit der äquivalenten Menge Natriumhydrid auf 160 bis 180 °C hatten sich nach 24 Std. 10 bis 20%, analog beim -2-äthylhexylat nur etwa 2% des  $\text{NaH}$  umgesetzt, gemäß Gl. (15):



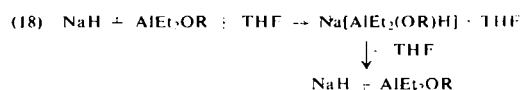
Versucht man Natriumalkoholat an Diäthylaluminiumhydrid komplex zu binden, so erhält man über das Austauschgleichgewicht (3) etwa 70 bis 90% des eingesetzten Natriums als Natriumhydrid [7].



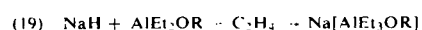
Auch der Umsatz von Natrium-diäthylaluminiumdihydrid mit Natriumdiäthylaluminiumalkoholaten, bei dem durch Komproportionierung  $\text{Na}[\text{AlEt}_2(\text{OR})\text{H}]$  entstehen sollte, führt zu Mischungen, die überwiegend aus Natriumhydrid und Diäthylaluminiumalkoholat bestehen [Gl. (17)] [7].



Die geringe Beständigkeit der Verbindungen  $\text{Na}[\text{AlEt}_2(\text{OR})\text{H}]$  war überraschend, da Natriumhydrid-Komplexe des  $\text{AlR}(\text{OR})\text{H}$  und des Aluminiumtriäthylats bekannt sind [14,15]. Natriumhydrid lagert sich nach *Schmitz-DuMont* nur bei Gegenwart von Äthern an  $\alpha\text{-Al}(\text{OEt})_3$  an, anschließend läßt sich die gebildete Komplexverbindung jedoch ätherfrei isolieren. Bei Gegenwart von Tetrahydrofuran (THF) addiert sich Natriumhydrid glatt auch an Diäthylaluminiumalkoholate [7]. Beim Versuch, das Tetrahydrofuran abzdestillieren, zerfallen die als Tetrahydrofuranate stabilisierten Komplexe wieder in festes Natriumhydrid und Diäthylaluminiumalkoholat [Gl. (18)] [7].



Suspensionen von Natriumhydrid in Diäthylaluminiumalkoholat verhalten sich gegen Äthylen wie stabile Komplexe: ab etwa 140 °C erhält man mit Äthylen unter einem Druck von einigen Atmosphären Natrium-triäthylaluminiumalkoholat [13]:



[13] Belg. Pat. 575 595 (11. August 1959), Erf.: K. Ziegler u. H. Lehmkuhl; auch unveröffentlichte Versuche von H. Dislich u. H. Lehmkuhl.

[14] DAS 1 122 952 (1. Februar 1962), Erf.: G. Hamprecht u. M. Schwarzmann.

[15] O. Schmitz-DuMont u. V. Habernickel, Chem. Ber. 90, 1054 (1957).

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen und -geschwindigkeiten addiert  $\text{Na}[\text{AlEt}_3\text{H}]$  Äthylen [16].

Beim Übergang von Diäthylaluminiumalkoholaten zu den Monoäthylaluminiumalkoholaten,  $\text{AlEt}(\text{OR})_2$ , nimmt die Komplexbildung zu. So reagiert  $\text{AlEt}(\text{OEt})_2$  glatt mit  $\text{NaH}$  und  $\text{KF}$  (Abb. 5) zu  $\text{Na}[\text{AlEt}(\text{OEt})_2\text{H}]$  (Fp = 160 bis 162 °C) bzw.  $\text{K}[\text{AlEt}(\text{OEt})_2\text{F}]$  (Fp = 184 °C) [7].

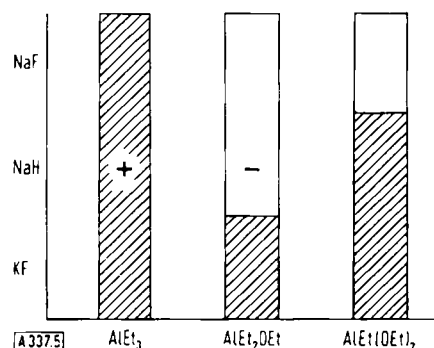
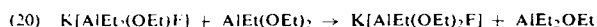


Abb. 5. Komplexe der Alkalihydride und -halogenide mit Aluminiumtriäthyl und Äthylaluminiumäthylaten

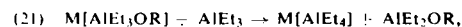
Beim Umsatz von  $\text{K}[\text{AlEt}_2(\text{OEt})\text{F}]$  mit  $\text{AlEt}(\text{OEt})_2$  verdrängt der stärkere Komplexbildner den schwächeren [Gl. (20)] [7].



Vergleicht man  $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  und  $\text{AlEt}(\text{OEt})_2$ , so beobachtet man bei der Diäthyl-monoäthoxy-Verbindung eine minimale Neigung zur Komplexbildung. Eine plausible Erklärung dafür gibt es bisher nicht.

## 5. Verdrängung der schwächer komplex gebundenen aluminiumorganischen Verbindung

Die erwähnte Verdrängung der komplex gebundenen Aluminium-Verbindung durch eine andere, stärker zur Komplexbildung neigende (Gl. 20) ist für die Umwandlung aluminiumorganischer Verbindungen allgemein anwendbar, so z. B. bei der Reaktion (21) ( $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$  [17,18])



in der die stärkere Säure Aluminiumtriäthyl die schwächere Säure Diäthylaluminiumäthylat verdrängt. Diese Reaktion hat sich für alle bisher untersuchten Alkoholat-Reste wie Äthylat, n-Butylat, tert.-Butylat, n-Hexylat, n-Octylat, 2-Äthylhexylat und n-Decylat verwirklichen lassen. In allen Fällen verläuft die Reaktion quantitativ.

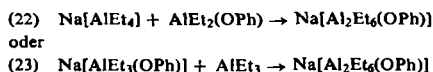
Wesentlich stärker als bei den Diäthylaluminiumalkoholaten ist der Säure-Charakter beim Diäthylaluminiumphenolat,  $\text{AlEt}_2(\text{OPh})$ , und dem Diäthylaluminium-N-methylanilid,  $\text{AlEt}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ . Beide Verbindungen ähneln als Elektronenacceptoren wieder dem Aluminiumtriäthyl.

[16] DBP. 917 006 (4. Juni 1954), Erf.: K. Ziegler u. H. G. Gellert.

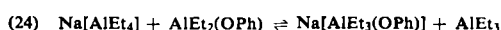
[17] W. Eisenbach, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1961.

[18] Belg. Pat. 575 641 (12. August 1959), Erf.: K. Ziegler u. H. Lehmkuhl

Natrium-aluminiumtetraäthyl und Natrium-triäthylaluminiumphenolat sind in der Kälte in Benzol schwer löslich. Durch Zugabe äquivalenter Mengen Diäthylaluminiumphenolat zum ersten und Aluminiumtriäthyl zum zweiten Komplex entstehen bei Raumtemperatur klare benzolische Lösungen, die auf eine komplexe 1:2-Bindung von Natriumphenolat an zwei Mole Aluminiumtriäthyl hindeuten [12]:

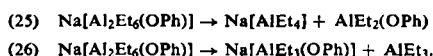


Nach Abdestillieren des Lösungsmittels läßt sich bei  $10^{-3}$  Torr und  $150^\circ\text{C}$  ein Äquivalent Aluminiumtriäthyl herausdestillieren. Der Rückstand ist Natrium-triäthylaluminiumphenolat. Das bedeutet aber, daß bei den Phenoxy-Verbindungen Reaktion (21) umgekehrt verläuft wie bei den Diäthylaluminiumalkoholaten. Wahrscheinlich stellt sich ein Gleichgewicht (24)

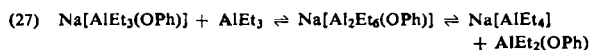


ein, das durch Abdestillieren des im Vergleich zu  $\text{AlEt}_2(\text{OPh})$  wesentlich flüchtigeren Aluminiumtriäthyls vollständig nach rechts verschoben werden kann. Hier wird der Unterschied zwischen den Diäthylaluminiumphenolaten und -alkoholaten besonders deutlich. Bei den Alkoxy-Verbindungen hat sich auch in den Extremfällen – z. B. beim sehr schwer flüchtigen  $\text{AlEt}_2(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})$  niemals Aluminiumtriäthyl abdestillieren lassen.

Einen Hinweis auf die ungefähre Lage des Gleichgewichts erhält man, wenn der 1:2-Komplex  $\text{Na[Al}_2\text{Et}_6(\text{OPh})\text{]}$  einige Zeit mit heißem Benzin gewaschen wird. Nach dem Abkühlen besteht der Niederschlag aus drei Komponenten im Molverhältnis 1,2:1:1, nämlich  $\text{Na[AlEt}_4\text{]}$ ,  $\text{Na[Et}_3\text{Al(OPh)]}$ , und unverändertem 1:2-Komplex; d. h. beim Extrahieren mit Benzin findet in etwa gleichem Maße die Spaltung des 1:2-Komplexes nach Gl. (25) und (26) statt [12]:



Wie diese Versuche beweisen, ist der Säure-Charakter des Diäthylaluminiumphenolats nur wenig verschieden (wahrscheinlich ein wenig geringer) von dem des Aluminiumtriäthyls. Bei der Komplexbildung von Diäthylaluminiumphenolat mit  $\text{NaEt}$  stellt sich bei Gegenwart von Aluminiumtriäthyl ein Austauschgleichgewicht [Gl. (27)] über den labilen 1:2-Komplex ein.

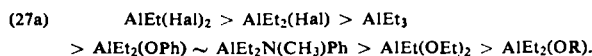


Das bei Extraktion mit Benzin auftretende Molverhältnis 1,2:1, zugunsten des Tetraäthylkomplexes, läßt das Aluminiumtriäthyl ein wenig stärker komplexbildend („saurer“) erscheinen als das Diäthylaluminiumphenolat. So löst Diäthylaluminiumphenolat sowohl Natriumfluorid als auch Kaliumfluorid unter Komplexbildung, reagiert jedoch nicht mit Kaliumchlorid [7]. Ähnlich wie Diäthylaluminiumphenolat verhält sich Diäthylaluminium-N-Methylanilid. Aus einer Reaktionsmischung von  $\text{Na[AlEt}_3\text{N(CH}_3\text{)Ph]}$  und Aluminiumtriäthyl läßt sich bei  $150^\circ\text{C}$  und  $10^{-3}$  Torr das gesamte Aluminiumtriäthyl abdestillieren [7].

Diese Ergebnisse stehen mit den anfänglichen Überlegungen bestens im Einklang. Infolge der Mesomeriemöglichkeit des Phenolat- und des Anilid-Anions war

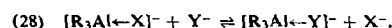
zu erwarten, daß die Donatoreigenschaften beider Ionen nur schwach ausgeprägt sein würden. Deshalb sollte beim Einfangen des Phenolat(Anilid)-Anions durch das hypothetische  $[\text{AlEt}_2]^+$ -Kation eine stärkere Lewis-Säure  $\text{AlEt}_2\text{Y}$  entstehen als beim Einfangen eines Alkoholat-Anions, welches eine größere Elektronendichte am Aluminium bedingt und damit den Säure-Charakter des  $\text{AlEt}_2\text{Y}$  schwächt.

Die Aluminium-Verbindungen lassen sich nach abnehmender Komplexbildungstendenz ordnen:

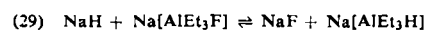


## 6. Verdrängung komplex gebundener Basen

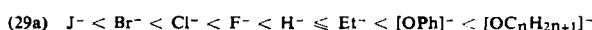
Analog zur Verdrängung einer komplex gebundenen Lewis-Säure durch eine stärkere, ist es möglich, in aluminiumorganischen Komplexen den schwächeren Elektronendonator  $\text{X}^-$  durch einen stärkeren  $\text{Y}^-$  zu ersetzen:



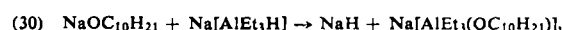
Beispiele dafür sind die Spaltung der Aluminiumtriäthylätherate mit Natrium- oder Kaliumfluorid und der -Aminat mit Kaliumfluorid [1], die Reaktion dieser Aluminium-Verbindungen mit Natrium, unter Abspaltung des Äthers bzw. Amins, sowie die Verdrängung von Natriumfluorid durch Natriumhydrid aus Komplexen [Gl. (29)] [19].



Aus diesen und weiteren Versuchen läßt sich eine Basizitäts-Reihe für einige der als Lewis-Basen fungierenden Anionen aufstellen, die aber nur für das Verhalten der Lewis-Basen gegenüber Organoaluminium-Verbindungen gültig ist und nicht mit der Affinitätsfolge gegenüber Protonen übereinstimmt:

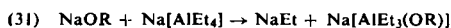


Außerdem ist zu beachten, daß die gleiche Lewis-Base  $\text{Y}^-$ , welche als starker Donator eine große Neigung zur Komplexbildung mit aluminiumorganischen Verbindungen besitzt, die Komplexbildung schwächt oder sogar völlig verhindert, wenn sie als Ligand einer Dialkylaluminium-Verbindung auftritt und deren Säurecharakter abschwächt. Jede Base sollte alle in der Reihe (29a) weiter links stehenden aus der komplexen Bindung verdrängen. Dies trifft auch für Reaktion (30) zu



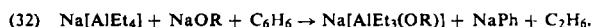
in der die stärkste Base, ein Natriumalkoholat, das schwächer komplex gebundene Natriumhydrid verdrängt [7]. Da aber Natriumhydrid und Natriumäthyl annähernd gleich starke Komplexbildner sind, war zu erwarten, daß sich die Reaktion (30) auch auf die Verdrängung von Natriumäthyl aus dem Natrium-aluminiumtetraäthyl durch Natriumalkoholat übertragen lassen würde. Das dabei [Gl. (31)] frei werdende Natrium-

[19] Belg. Pat. 593 386 (25. Januar 1961), Erf.: K. Ziegler u. H. Lehmkuhl.

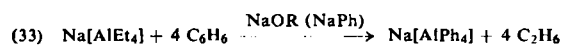


äthyl ist thermisch nicht sehr stabil – es zerfällt oberhalb 60 °C hauptsächlich in Natriumhydrid und Äthylen [20] –, reagiert aber beim Erwärmen mit Benzol unter Äthan-Abspaltung zum Natriumphenyl [21]. So sollten sich beim Umsatz von Natriumalkoholat mit Natrium-aluminiumtetraäthyl in Benzol Metallphenyl-Verbindungen bilden können. Erste Versuche zeigten, daß, übereinstimmend mit (29a), die Verdrängung des Natriumäthyls durch Natriumalkoholat nicht so leicht geht wie die des Natriumhydrids aus Natrium-aluminiumtriäthylhydrid.

Eine Suspension von Natrium-aluminiumtetraäthyl und Natrium-2-äthylhexylat in Benzol liefert nicht spontan Natriumäthyl, wie es nach der Bildung von Natriumhydrid [Gl. (30)] möglich scheint, sondern entwickelt erst bei 80 bis 90 °C Äthan. Dieses Äthan kann nur mit der primären Bildung von Natriumäthyl nach Gl. (31) gedeutet werden. Die Gesamtreaktion lautet dann:



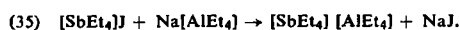
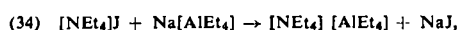
Die Reaktion bleibt auch nicht bei der Verdrängung einer Äthylgruppe stehen. Es können sämtliche im Molekül vorhandenen Äthylgruppen durch Phenylreste ersetzt werden, wobei sich in einer Ausbeute von maximal 75 %  $\text{Na}[\text{AlPh}_4]$  bildet. Ferner zeigt sich, daß außer Natriumalkoholat auch das bei der Reaktion gebildete Natriumphenyl das Natriumäthyl aus seiner komplexen Bindung mit dem Aluminiumalkyl verdrängen kann. Diese Verdrängungsreaktion – katalysiert mit Natriumalkoholat oder Natriumphenyl – ist aber ein Weg [Gl. (33)] zu Aluminiumaryl-Verbindungen, über das durch unmittelbare Synthese leicht zugängliche Natrium-aluminiumtetraäthyl und Benzol [12].



## 7. Austauschreaktionen des Kations

Austauschreaktionen des Kations beim Umsatz von Alkali-aluminiumalkyl-Komplexen mit Halogeniden anderer Alkalimetalle wurden hauptsächlich am System  $\text{NaAlEt}_4/\text{KAlEt}_4$  untersucht.

Aus Natrium-aluminiumtetraäthyl und Kaliumchlorid erhält man Gemische, die 80 bis 90 Molprozent  $\text{KAlEt}_4$  und 10 bis 20 Molprozent  $\text{NaAlEt}_4$  enthalten. Praktisch vollständig verläuft dagegen der Kationenaustausch mit einigen Pseudoalkalihalogeniden [7], z. B.

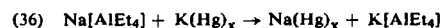


Die Reaktion von Kaliummetall mit Organoaluminium-Verbindungen eignet sich nach unseren Erfahrungen schlecht zur Darstellung von Kalium-aluminiumtetraäthyl; dagegen verlaufen die Austauschreaktionen der

[20] W. H. Carothers u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 51, 588 (1929).

[21] P. Schorigin, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2723 (1908); 43, 1938 (1910).

Natrium-aluminiumalkyl-Komplexe mit Kaliumamalgam [Gl. (36)] besonders glatt [22].



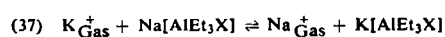
Der Umsatz ist praktisch quantitativ, obgleich ein 0,6-proz. Kaliumamalgam bei 90 °C eine um etwa 3,6 kcal höhere Bildungsenergie besitzt als ein äquivalentes Natriumamalgam (0,35-proz.). Bei den Austauschreaktionen mit Amalgam überwiegt der Einfluß der gegenüber dem Natrium kleineren Ionisierungsenergie des Kaliums. Die freie Energie der Austauschreaktion (36) haben wir aus den elektromotorischen Kräften galvanischer Elemente zu  $\Delta F_{90^\circ\text{C}} = -6,76 \text{ kcal/Mol}$  bestimmt [23]. Damit berechnet sich die Gleichgewichtskonstante

$$\text{zu } K_c = \frac{[\text{Na}(\text{Hg})][\text{KAlEt}_4]}{[\text{K}(\text{Hg})][\text{NaAlEt}_4]} = 1,25 \cdot 10^4$$

Der experimentelle Wert (Verrühren äquimolarer Mengen Natriumamalgam mit Kalium-aluminiumtetraäthyl) ist  $K_c = 1,7 \cdot 10^4$  [17].

Ähnlich glatt wie beim Natrium-aluminiumtetraäthyl verläuft die Umwandlung des  $\text{Na}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]$  in die Kalium-Verbindung. Nicht ganz so günstig für die Kalium-Komplexe liegen die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen von  $\text{Na}[\text{AlEt}_3\text{F}]$  oder  $\text{Na}[\text{AlEt}_3(\text{OR})]$  mit Kaliumamalgam sowie bei Ätherzusatz  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}]$  und THF im Molverhältnis 1:1 zu  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ . Die Gleichgewichtskonstanten sinken mit zunehmendem Gehalt an Äther (Molverhältnis 1:4) bis etwa  $10^2$  ab. Geringer ist der Effekt bei der Zugabe von Triäthylamin [7].

Berechnet man aus den Gleichgewichtskonstanten die freien Energien  $\Delta F$  für den Austausch, eliminiert die freien Energien für die Amalgambildung und setzt dann die Ionisierungsenergien der Alkalimetalle ein, so erhält man die freie Energie  $\Delta F_2$  für die Reaktion



mit positiven Beträgen von 12 bis 15 kcal/Mol [7]. Da sich Gl. (37) als Differenz der Gleichungen (37a) und (37b), die die Wechselwirkung zwischen Kation und komplexem Anion ausdrücken, darstellen läßt, bedeuten die  $\Delta F_2$ -Werte, daß die Wechselwirkungsenergie



zwischen dissoziierter und undissoziierter Form bei den Natrium-Komplexen im Gleichgewicht um etwa 12 bis 15 kcal größer ist.

## 8. Ätherate der Alkali-aluminiumtetraalkyle

Während die Komplexe der Alkalihalogenide mit Aluminiumtriäthyl häufig durch Äther (z. B.  $\text{K}[\text{AlEt}_3\text{Cl}]$  oder  $\text{Rb}[\text{AlEt}_3\text{Br}]$ ) oder Triäthylamin (z. B.  $[\text{NaAlEt}_3\text{F}]$  [1]) gespalten werden, lösen sich die Alkali-aluminium-

[22] K. Ziegler et al., Chemie-Ing.-Techn. 35, 325, 328 (1963).

[23] H. Lehmkuhl u. W. Grimme, Chemie-Ing.-Techn. 35, 332 (1963).

tetraalkyle sehr gut in diesen Solventien. Beim Versuch, aus diesen Lösungen die äther-freien Verbindungen zu isolieren, zeigt sich, daß das Lösungsmittel im Molverhältnis 1:1 fest gebunden wird. Mischungen von Kalium-aluminiumtetraäthyl und Diäthyläther im Molverhältnis 1:1 sind in Pentan oder Hexan unlöslich und bilden zwei flüssige Phasen. Der Äther wird durch den Kohlenwasserstoff nicht ausgewaschen [23a].

Diese Additionsfähigkeit von Elektronendonatoren an die Alkali-aluminiumtetraäthyle ist überraschend, da die vier Koordinationsstellen des Aluminiums im komplexen Anion besetzt sind und Koordinationszahlen über vier in Organoaluminium-Verbindungen bisher nicht beobachtet worden sind.

Messungen der Überföhrungszahl des Kations von Kalium-aluminiumtetraäthyl in benzolischen Lösungen, denen steigende Mengen Dibutyläther zugegeben wurden, machen es wahrscheinlich, daß keine koordinative Bindung des Äthers an das Aluminium, sondern an das Alkali-Kation, das ebenfalls als Elektronenacceptor auftreten kann, erfolgt. Während in ca. 1 M benzolischer

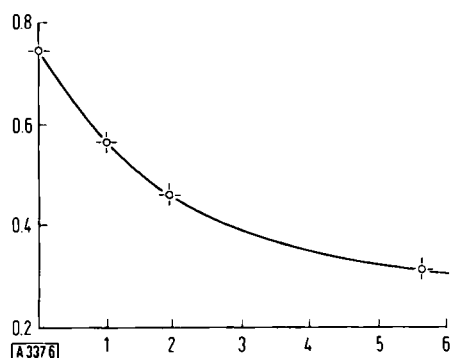


Abb. 6. Überföhrungszahl  $n_K$  des Kations in 1 M benzolischen Lösungen von  $K[Al(C_2H_5)_4]$ , in Abhängigkeit vom Gehalt an Dibutyläther.

Ordinate: Überföhrungszahl  $n_K$ .

Abszisse: Mol Dibutyläther/Mol  $K[Al(C_2H_5)_4]$ .

Lösung des Kalium-aluminiumtetraäthyls etwa 75 % der elektrischen Leitfähigkeit vom Kation herrühren, überföhrt das durch die Solvation größer und damit unbeweglicher gewordene Kation in benzolischen Lösungen von  $K[AlEt_4] \cdot 4Bu_2O$  nur noch etwa 36 % des Stromes (Abb. 6) [7].

## 9. Erdalkali-aluminiumtetraalkyle

Im Gegensatz zu den Magnesiumalkyl-Verbindungen sind die Organometall-Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums nur wenig untersucht. Die Metalldiäthyle selbst sind nicht bekannt. Außer der Darstellung weniger Verbindungen  $MRX$  [24] findet sich in der Literatur lediglich ein Hinweis auf kristalline Reaktionsprodukte, die sich aus Erdalkalimetallen mit Zinkdiäthyl bilden und denen *Gilman* die Zusammensetzung

[23a] *W. Eisenbach*, unveröffentlicht.

[24] *D. Bryce-Smith* u. *A. C. Skinner*, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 577.

$Et_2M \cdot ZnEt_2$  zuordnete [25]. *Ziegler* und *Holz kamp* [26] haben bei der Reaktion von Magnesiumdialkylen mit Aluminiumtrialkylen oder von äther-freien Grignard-Verbindungen mit Aluminiumalkylen zwei Klassen von Komplexen gefunden:  $[RMg][AlR_4]$  und  $MgR_2 \cdot 2AlR_3$ . In beiden Klassen ist die komplexe Bindung des Aluminiumtrialkyls an das Magnesiumalkyl nur schwach. Die Verbindungen lassen sich im Vakuum bei 100 bis 115 °C durch Abdestillieren des Aluminiumtrialkyls spalten, ebenso durch Zugabe eines für das Aluminiumtrialkyl starken Elektronendonators, z. B. Triäthylamin [Gl. (38)] [27].

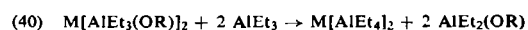


Beim Erhitzen von  $[MeMg][Al(Me)_4]$  auf 70 bis 75 °C bei  $10^{-3}$  Torr destilliert die Komplexverbindung über. Eigene Versuche, Calcium-aluminiumäthyl-Verbindungen durch Reaktion von Calcium mit Aluminiumtriäthyl zu erhalten, wurden analog zur Bildung des Natrium-aluminiumtetraäthyls [28, 29] aus Natrium und Aluminiumtriäthyl ausgeföhrt und hatten keinen Erfolg. Das Auffinden der Reaktion der Alkalialkoholate mit Aluminiumtriäthyl bot die Möglichkeit, die Synthese von Erdalkali-Aluminiumalkylen mit Erdalkali-alkoholaten wieder zu versuchen. Wie sich gezeigt hatte, waren verschiedene andere, für Alkali-aluminiumtetraalkyle übliche Herstellungsmethoden, z. B. die Addition von Alkalihydrid an Aluminiumtriäthyl und anschließende Reaktion mit einem Olefin nach Gl. (39)

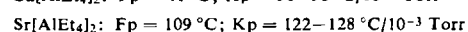
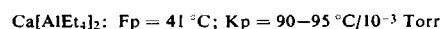


beim Calciumhydrid nicht brauchbar. Calciumhydrid bildet mit Aluminiumtriäthyl keinen Komplex, ebenso wenig wie Calciumchlorid oder Calciumfluorid [7].

Analog zu den Alkoholaten der Alkalimetalle lösen sich die Alkoholate des Calciums, Strontiums und Bariums in der Wärme in Aluminiumtriäthyl, unter Bildung von Komplexen  $M[AlEt_3(OR)]_2$ . Versetzt man diese Verbindungen, die viscose Flüssigkeiten sind, mit zwei weiteren Mol Aluminiumtriäthyl pro Mol Komplex, so verdrängt auch hier das Aluminiumtriäthyl das Diäthylaluminiumalkoholat [30].



Nach Abdestillieren des nicht mehr komplex gebundenen Diäthylaluminiumalkoholats (zur leichten destillativen Abtrennung setzt man zweckmäßig niedrigere Alkoxy-Reste ein, z. B.  $-OC_2H_5$ ,  $-OC_3H_7$ ,  $-O-n-C_4H_9$ ) können die Calcium- und Strontium-Verbindung im Vakuum ( $10^{-3}$  Torr) analysenrein abdestilliert werden.



[25] *H. Gilman* u. *L. A. Woods*, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 521 (1947).

[26] *K. Ziegler* u. *E. Holz kamp*, *Liebigs Ann. Chem.* 605, 93 (1957).

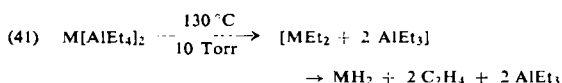
[27] *W. Grinme*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960.

[28] *F. Hein*, *E. Petzschner*, *K. Wagler* u. *F. A. Segitz*, *Z. anorg. allg. Chem.* 141, 161, 208 (1924).

[29] *A. v. Grosse* u. *J. M. Mavity*, *J. org. Chemistry* 5, 111 (1940).

[30] *H. Lehmkuhl* u. *W. Eisenbach*, *Angew. Chem.* 74, 779 (1962).

Ba[AlEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub> zersetzt sich bei der Destillation. Zur Reinigung ist ein Umkristallisieren aus heißem Benzol daher vorzuziehen (Fp = 138 °C). Alle Versuche, aus den neuen Erdalkali-Komplexen durch thermische Spaltung [Gl. (41)]

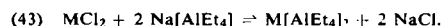


die reinen, nicht komplex gebundenen Erdalkalidiäthyle zu gewinnen, waren erfolglos, da zusammen mit Aluminiumtriäthyl Äthylen abgespalten wird, und aus der Reaktionsmischung Erdalkalihydrid ausfällt [7]. Ob primär aus dem Komplex Äthylen abgespalten wird und anschließend der instabile Hydrid-Komplex M[AlEt<sub>3</sub>H]<sub>2</sub> in MH<sub>2</sub> und AlEt<sub>3</sub> zerfällt oder ob entstehendes Erdalkalidiäthyl Äthylen abgibt und in das Erdalkalihydrid übergeht, hat sich noch nicht entscheiden lassen.

Calcium, Strontium und Barium reagieren, im Gegensatz zum Magnesium [31], mit Quecksilberdiäthyl nicht merkbar zu den Erdalkalidiäthylen. Setzt man die Metalle jedoch mit einer 1:2-Mischung von Quecksilberdiäthyl und Aluminiumtriäthyl um [Gl. (42)], so erhält man die Erdalkali-aluminiumäthyl-Komplexe [7].



Ein weiterer Weg zu Erdalkali-Aluminiumalkyl-Komplexen ist der Umsatz der Erdalkalichloride mit Natrium-aluminiumtetraäthyl:



Reaktion (43) verläuft jedoch nicht quantitativ, es stellt sich anscheinend ein Gleichgewicht ein. In Benzol erzielt man mit Calciumchlorid etwa 70-proz., mit Strontiumchlorid 30-proz. und mit Bariumchlorid 40-proz. Umsatz. Trotzdem ist die Methode zur Darstellung der Calcium- und Strontium-Verbindung verwendbar, da wegen der guten Löslichkeit beider Komplexverbindungen in kaltem Benzol, bei gleichzeitiger Unlöslichkeit des nicht umgesetzten Natrium-aluminiumtetraäthyls, die Abtrennung leicht möglich ist. Lediglich beim Barium macht die Trennung der Mischung größere Schwierigkeiten.

[31] Ph. Löhr, Liebigs Ann. Chem. 261, 48, 82 (1891).

[\*] Analog gelingt die Darstellung des Calcium-diboroctäthyls Ca[B(Et)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> aus einer 1:2-Mischung von Quecksilberdiäthyl und Bortriäthyl mit Calcium [7].

Die Destillierbarkeit der M[AlEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-Komplexe des Calciums und Strontiums und die noch relativ hohe Flüchtigkeit des Barium-Komplexes sind überraschend, da diese Verbindungen Analoga des Natrium- und Kalium-aluminiumtetraäthyls und Magnesium-dialuminium-octaäthyls Mg[AlEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub> sind.

Natrium- und Kalium-aluminiumtetraäthyl sind nicht flüchtige, salzartige Verbindungen mit hoher elektrolytischer Leitfähigkeit (bei 130 °C: 5,5·10<sup>-2</sup> bzw. 13·10<sup>-2</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Die Magnesium-Verbindung soll im Vakuum leicht in Magnesiumdiäthyl und Aluminiumtriäthyl spaltbar sein [26]. Calcium-dialuminiumoctaäthyl ist außer in Aromaten und polaren Lösungsmitteln wie Äthern auch in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Hexan oder Heptan leicht löslich (~ 50 g/50 ml), Strontium-dialuminiumoctaäthyl löst sich in Hexan etwas (~ 0,8 g/50 ml) und die Barium-Verbindung ist zwar noch in der Hitze in Aromaten gut löslich, jedoch praktisch unlöslich in Hexan. Der mit steigender Ordnungszahl zunehmende Salzcharakter wird beim Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten besonders deutlich:

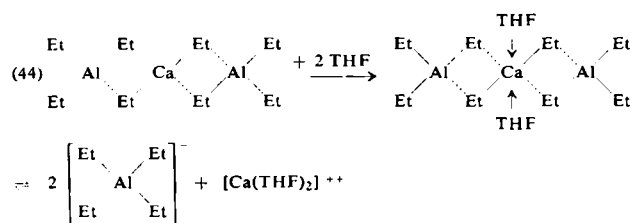
$$\text{Ca[AlEt}_4\text{]}_2: \kappa < 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Sr[AlEt}_4\text{]}_2: \kappa = 3,7 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Ba[AlEt}_4\text{]}_2: \kappa = 0,9 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Calcium- und Strontium-Verbindung besitzen keinen oder nur geringen Salzcharakter; kennzeichnend dafür sind Flüchtigkeit [\*\*] und Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

Calcium-dialuminiumoctaäthyl bildet mit Tetrahydrofuran eine stabile, kristalline Additionsverbindung Ca[AlEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2THF (Fp = 57 bis 60 °C). Die Leitfähigkeit nimmt dabei um mehr als drei Zehnerpotenzen zu [7]. Nach Zugabe des Elektronendonators THF wird – wahrscheinlich durch Solvation des Kations – die Elektronendichte am Calcium so weit erhöht, daß die Elektronenmangel-Bindungen zwischen Calcium und Aluminium über die Äthylgruppen unter Bildung des Tetraäthylalanat-Anions gelöst werden:



Eingegangen am 17. September 1963 [A 337]

[\*\*] Die Flüchtigkeit der Ca–Al-Komplexe scheint sich nicht auf die metallorganischen Verbindungen zu beschränken. H. Meerwein [32] beschreibt Ca[Al(OEt)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> als im Vakuum destillierbar. [32] H. Meerwein u. Th. Bersin, Liebigs Ann. Chem. 476, 113, 117 (1929).