

## 113. Eckhard Bonitz: Zur Kenntnis aluminium-organischer Verbindungen

[Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr]

(Eingegangen am 12. Februar 1955)

I. Zur Bestimmung von Aluminiumalkylen ( $\text{AlR}_3$ ), Dialkylaluminiumhydriden ( $\text{HAlR}_2$ ) und Dialkylaluminiumhalogeniden ( $\text{XAlR}_2$ ) wurden spektrochemische und maßanalytische Untersuchungen mit Isochinolin als Komplexbildner ausgeführt.

II. Mischungswärmen des Aluminium-triäthyls mit Äthern und Stickstoffbasen wurden gemessen. Sie dürfen als relative Bildungsenthalpien der 1:1-Komplexverbindungen angesehen werden.

III. Die unter I aufgeführten Verbindungen sind teils mit Äthern, teils mit Pyridinbasen oder auch mit beiden konduktometrisch und potentiometrisch titrierbar. Die gemessenen Effekte weisen auf elektrolytische Dissoziation dieser aluminium-organischen Verbindungen hin.

### I. Zur Analyse aluminium-organischer Verbindungen

Die vorliegende Arbeit (Teil I–III) wurde im Sept. 1951 mit der Absicht begonnen, die Wirkung von Aluminiumalkylen ( $\text{AlR}_3$ ) bei der Polymerisation olefinischer Kohlenwasserstoffe<sup>1,2</sup>) je nach Bedarf durch Komplexbildung abzustufen. Es war bekannt, daß (ätherfreie) Aluminiumalkyle an Polymerisationsvermögen verlieren, wenn sie mit Elektronendonator-Molekülen zu Komplexverbindungen zusammentreten.

Die Umsetzung z. B. des Aluminium-triäthyls, einer ausgesprochenen Elektronenacceptor-Verbindung, mit einer Donatorverbindung wie Diäthyläther geht unmittelbar beim Mischen der Komponenten unter Wärmeentwicklung vor sich und liefert das Aluminium-triäthyl-ätherat<sup>3,4</sup>),  $\text{R}_3\text{Al} \leftarrow \text{OR}_2$  (s. Teil III dieser Arbeit). Dies ist eine recht stabile Komplexverbindung, die sich thermisch nicht wieder in die Komponenten spalten läßt.

Auf Anregung von Prof. Dr. K. Ziegler sollten die relativen Bildungswärmen einer Reihe von Komplexverbindungen des Aluminium-triäthyls kalorimetrisch bestimmt werden. Bei diesen kalorimetrischen Messungen (s. Teil II) wurden folgende Beobachtungen gemacht, die den weiteren Verlauf der Arbeit bestimmen:

1. Aluminium-triäthyl-Präparate verschiedener Herkunft mit dem gleichen Aluminiumgehalt ergaben verhältnismäßig große Unterschiede in den gemessenen Wärmewerten.

2. Pyridinbasen wie Chinolin und Isochinolin erzeugten beim Mischen mit Aluminium-triäthyl reversible Farbumschläge, die den Umschlägen von Farbindikatoren in der Acidimetrie ähnlich sind.

<sup>1</sup>) K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Kühnhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer u. K. Zosel, *Angew. Chem.* **64**, 323 [1952].

<sup>2</sup>) K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Kühnhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer u. K. Zosel, *Brennstoff-Chem.* **33**, 193 [1952].

<sup>3</sup>) E. Krause u. A. v. Grosse, „Die Chemie der metallorgan. Verbindungen“, Berlin 1937, S. 221. <sup>4</sup>) E. B. Baker u. H. H. Sisler, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4828 [1953].

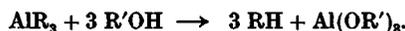
3. Bei elektrischen Temperaturmessungen fiel eine geringe elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von Aluminium-triäthyl in Benzol auf, die relativ stark ansteigt bei Zusatz von Stoffen, die mit dem Aluminiumalkyl Komplexverbindungen bilden.

Bei den kalorimetrischen Messungen (s. Teil II) traten – wie bereits erwähnt – Unterschiede der Wärmewerte bei verschiedenen Präparaten auf, die weit außerhalb des Fehlerbereichs der Methode lagen. Da die Präparate frisch destilliert waren und die Aluminiumwerte von 23.4–23.8% (für  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ber.: 23.6%) ergaben, hatte es den Anschein, als ob in den Präparaten neben wirksamer Aluminiumalkyl-Verbindung noch eine unwirksame Aluminium-Verbindung vorlag, die dem  $\text{AlR}_3$  in Analyse und Aussehen ähnlich sein mußte.

Die zur Analyse von aluminium-organischen Verbindungen bis dahin angewandten Methoden sind<sup>5)</sup>:

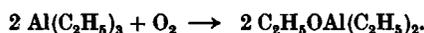
1. Bestimmung des Aluminiumgehalts,
2. Bestimmung flüchtiger Gase bei der Zersetzung.

Nach 2. erhält man für niedere Alkyle das Gasvolumen an gesättigtem Kohlenwasserstoff, das wie folgt gebildet wird:



Auf die Aluminiumbestimmung ist bei der Analyse bisher meist das Hauptgewicht gelegt worden, da bei der Zersetzung u. U. auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe beobachtet wurden, was auf einen nicht ganz einheitlichen Verlauf der Alkoholyse hindeutete.

Die leichte Oxydierbarkeit von Aluminium-trialkylen durch Luftsauerstoff ließ vermuten, daß die Wirksamkeit des  $\text{AlR}_3$  durch Autoxydation vermindert wird. Z. B. fand sich als unwirksame Begleitsubstanz im Aluminium-triäthyl das Äthoxy-diäthyl-aluminium, das sich wie folgt bildet:



Diese auf den ersten Blick dem Aluminiumalkyl scheinbar ähnliche Verbindung hat die charakteristische Fähigkeit der Aluminiumalkyle verloren, mit Äthern und Pyridinbasen Komplexverbindungen zu bilden bzw. sich an olefinische Doppelbindungen anzulagern<sup>1,2)</sup>. Beim Mischen mit Äthern und Pyridinbasen sind daher auch keine Wärmetönungen festzustellen.

Das Äthoxy-diäthyl-aluminium enthält 20.7% Al. Aluminium-triäthyl-Präparate mit einem Gehalt an Äthoxy-diäthyl-aluminium von >10% und einem Aluminiumwert von 23.4–23.8% mußten daher noch eine weitere aluminium-organische Substanz enthalten, deren Al-Wert größer als der des Aluminium-triäthyls ist. Im Verlauf der spektrochemischen Untersuchungen wurde dieser Begleitstoff als Diäthyl-aluminiumhydrid<sup>1)</sup> erkannt, das sich aus dem Trialkyl durch Abgabe eines Moleküls Olefin gebildet hatte.



<sup>5)</sup> K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 [1954].

Wenn im weiteren von wirksamen aluminium-organischen Verbindungen gesprochen wird, so sind darunter stets Verbindungen vom Typ  $AlR_3$ ,  $HAIR_2$  oder Mischungen von beiden verstanden. Wenn dagegen von unwirksamen aluminium-organischen Verbindungen die Rede ist, so sind solche vom Typ  $R_2AlOR$  gemeint. Dies bezieht sich vorwiegend auf katalytische Prozesse<sup>1, 2)</sup>.

Es galt nun, in erster Linie ein Analysenverfahren zu finden, das es erlaubt, wirksame neben unwirksamen aluminium-organischen Verbindungen zu bestimmen. Darüber hinaus war es wünschenswert, Dialkyl-aluminiumhydride neben Aluminium-trialkylen bestimmen zu können.

Mit diesem Ziel wurden zunächst die schon erwähnten reversiblen Farbumschläge näher untersucht.

Gab man zu einer bestimmten Menge Aluminium-triäthyl tropfenweise eine Lösung von Isochinolin<sup>6)</sup> (z. B. in Benzol oder Hexan), so färbte sich die Mischung anfangs gelb. Beim Erreichen eines bestimmten Mischungsverhältnisses schlug die gelbe Farbe bei weiterer Zugabe von wenigen Tropfen in Dunkelrot um. Durch erneute Zugabe von Aluminium-triäthyl wurde die Mischung wieder gelb.

Zur Charakterisierung der Färbungen durch ihre Absorptionsspektren war folgender Sachverhalt günstig: Isochinolin ist ein farbloser Stoff, der im nahen UV bereits stark absorbiert. Aluminiumalkyle und Aluminiumdialkylhydride sind ebenfalls farblos; ihre Absorption beginnt erst bei wesentlich kürzeren Wellen. Daher können Veränderungen am langwelligen Teil des Isochinolinspektrums ohne Störung durch Fremdabsorption beobachtet werden.

Zunächst wurde nachgewiesen, daß das Äthoxy-diäthyl-aluminium ( $ROAlR_2$ ) auf das Isochinolinspektrum keinen nennenswerten Einfluß ausübt, was dem visuellen Eindruck nach bereits anzunehmen war. Die Absorptionsmaxima des Isochinolins liegen in der Wellenlänge unverändert (s. Abbild. 1, Kurve 2).

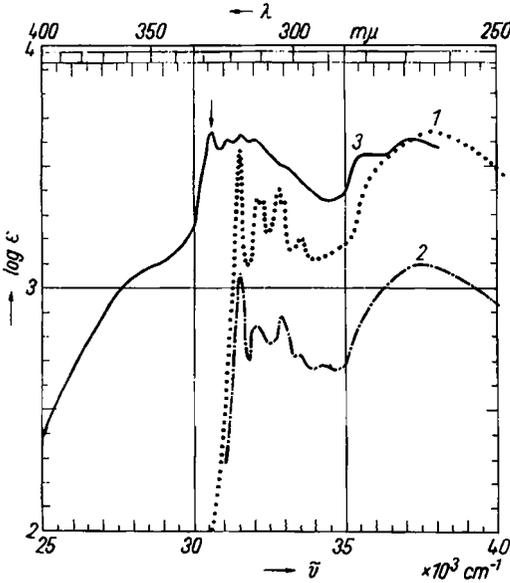
Die spektrochemischen Untersuchungen wurden zugleich mit der Absicht durchgeführt, die Komplexbildung zwischen Isochinolin und Aluminium-triäthyl zu verfolgen und wenn möglich deren Mol.-Verhältnis im Komplex zu erkennen. Dabei war die Aufmerksamkeit besonders auf das mögliche Nebeneinandervorkommen mehrerer Komplexverbindungen mit verschiedenen Mol.-Verhältnissen gerichtet, womit wegen der eigenartigen reversiblen Farbumschläge gerechnet werden mußte. Außerdem lag nahe, eine Reihe anderer aluminium-organischer Verbindungen in ihrer Wirkung auf das Isochinolinspektrum zu untersuchen.

Isochinolin und Aluminium-triäthyl lieferten eine gelbe, kristallisierte Komplexverbindung mit eindeutigen Mol.-Verhältnis 1:1. Eine Komplexverbindung mit einem anderen Mol.-Verhältnis war nicht zu finden, auch später mit wesentlich verfeinerten Methoden nicht. Das Absorptionsspektrum (Abbild. 1, Kurve 3) wurde mit einer Lösung dieser kristallisierten gelben Komplexverbindung gemessen. Da dieses Spektrum wesentlicher Bestandteil sowohl der gelben als auch der roten Lösungen ist, die lediglich durch Mischen

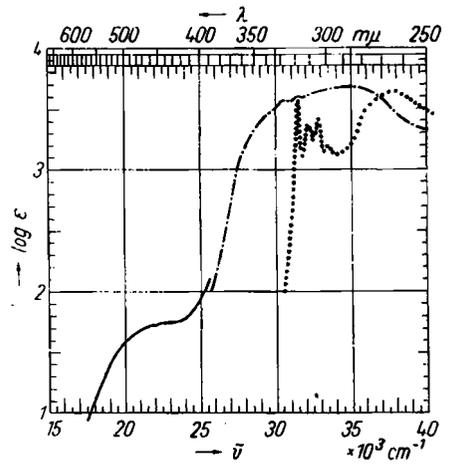
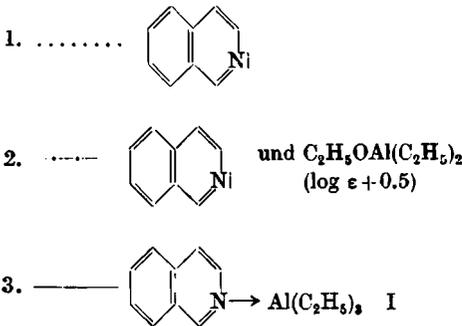
<sup>6)</sup> Isochinolin wurde zu den Untersuchungen bevorzugt verwendet, weil es leicht rein (Kristalle, Schmp. 24.8°) zu erhalten ist. Chinolin gibt gleichartige Färbungen. Pyridin selbst färbt sich nur relativ schwach gelbrot, verhält sich aber sonst analog.

der Komponenten erzeugt wurden, konnte der reversible Gelb-Rot-Umschlag nur noch auf eine Verunreinigung der Aluminium-triäthyl-Präparate zurückgeführt werden.

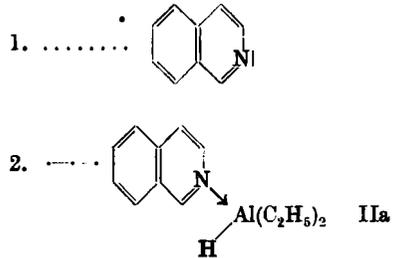
Mit Hilfe der Überlegungen über den Aluminiumwert (s. S. 743) wurde der Schluß gezogen, daß dieser Begleitstoff das Diäthyl-aluminiumhydrid sein muß. Diese Vermutung bestätigte sich. Diäthyl-aluminiumhydrid bildet mit Isochinolin eine farblose, kristallisierte Komplexverbindung im Mol.-Verhältnis 1:1, die analog der des Aluminium-triäthyls zu gewinnen ist. Sie bildet darüber hinaus mit einem weiteren Mol. Isochinolin eine intensiv rote, bei Zimmertemperatur flüssige Komplexverbindung.



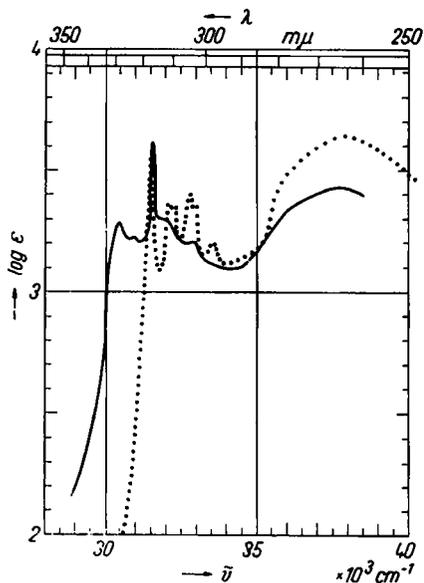
Abbild. 1. Absorptionsspektren in Cyclohexan bei 20°



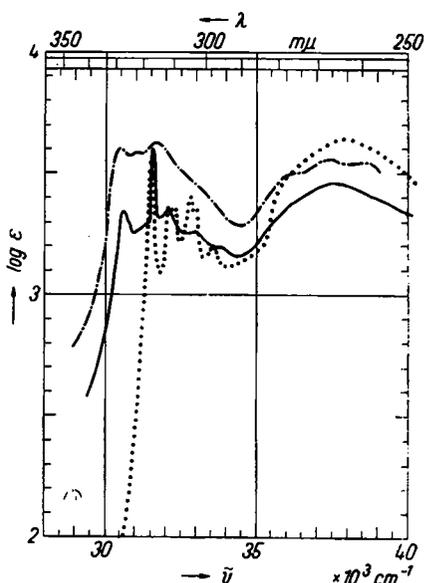
Abbild. 2. Absorptionsspektren in Cyclohexan bei 20°



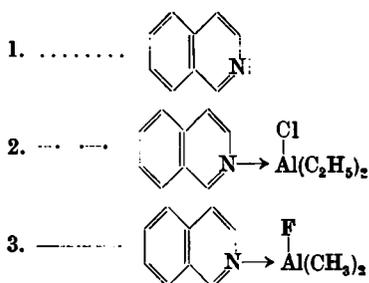
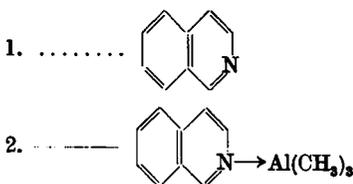
rote 1:2-Komplexverbindung aus II bzw. IIa mit Isochinolin (in Gegenwart eines 10fach molaren Überschusses an Isochinolin)



Abbild. 3. Absorptionsspektren in Cyclohexan bei 20°



Abbild. 4. Absorptionsspektren in Cyclohexan bei 20°



Die spektrochemischen Befunde (Abbild. 1–4) sind folgendermaßen zu ordnen:

1. Bei der Komplexbildung zwischen Isochinolin und der aluminiumorganischen Verbindung wird das an der langwelligen Seite verhältnismäßig scharf strukturierte Absorptionsspektrum des Isochinolins verändert (die aluminiumorganische Verbindung absorbiert in diesem Bereich nicht). Die Struktur wird mehr oder weniger stark verwaschen, zugleich entsteht ein um etwa  $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  nach Rot verschobenes Maximum, das für die Komplexverbindung im Mol.-Verhältnis 1:1 charakteristisch ist.

Gelbfärbung tritt nur bei Aluminium-trialkylen wie Aluminium-triäthyl und höheren Alkylen auf, da die Absorption etwas über die  $400\text{ m}\mu$ -Grenze in den sichtbaren Bereich hineinrückt. Alle anderen bisher untersuchten Komplexverbindungen im Mol.-Verhältnis 1:1 sind farblos.

2. Allein die Dialkyl-aluminiumhydride einschließlich des Dimethylaluminiumhydrids bilden über den farblosen 1:1-Komplex eine tiefrote 1:2-Verbindung. Im Absorptionsspektrum (Abbild. 2, Kurve 3) läßt diese rote Verbindung eine außergewöhnlich große Rotverschiebung des Isochinolinspektrums erkennen; etwa  $9800\text{ cm}^{-1}$  ( $317\text{--}460\text{ m}\mu$  von Maximum zu Maximum). Obgleich das Spektrum im Sichtbaren einen  $\log \epsilon$ -Wert  $< 2$  hat, wird die Rotfärbung vom Auge wegen seiner Empfindlichkeit in diesem Gebiet als intensiv empfunden<sup>7)</sup>.

Das auf Abbild. 1 mit Pfeil gekennzeichnete Maximum der Komplexverbindung von Aluminium-triäthyl und Isochinolin kann unmittelbar zur kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium-triäthyl verwendet werden. Damit war im Prinzip die Lösung gefunden, über Veränderungen am UV-Spektrum des Isochinolins bei Zusatz z. B. von Aluminium-triäthyl in diesem den Gehalt an wirksamer aluminium-organischer Verbindung zu bestimmen. Zugleich darf die reversible Rotfärbung mit Isochinolin als spezifischer Nachweis für die Al-H- neben der Al-C-Bindung angesehen werden.

Nachdem diese Zusammenhänge erkannt waren, ließ sich eine einfache maßanalytische Methode entwickeln,  $\text{AlR}_3$  und  $\text{HAlR}_2$  neben  $\text{ROAlR}_2$  zu bestimmen.

#### Isochinolin-Titration aluminium-organischer Verbindungen

Unter Zusatz einer geringen Menge z. B. von Diäthylaluminiumhydrid ist es möglich, alle in Benzol, Hexan u. ä. löslichen aluminium-organischen Verbindungen, die ausschließlich den 1:1-Komplex bilden, mit Isochinolin zu titrieren. Ein Isochinolin-Überschuß über das Mol.-Verhältnis 1:1 hinaus wird bei Anwesenheit eines Dialkylaluminiumhydrids durch die oben beschriebene Rotfärbung der Lösung angezeigt. Das Dialkylaluminiumhydrid wird dabei mittitriert, weil es erst den farblosen 1:1-Komplex bildet, bevor die Rotfärbung der 1:2-Verbindung sichtbar wird.

Da Aluminium-triäthyl und höhere Aluminiumalkyle durchweg 1–5 Mol % Dialkylaluminiumhydrid enthalten, bedarf es zumeist nur beim Aluminium-trimethyl des Zusatzes von Dialkylaluminiumhydrid als „Indikator“. Anwesendes  $\text{HAlR}_2$  läßt sich jedenfalls, wie das Absorptionsspektrum der roten Verbindung (Abbild. 2, Kurve 3) zeigt, kolorimetrisch neben Aluminium-trialkyl bestimmen<sup>8)</sup>.

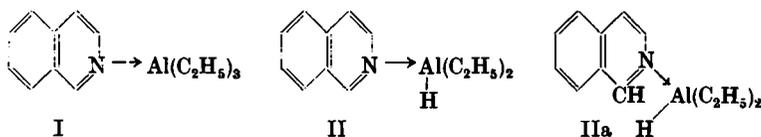
Die beschriebenen Vorgänge können wie folgt gedeutet werden:

Die 1:1-Komplexe des Isochinolins z. B. mit Aluminium-triäthyl und Aluminium-diäthylhydrid lassen sich wie andere Donator-Acceptor-Verbindungen formulieren, wobei die N-Al-Bindung semipolar wird, mit negativem Ladungsüberschuß am Al-Atom. Die Bindungspartner des Aluminiums sind anionische Gruppen oder Atome. Der Wasserstoff am Aluminium ist negativ, dagegen der Wasserstoff am Kohlenstoff positiv polarisiert. Daher scheint die

<sup>7)</sup> G. Kortüm, „Kolorimetrie u. Spektrophotometrie“, Springer Verlag 1948, S. 22.

<sup>8)</sup> In der Folgezeit wurde die kolorimetrische Methode durch elektrochemische Meßverfahren abgelöst, die es gestatten, bei einer Titration gleichzeitig  $\text{HAlR}_2$  neben  $\text{AlR}_3$  in jedem Mischungsverhältnis zu bestimmen (s. Tl. III).

Formulierung IIa dem chemischen Sachverhalt besser zu entsprechen. Bei Hydrolyse oder Alkoholyse z. B. vermag der Hydridwasserstoff zusammen mit einem Proton des  $H_2O$  bzw.  $ROH$  die  $C=N$ -Bindung zu hydrieren<sup>9)</sup>, was gut

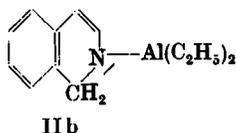


mit dem Nebeneinanderstehen der beiden entgegengesetzt polarisierten Wasserstoffatome in IIa in Einklang steht. Bei Autoxydation wird im wesentlichen unverändertes Isochinolin zurückerhalten. Außerdem trägt die Formulierung II bzw. IIa dem spektroskopischen Sachverhalt Rechnung, daß die Absorptionsspektren von I und II relativ viel Ähnlichkeit miteinander haben (s. Abbild. 1, Kurve 3 und Abbild. 2, Kurve 2). In beiden Fällen handelt es sich um etwa den gleichen Betrag nach Rot verschobene verwaschene „Isochinolinabsorption“.

Aus den farblosen II bzw. IIa entsteht bei Zugabe eines zweiten Moleküls Isochinolin eine rote 1:2-Komplexverbindung, deren Bildung in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten auch unter  $0^\circ$  noch reversibel verläuft. Mit sinkender Temperatur hellt sich die Rotfärbung sichtbar auf, bis sie beim Kühlen mit Trockeneis einen hellen Orangefarbtönen erreicht. Beim Erwärmen tritt die Tiefrotfärbung augenblicklich wieder auf.

Nach Hinweis von Prof. Dr. Th. Förster, Stuttgart, ähnelt das Absorptionsspektrum anderen Radikalspektren. Es ist zu vermuten, daß eine Radikalbildung ähnlich wie bei den Semichinonen vorliegt.

Anmerkung: Vergleicht man die Verbindung II bzw. IIa mit den von K. Ziegler und H. Zeiser<sup>11)</sup> beschriebenen Lithiumalkyl-Additionsverbindungen an Pyridinbasen, so fällt auf, daß diese unter Aufheben des aromatischen Zustandes im Pyridinring formuliert werden. Bisher sind für die entsprechenden Verbindungen des Diäthyl-aluminium-



hydrids keine Anzeichen für solch eine Entaromatisierung vorhanden. Die Komplexbildung mit Dialkyl-aluminiumhydrid bei Zimmertemperatur und darunter reicht, wie das Absorptionsspektrum der Verbindung II zeigt, nicht aus, um die Entaromatisierung herbeizuführen. Erst die Hydrolyse führt zu 1,2-Dihydro-isochinolin und zu der erwarteten Blauverschiebung (s. <sup>9)</sup>). Es ist aber denkbar, daß mit steigender Temperatur eine Entaromatisierung vor sich geht und eine echte Anlagerungsverbindung an die  $N=C$ -Doppelbindung, also ein Derivat des Aluminiumamids (IIb), entsteht.

## II. Kalorimetrische Bestimmung der relativen Bildungsenthalpien von Komplexverbindungen des Aluminium-triäthyls

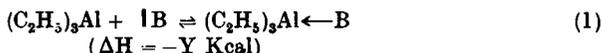
Die beim Mischen von Aluminium-triäthyl mit Äthern, tertiären Aminen, heterocyclischen Stickstoffverbindungen u.ä. auftretenden Komplexverbin-

<sup>9)</sup> Das 1,2-Dihydroprodukt<sup>10)</sup> ist instabil und schwer zu isolieren. Sein UV-Absorptionsspektrum ist gegenüber dem des Isochinolins stark nach Blau verschoben. Die langwelligeren Bandenkanten sind mehr als  $3000\text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt.

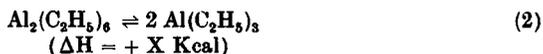
<sup>10)</sup> K. W. Rosenmund u. F. Zymalkowski, Chem. Ber. 86, 37 [1953].

<sup>11)</sup> K. Ziegler u. H. Zeiser, Liebigs Ann. Chem. 485, 174 [1931].

dungen entstehen in exothermer Reaktion primär nach folgendem Schema, wobei das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur nahezu vollständig auf der Seite der Komplexverbindung liegt.



Die Enthalpieänderung der Reaktion (1) ist der Bindungsaffinität der Donator-Acceptor-Bindung proportional und darf als relative Bildungsenthalpie der Komplexverbindung angesehen werden. Relativ ist sie, weil sie im wesentlichen durch Differenzbildung zwischen der exothermen Reaktion (1) und der endothermen Reaktion (2) zustandekommt.



Aluminium-alkyle, Aluminium-alkylhalogenide, Aluminium-dialkylhydride, Aluminium-trihalogenide u. a. m. sind assoziiert, wobei vorwiegend die Zweier-Assoziate zu dominieren scheinen<sup>12,13</sup>).

Diese Erscheinung kann man unter dem Begriff der Autokomplexbildung<sup>14</sup>) zusammenfassen (s. Tafel 1).

Tafel 1. Dissoziationsenergien einiger Autokomplexe

	Diss.-Energie	
$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6 \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{CH}_3)_3 \dots$	20.2 Kcal	13)
$\text{Al}_2\text{Cl}_6 \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_3 \dots\dots\dots$	29.0 „	15)
$\text{Al}_2\text{Br}_6 \rightleftharpoons 2 \text{AlBr}_3 \dots\dots\dots$	26.5 „	15)
$\text{Al}_2\text{J}_6 \rightleftharpoons 2 \text{AlJ}_3 \dots\dots\dots$	22.5 „	15)

Wird z. B. ein Äther in einem Lösungsmittel wie Äthylbenzol in ein Kalorimeter gegeben und mit einer bekannten Menge von Aluminium-triäthyl umgesetzt, so ist die relative Bildungsenthalpie des Ätherates unmittelbar zu messen, da alle Reaktionspartner vor und nach der Reaktion in dem Lösungsmittel löslich sind und Verdünnungsenthalpien so klein sind, daß sie nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

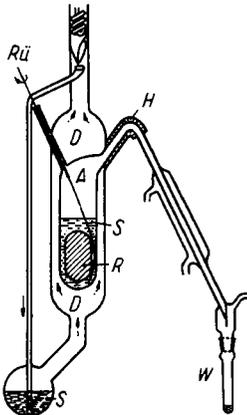
<sup>12)</sup> F. Fehér u. W. Kolb, *Naturwissenschaften* 27, 615 [1939]; K. W. F. Kohlrausch u. J. Wagner, *Z. physik. Chem., Abt. B* 52, 185 [1942]; L. O. Brockway u. N. R. Davidson, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 3287 [1941]; N. R. Davidson, J. C. Huggill, H. A. Skinner u. L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* 36, 1212 [1940]; R. H. Wiswall jr. u. C. P. Smyth, *J. chem. Physics* 9, 352 [1941]; H. A. Skinner u. L. E. Sutton, *Nature [London]* 156, 601 [1945]; K. S. Pitzer u. H. S. Gutowsky, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 2204 [1946]; R. E. Rundle, ebenda 69, 1327 [1947]; K. S. Pitzer u. R. K. Sheline, *J. chem. Physics* 16, 552, 668 [1948]; C. E. Coates, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 4, 217 [1950]; P. H. Lewis u. R. E. Rundle, *J. chem. Physics* 21, 986 [1953].

<sup>13)</sup> A. W. Laubengayer u. W. F. Gilliam, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 477 [1941].

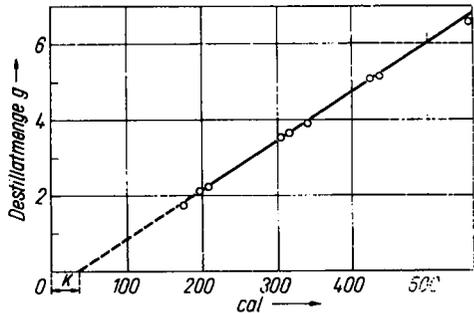
<sup>14)</sup> Die Ursache der Komplex- wie der Autokomplexbildung scheint, wie neuere Untersuchungen zeigen, zu einem beträchtlichen Teil nach dem Coulombschen Gesetz deutbar zu sein. E. Bonitz, unveröffentlicht.

<sup>15)</sup> W. Fischer u. O. Rahlfs, *Z. anorg. Chem.* 205, 1 [1932].

Abbild. 5 zeigt schematisch das für diese Messungen verwendete Kalorimeter<sup>16)</sup>. Die Siedeflüssigkeit, in die der Reaktionsraum (Glas oder Metallgefäß) eintaucht, wird im eigenen Dampf bis zu ihrem Siedepunkt erwärmt und konstant auf dieser Temperatur gehalten. Dazu dient der Dampfthermostat. Ein besonders konstruierter Rührer beseitigt



Abbild. 5. Isothermes Verdampfungskalorimeter (schematisch). R = Reaktionsraum, S = Siedeflüssigkeit, W = Wägeröhrchen, D = Dampfthermostat, H = Heizwicklung, Rü = Rührer



Abbild. 6. Charakteristik des Verdampfungskalorimeters für Methylenchlorid als Siedeflüssigkeit

Flüssigkeit in cal/g ist, umso größer der Effekt. Als Siedeflüssigkeit eignen sich z. B. Methylenchlorid (Sdp. 41°), Chloroform (Sdp. 61°), Kohlenstofftetrachlorid (Sdp. 76.6°) und Cyclohexan (Sdp. 80.8°).

Abbild. 6 zeigt die Charakteristik des Kalorimeters für Methylenchlorid<sup>17)</sup>, mit dem die Messungen ausgeführt wurden. Die Meßpunkte sind durch elektrische Eichung ermittelt worden. Die Steigung der Geraden entspricht der Verdampfungsenthalpie des Methylenchlorids (77,5 cal/g). Die extrapolierte Gerade geht nicht durch den Nullpunkt, weil der Raum A während der Messung vorübergehend eine etwas höhere Temperatur als der Dampfthermostat annimmt.

Das Messen mit dem Verdampfungskalorimeter sowie das elektrische Eichensind grundsätzlich gleichartige Vorgänge. Sie erfordern nur wenige Minuten Aufmerksamkeit. Wenn eine Wärmemenge im Reaktionsraum entstanden ist, bleibt das Kalorimeter etwa 10–15 Min. sich selbst überlassen. Ist der Wärmeausgleich erfolgt, so hört die Destillation der Siedeflüssigkeit in das Wägeröhrchen auf. Die Umrechnung der Destillatmenge in Kalorien erfolgt an Hand der linearen Funktion (Abbild. 6)<sup>18)</sup>.

Wie Tafel 2 zeigt, liegen die relativen Bildungsenthalpien der aliphatischen Ätherate des Aluminium-triäthyls alle etwa bei 11 Kcal/Mol, lediglich der 5-Ring des Tetrahydrofurans gibt einen etwas höheren Wert. Aromatische Äther wie Anisol und Diphenyläther unterscheiden sich scharf von den aliphatischen Äthern. Die Werte liegen bei 2–3 Kcal/Mol und sind daher nur

<sup>16)</sup> Ausführliche Beschreibung s. E. Bonitz, Dissertat. Aachen, 1953.

<sup>17)</sup> Konstant siedende Fraktion eines technischen Produktes, Sdp. 40°.

<sup>18)</sup> Die Methode eignet sich für das Arbeiten im chemischen Laboratorium, wenn es auf Schnelligkeit ankommt und eine Genauigkeit von  $\pm 2\%$  genügt. Bei längerer Übung ist eine Genauigkeit von  $\pm 0.5\%$  zu erreichen.

mit wesentlich geringerer Genauigkeit als die übrigen zu messen. Außerdem wirkt sich ein größeres Molekulargewicht erschwerend aus, da man nicht mit demselben großen Ätherüberschuß wie bei den niederen aliphatischen Äthern

Tafel 2. Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen

	$-\Delta H$ Kcal/Mol		$-\Delta H$ Kcal/Mol
Diäthyläther .....	11.2	Diphenyloxyd .....	0.0
<i>n</i> -Dipropyläther .....	11.1	Thiophen .....	0.0
<i>n</i> -Dibutyläther .....	11.0	Dimethylanilin .....	11.5
Methyl- <i>n</i> -butyläther ...	11.6	Dimethyl-cyclohexylamin	17.2
Tetrahydrofuran .....	14.0	Pyridin .....	19.4
1,4-Dioxan .....	10.7	Chinolin .....	20.1
Diphenyläther .....	(2.7)	Isochinolin .....	20.7
Anisol .....	(2.3)		---

messen kann. Mittelwertbildung innerhalb einer Meßreihe (s. Experimente) ist nicht möglich, da die Werte zunehmend kleiner werden. Vielleicht darf hier mit einer merkbaren Dissoziation des aromatischen Aluminium-triäthylätherates in die Komponenten gerechnet werden. Alle Stickstoffverbindungen geben größere Enthalpieänderungen als die Äther. So gibt Dimethylanilin im Gegensatz zu Anisol noch einen relativ hohen Wert von 11 Kcal.

Interessant ist der Vergleich zwischen dem Dimethylanilin mit 11.5 Kcal und dem Dimethyl-cyclohexylamin (= Hexahydro-dimethylanilin) mit 17.2 Kcal. Die Zunahme der Basizität, die in der größeren Enthalpieänderung zum Ausdruck kommt, darf wohl durch die fehlende Mesomeriemöglichkeit bei der Hexahydro-Verbindungedeutet werden.

Die Pyridinbasen geben Enthalpieänderungen, die mit etwa 20 Kcal relativ hoch liegen. Die Komplexverbindung des Isochinolins mit Aluminium-triäthyl ist in Teil I dieser Arbeit beschrieben.

### III. Elektrochemie aluminium-organischer Verbindungen I (Konduktometrische und potentiometrische Titration)

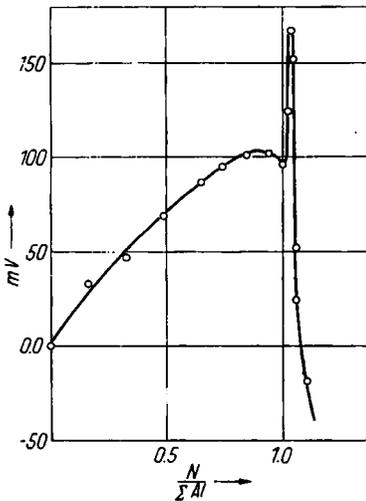
Wie bereits in der Einleitung zu Teil I erwähnt, wurde bei Temperaturmessungen mit blanken Thermolementen eine geringe elektrische Leitfähigkeit an Lösungen von Aluminium-triäthyl in Benzol beobachtet, die bei Zusatz von Stoffen, die mit dem Aluminiumalkyl Komplexverbindungen bilden, relativ stark ansteigt.

Auf Grund der Ergebnisse von Teil I lag es nahe, derartige Komplexbildungen durch Messen von Leitfähigkeitsänderungen zu verfolgen. Wo in Lösungen elektrische Leitfähigkeiten auftreten, sind zugleich auch Potentialänderungen z. B. zwischen zwei verschiedenen Metallelektroden zu finden, die man ebenfalls zum Verfolgen derartiger Umsetzungen verwenden kann.

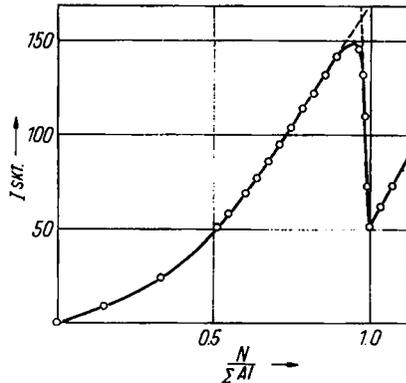
Abbild. 7 zeigt die Potentialänderung zwischen einer blanken Platin- und einer Silberelektrode in Abhängigkeit vom Mol.-Verhältnis  $N/\Sigma Al$  ( $N = \text{Mol Isochinolin}$ ,  $\Sigma Al = \text{Mol } AlR_3 + \text{Mol } HAlR_2$ ). Für  $N/\Sigma Al = 1.0$  haben  $AlR_3$  und

$\text{HAIR}_2$  beide den Komplex mit je 1 Mol. Isochinolin gebildet. Der reversible Gelb-Rot-Umschlag fällt genau mit dem Minimum bei  $N/\Sigma\text{Al} = 1.0$  zusammen.

Da anfangs keine Leitfähigkeitsmeßbrücke zur Verfügung stand, wurde folgendermaßen gemessen: Zwei blanke Platindrähte tauchten während der Titration in die Cyclohexan-Lösung, an beide wurde 110 Volt Gleichspannung gelegt und mit einem Spiegalgalvanometer die Änderung des Stromdurchganges durch die Lösung gemessen. Infolgedes der geringen absoluten Leitfähigkeit fließen dabei Ströme von etwa  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  A, so daß die Polarisation an den Elektroden vernachlässigt werden kann. Auch hier (Abbild. 8) fällt der reversible Gelb-Rot-Umschlag mit dem scharfen Minimum bei  $N/\Sigma\text{Al} = 1,0$  zusammen.



Abbild. 7. Potentiometrische Titration: Aluminium-triäthyl (leicht Al-H- haltig) mit Isochinolin in Cyclohexan bei 20°



Abbild. 8. Leitfähigkeitstitration: Mischung von 97% Aluminium-triäthyl und 3% Diäthyl-aluminiumhydrid mit Isochinolin in Cyclohexan bei 20°

Die in Abbild. 7 und 8 wiedergegebenen Titrationskurven verlaufen ungewöhnlich. Die Einzelvorgänge, die im Zusammenwirken den Kurvenverlauf ergeben, sind auf folgendem Wege gefunden worden:

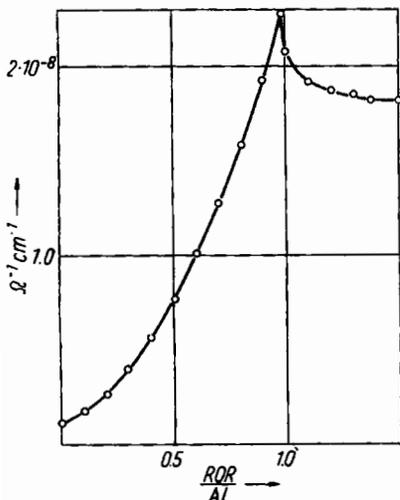
Mit Hilfe einer Wechselstrom-Meßbrücke (Philips PR 9500) war es möglich, eine Leitfähigkeitsmeßzelle mit einer Zellenkonstanten  $c = 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  zu verwenden. Diese Meßbrücke gibt die Möglichkeit, störende Kapazitäten der Meßzelle und evtl. auch der abgeschirmten Zuleitungen zur Meßzelle auszugleichen, so daß Widerstände zwischen  $10^5$ – $10^7$  Ohm mit ausreichender Genauigkeit (ca.  $\pm 0.5\%$ ) zu messen sind. Die Zelle selbst wurde auf  $\pm 0,05^\circ$  temperaturkonstant gehalten. Die Leitfähigkeitstitrationen (Abbild. 9–12, 14–17 und 20) sind mit dieser Meßanordnung durchgeführt worden.

Durch Äthylenbehandlung unter Druck bei  $60^\circ$  wurde ein weitgehend hydridfreies Aluminium-triäthyl-Präparat erhalten<sup>1,2)</sup> und über eine Füllkörperkolonne (s. Abbild. 24) i. Vak. destilliert. Die beste Fraktion zeigte folgende Ergebnisse:

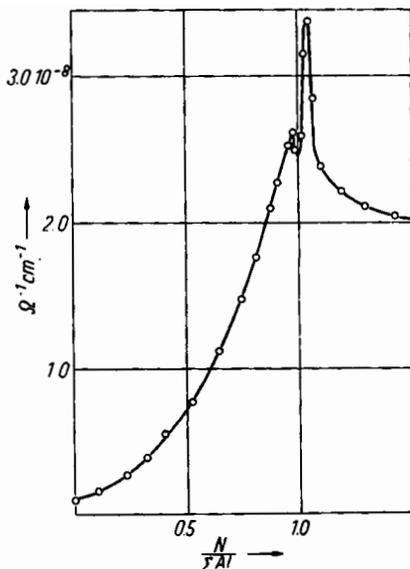
1. Abbild. 9 zeigt die Titrationskurve des hochgereinigten Aluminium-triäthyls mit reinstem Diäthyläther als Maßflüssigkeit. Die Kurve besitzt ein scharfes Maximum der elektrischen Leitfähigkeit, das 2% vor Erreichen

des Mol.-Verhältnisses  $ROR/Al = 1.0$  liegt; d. h. die Einwaage an Aluminium-triäthyl enthält noch 2 Mol% eines zweiten Stoffes, der mit Diäthyläther nicht titrierbar ist.

2. Die Titrationskurve (Abbild. 10) des gleichen Präparates unter Verwendung von Isochinolin als Maßflüssigkeit besitzt zwei Maxima der Leitfähigkeit. Das erste deckt sich mit dem der Äthertitration, das zweite liegt



Abbild. 9. Leitfähigkeitstiteration: Aluminium-triäthyl mit Diäthyläther in Benzol bei 15°



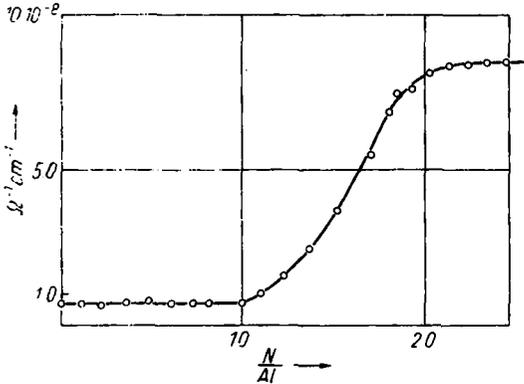
Abbild. 10. Leitfähigkeitstiteration: Mischung von 98% Aluminium-triäthyl und 2% Diäthyl-aluminiumhydrid mit Isochinolin in Benzol bei 30°

im Gebiet, in dem über das Mol.-Verhältnis 1:1 hinaus überschüssiges Isochinolin zugegen ist (s. u.). Das Minimum zwischen beiden liegt genau beim Mol.-Verhältnis  $N/\Sigma Al = 1.0$ . Da an dieser Stelle der Gelb-Rot-Umschlag erfolgt, der die Anwesenheit von Diäthyl-aluminiumhydrid anzeigt, darf geschlossen werden, daß das verwendete Aluminium-triäthyl-Präparat zu 98 Mol% aus  $Al(C_2H_5)_3$  und zu 2 Mol% aus  $HAL(C_2H_5)_2$  besteht. Damit ist zugleich indirekt der Nachweis verbunden, daß das Präparat frei von  $C_2H_5OAl(C_2H_5)_2$  ist.

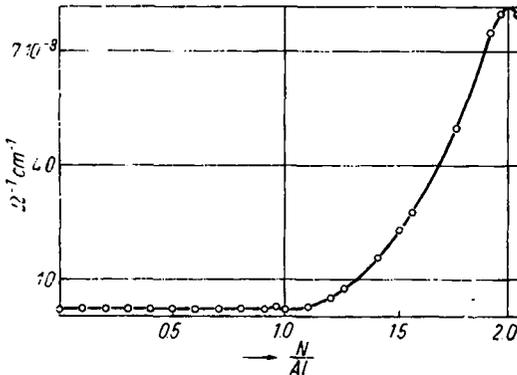
Anschließend wurde das Verhalten reiner Dialkyl-aluminiumhydride bei der Isochinolin-Titration untersucht. Die Abbild. 11–13 zeigen die Ergebnisse. Sämtliche bisher untersuchten reinen Dialkyl-aluminiumhydride, einschließlich des Dimethyl-aluminiumhydrids, geben bei dieser Titration bis zum Mol.-Verhältnis  $N/Al = 1.0$  keine Leitfähigkeitsänderungen (bzw. Potentialänderungen)<sup>19)</sup>. Vom Mol.-Verhältnis  $N/Al = 1.0$  bis  $N/Al = 2.0$  erfolgt dage-

<sup>19)</sup> Die geringen Änderungen in Abbild. 13 sind durch mangelhafte Temperaturkonstanz verursacht. Das kleine Maximum in Abbild. 12 vor dem Hauptanstieg beruht auf einer Besonderheit des  $HAL(CH_3)_2$ . Es verschwindet, wenn ein Meßpunktabstand  $> 4$  Min. gewählt wird.

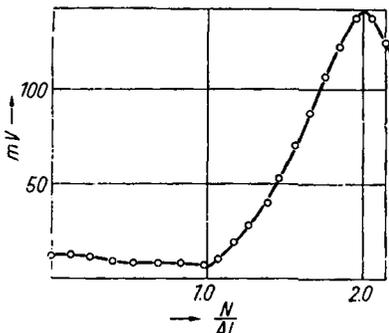
gen ein beträchtlicher Anstieg der Leitfähigkeit. Entweder wird bei 2.0 ein Maximum durchlaufen (Abbild. 12 und 13) oder kurz danach ein Höchstwert erreicht (Abbild. 11). Bei



Abbild. 11. Leitfähigkeitstiteration: Diisobutyl-aluminiumhydrid mit Isochinolin in Benzol bei 30°



Abbild. 12. Leitfähigkeitstiteration: Dimethyl-aluminiumhydrid mit Isochinolin in Benzol bei 50°



Abbild. 13. Potentiometrische Titeration: Diäthyl-aluminiumhydrid mit Isochinolin in Cyclohexan bei 20°

1.0 beginnt der Leitfähigkeitsanstieg in demselben Augenblick, in dem der Farbumschlag Farblos → Rot einsetzt. Solange die

Leitfähigkeit ansteigt, nimmt die Intensität der Rotfärbung zu. Der Endpunkt dieser Intensitätszunahme ist mit dem Auge keineswegs in der Schärfe wie auf dem Diagramm zu erkennen.

Beim Auftreten der Rotfärbung ändern sich die Verhältnisse in den Lösungen grundsätzlich. Das gilt ganz allgemein für alle diese Systeme, sobald der Komplexbildner im Überschuß über das Mol.-Verhältnis 1:1 zugesetzt ist. Beim Überschuß des Komplexbildners sind Sekundärreaktionen möglich, wie an der geringeren Reproduzierbarkeit der Titerationskurven nach dem Äquivalenzpunkt abgelesen werden

kann, bei Temperaturen um 30° aber noch so langsam, daß gut reproduzierbare Kurven anfallen, wenn man stets den gleichen Zeitabstand von Meßpunkt zu Meßpunkt einhält.

Wie oben gezeigt, ist es trotz großer Mühe nicht gelungen, ein Aluminiumtriäthyl-Präparat mit weniger als 2% Dialkylaluminiumhydrid zu gewinnen, wenn es zugleich auch frei von Äthoxydiäthylaluminium sein soll. Das Hydrid entsteht nämlich von neuem während der Destillation des Aluminiumtrialkyls

durch Olefinabspaltung. Abbild. 14 zeigt die Titrationskurve eines Präparates vor der Destillation unmittelbar nach der Äthylenbehandlung. Der Abszissenmaßstab ist gegenüber den übrigen Abbildungen vergrößert. An der Stelle 1.0 wird kein Minimum mehr durchlaufen wie in Abbild. 10. Die Anwesenheit von Hydrid ist visuell nicht mehr wahrzunehmen, jedoch erkennt man im Diagramm deutlich den Leitfähigkeitsanstieg, den ein geringer Hydridgehalt (weit unter 1 %) hervorruft. Aus der Unstetigkeit an der Stelle 1.0 kann bisher nur qualitativ auf die Anwesenheit von Hydrid geschlossen werden.

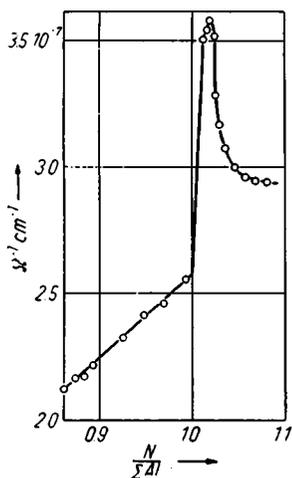


Abbildung 14. Leitfähigkeitstitrationskurve: Aluminium-triäthyl (mit sehr wenig Diäthylaluminiumhydrid verunreinigt) mit Isochinolin in Benzol bei 60°

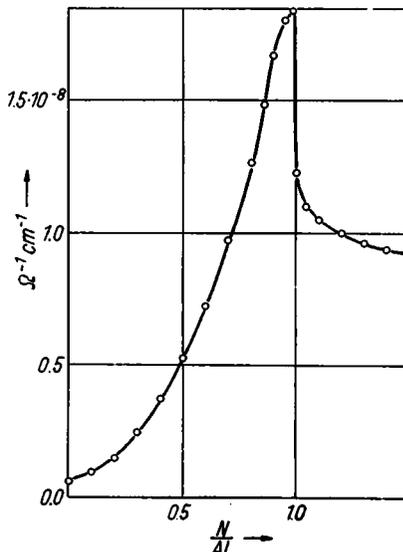
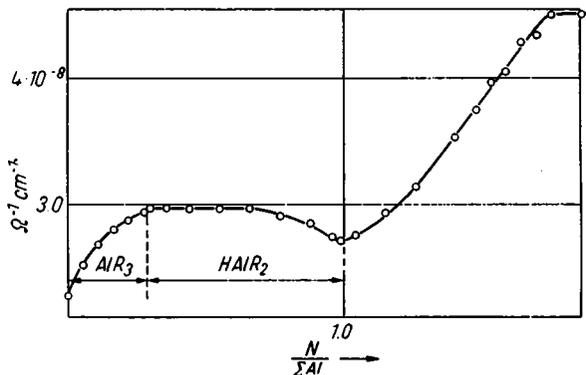


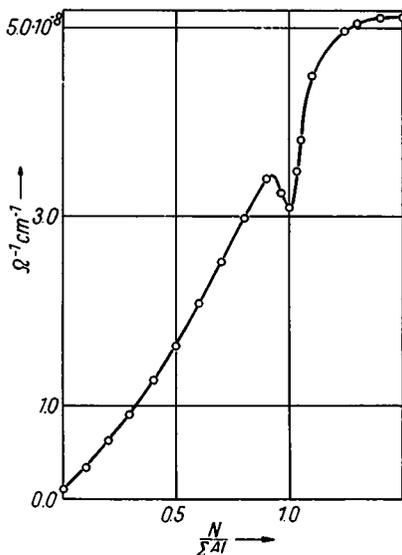
Abbildung 15. Leitfähigkeitstitrationskurve: Aluminium-trimethyl mit Isochinolin in Benzol bei 30°

Abbildung 15 zeigt die Isochinolin-Titration von Aluminium-trimethyl. Dies kann bei thermischer Belastung kein Dimethylaluminiumhydrid bilden. Es ist daher das einzige Beispiel für die Isochinolin-Titration eines absolut hydridfreien Aluminium-trialkyls.

Abbildung 10, 16 und 17 sind Beispiele für die quantitative Bestimmung von  $\text{AlR}_3$  neben  $\text{HAIR}_2$  und umgekehrt. Allgemein ist dazu zu sagen: Erfolgt bei der konduktometrischen Isochinolin-Titration am Anfang ein Leitfähigkeitsanstieg, so wird er durch die Anwesenheit von  $\text{AlR}_3$  verursacht und endet, sobald alles  $\text{AlR}_3$  den 1:1-Komplex mit Isochinolin gebildet hat. Wird bei weiterer Isochinolinzugabe ein Minimum durchlaufen, so zeigt der Abstand zwischen Maximum und Minimum unmittelbar die anwesende Menge des  $\text{HAIR}_2$  an. Im Minimum erfolgt der Gelb-Rot-Umschlag. Der weitere Verlauf der Titrationskurve ist für die quantitative Auswertung bedeutungslos.



Abbild. 16. Leitfähigkeitstiteration: Mischung von Didodecyl-aluminiumhydrid (71.2%) und Aluminium-undodecyl (28.8%) mit Isochinolin in Benzol bei 30°

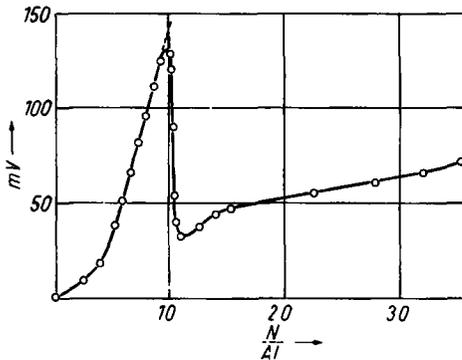


Abbild. 17. Leitfähigkeitstiteration: Mischung von Aluminium-triisobutyl (95%) und Diisobutyl-aluminiumhydrid (5%) mit Isochinolin in Benzol bei 30°

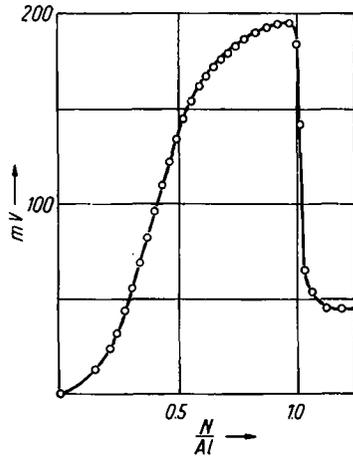
Da bei einer Analyse eine bekannte Einwaage zugrunde gelegt werden kann, ist die Gewichtsmenge  $AlR_3$  und  $HAIR_2$  unmittelbar berechenbar. Meist bleibt eine Differenz zur Einwaage von 2–3 %, die durch autoxydierte Anteile wie  $ROAlR_2$  hervorgerufen wird. Alkoxy-dialkyl-aluminium-Verbindungen werden bei der Titration nicht mitgemessen.

Mischungen aus Aluminium-trimethyl und Aluminium-dimethylhydrid sind prinzipiell nach der gleichen Methode analysierbar. Der gemessene Kurvenverlauf ist ebenfalls scharf strukturiert, aber nicht mit den oben beschriebenen Titrationskurven der höheren homologen Verbindungen direkt vergleichbar. Ferner kann der Gelb-Rot-Umschlag hier nicht zur visuellen Anzeige des Äquivalenzpunktes verwendet werden, da er sich über ein breites Gebiet erstreckt, d. h. schon weit vor der Stelle  $N/\Sigma Al = 1.0$  einsetzt.

Abbild. 18–20 zeigen gleichartige Untersuchungen an einer halogenhaltigen aluminium-organischen Verbindung. Das Diäthyl-aluminiumchlorid verhält sich bei der Isochinolin-Titration ähnlich wie ein Aluminiumalkyl. Die gemessenen Effekte sind sogar noch ausge-



Abbild. 18. Potentiometrische Titration: Diäthylaluminium-monochlorid mit Isochinolin in Cyclohexan bei 20°



Abbild. 19. Potentiometrische Titration: Diäthylaluminium - monochlorid mit Isochinolin in Cyclohexan bei 20°

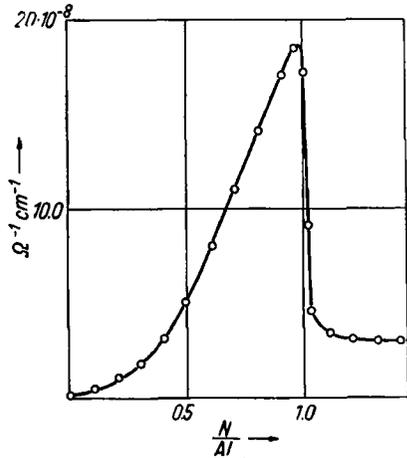
prägter und besser zu messen als an Aluminium-trialkylen und Dialkylhydriden. Abbild. 18 zeigt den Titrationsverlauf bis über das Mol.-Verhältnis 1:3 hinaus. Änderungen wie beim Mol.-Verhältnis 1:1 sind hier bei höheren Mol.-Verhältnissen ebensowenig wie bei den Aluminiumalkylen zu beobachten.

Die gemessenen Leitfähigkeitstitrationskurven setzen sich aus drei Arten von Kurvenästen zusammen:

1. Leitfähigkeitszunahmen,
2. Leitfähigkeitsabnahmen,
3. Bereiche ohne Leitfähigkeitsänderungen.

Beschränkt man die Betrachtung auf Aluminiumalkyle<sup>20)</sup> und Dialkylaluminiumhydride, so fallen im Experiment besonders stark die Leitfähigkeitszunahmen auf, von denen es zwei Arten gibt:

- a) Leitfähigkeitszunahme bis zum Mol.-Verhältnis 1:1,
- b) Leitfähigkeitszunahme vom Mol.-Verhältnis 1:1 bis 1:2.



Abbild. 20. Leitfähigkeitstiteration: Diäthylaluminium-monochlorid mit Isochinolin in Cyclohexan bei 30° (Abbild. 18 bis 20 zeigen Messungen an Präparaten verschiedener Herkunft)

<sup>20)</sup> Gilt sinngemäß auch für Verbindungen des Typs ClAlR<sub>2</sub>.

Die Leitfähigkeitszunahme vom Typ a) gibt es bei Aluminiumalkylen und die des Typs b) bei den Dialkyl-aluminiumhydriden.

Leitfähigkeitsabnahmen gibt es ebenfalls zwei Arten:

- a) Leitfähigkeitsabnahme nach Erreichen des Mol.-Verhältnisses 1:1,
- b) Leitfähigkeitsabnahme nach Erreichen des Mol.-Verhältnisses 1:2.

Titrationbereiche ohne Leitfähigkeitsänderungen gehören zu den Dialkyl-aluminiumhydriden bis zum Mol.-Verhältnis 1:1.

Im gegenwärtigen Zeitpunkt läßt sich zur Leitfähigkeitszunahme und -abnahme des Typs a) bereits einiges sagen, zu der des Typs b) ist noch keine theoretische Interpretation möglich. Die Bereiche ohne Leitfähigkeitsänderungen bei den Dialkyl-aluminiumhydriden sind, verglichen mit den starken Leitfähigkeitszunahmen im gleichen Titrationsbereich der Aluminiumalkyle, ebenfalls rätselhaft.

Die Vorgänge, die im Zusammenwirken die Leitfähigkeitszunahmen vom Typ a) ergeben, sind vermutlich folgende: Es fällt auf, daß der Typ a) mit Äthern wie mit Pyridinbasen bei Umsetzung mit  $AlR_3$  gemessen wird. Da wägbare Reaktionsprodukte einer Ätherspaltung bzw. Pyridinringöffnung (Substitution?) mit aluminium-organischen Verbindungen bei einer Reaktions-temperatur um  $30^{\circ}$  bisher nie gefunden wurden, entstammen die freien Ionen offenbar einer Heterolyse der Aluminium-Kohlenstoff-Bindung. Bisher sind nämlich an sämtlichen aluminium-organischen Verbindungen (einschließlich derjenigen, die Halogen enthalten), auch nach sehr sorgfältiger Reinigung Eigenleitfähigkeiten festgestellt worden, die je nach Art der Substanz und der Meßtemperatur zwischen  $10^{-9}$ – $10^{-7}$   $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  liegen, d. h. im gleichen Bereich wie die Verbindungen, die nach G. Jander als „wasserähnliche Lösungsmittel“<sup>21)</sup> bezeichnet werden.

Die Zunahme der Dissoziation (= Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit) infolge Komplexbildung z. B. mit Neutralbasen darf in erster Näherung proportional der Bindungsaffinität der semipolaren  $\text{>Al} \leftarrow \text{B}$ -Bindungen angesehen werden. Da bei sämtlichen oben beschriebenen Leitfähigkeitstitrationen die aluminium-organische Verbindung in etwa 0.1 molarer Lösung vorgelegt und die Base aus der Bürette zugesetzt wurde, so ist der Anfangswert der Leitfähigkeit an der Stelle 0.0 der Wert für die Eigenleitfähigkeit ( $\kappa_A$ ) der betreffenden aluminium-organischen Verbindung. Der Quotient aus der Maximalleitfähigkeit  $\kappa_{\text{max}}$  an der Stelle 1.0 und der Eigenleitfähigkeit  $\kappa_A$  kann zum Abschätzen von Affinitätsunterschieden zwischen verschiedenen  $\text{>Al} \leftarrow \text{B}$ -Bindungen z. B. ein und desselben Aluminiumalkyls verwendet werden (s. Tafel 3).

Die Leitfähigkeitsabnahme vom Typ a) kommt dadurch zustande, daß eine geringe Konzentration hochreaktionsfähiger Ionen im System gebildet wird, die mit einem geringen Äther- oder Pyridinbase-Überschuß relativ rasch weg-reagieren. Der die Ionen bildende Vorgang dagegen verläuft bei Zimmertemperatur recht langsam. Vielleicht ist an den „überscharfen“ Maxima der

<sup>21)</sup> G. Jander, „Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln“, Springer Verlag 1950.

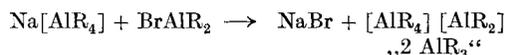
Tafel 3. Übersicht über vergleichbare Leitfähigkeitsmessungen

Acceptor- verbindung	Donator- verbindung	$\frac{\kappa_{\max}}{\kappa_A}$	Temp. °C	Lösungs- mittel	Abbild.
*)	I Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ... Diäthyläther	20	15	Benzol	3
	I Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ... Isochinolin	48	30	„	—
	II Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ... Isochinolin	51	10.5	„	4
	III Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ... Dibutyläther	17	24	n-Hexan	—
	III Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ... Dibutyläther	18	24	Benzol	—
	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ... Isochinolin	31	30	„	9
	ClAl(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ... Isochinolin	100	30	„	14
	Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> ... Isochinolin	29	30	„	11

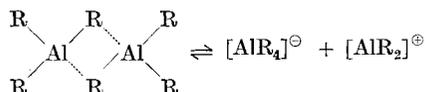
\*) Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> I–III Präparate verschiedener Herkunft.

Titrationen an der Stelle 1.0 schon der Beginn der Ätherspaltung bzw. Pyridinringöffnung (Substitution?) erkennbar.

Folgende schon länger bekannte Reaktionen haben Hinweise zur Formulierung der Eigendissoziation der Aluminiumalkyle gegeben<sup>22)</sup>:



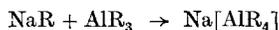
Diese Reaktion kann im Sinne von G. Jander<sup>21)</sup> als neutralisationen-analoge Reaktion verstanden werden, bei der das Natrium-aluminiumtetraalkyl die basenanaloge und das Dialkyl-aluminiumhalogenid die säurenanaloge Verbindung ist. Diese Reaktion liefert unmittelbar das Schema der Eigendissoziation der Aluminiumalkyle:



Dieses kann in zwei Teilreaktionen geschrieben werden:



Davon ist die Reaktion b) relativ stark exotherm und z. B. in folgender Gestalt realisierbar<sup>23)</sup>:



Die Reaktion a) dagegen muß relativ stark endotherm sein. Diese Reaktion erschien mir anfangs – energetisch abgeschätzt – kaum denkbar. Inzwischen haben sich Aluminium-Kationen (vermutlich  $[\text{AlR}_2]^\oplus$ ) neben gleichzeitig anwesenden Alkalimetall-Kationen ( $\text{Na}^\oplus$ ,  $\text{K}^\oplus$ ) unmittelbar polarographisch mit relativ großer Sicherheit nachweisen lassen<sup>24)</sup>.

In den oben beschriebenen Systemen werden ausschließlich Neutralbasen als Donatorverbindungen verwendet. Dabei ergeben sich im unpolaren Lö-

<sup>22)</sup> A. v. Grosse u. I. M. Mavity, J. org. Chemistry 5, 111 [1940].

<sup>23)</sup> F. Hein, Z. anorg. Chem. 141, 161 [1924]; F. Hein u. H. Pauling, Z. physik. Chem., Abt. A 165, 338 [1933].

<sup>24)</sup> E. Bonitz, unveröffentlicht.

sungsmittel nur sehr geringe Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit. Die Kleinheit dieser Werte ist keineswegs von Nachteil für die Anwendung der verschiedenen Meßmethoden, weil die Lösungsmittel ausschließlich unpolar, d.h. Nichtleiter des elektrischen Stromes sind und keinerlei Komplexbildungstendenz im chemischen Sinne den aluminium-organischen Verbindungen wie den Pyridinbasen und Äthern gegenüber zeigen. Wesentlich sind nicht die absoluten Größen der Leitfähigkeit, sondern die Leitfähigkeitsänderungen während einer Reaktion.

Die chemischen Umsetzungen in den beschriebenen Systemen verlaufen zum überwiegenden Teil nach Mechanismen, die dem unmittelbaren Beobachten verborgen bleiben. Aber ein gewisser Bruchteil der chemischen Reaktionen verläuft – wie die Untersuchungen zeigen – in Gestalt von Ionenreaktionen und ist daher mit elektrochemischen Methoden meßbar. Da beide Teile der chemischen Umsetzung, nämlich der nichtmeßbare Hauptanteil und der meßbare Bruchteil, wesensverwandt sind, spiegelt der meßbare Teil die Vorgänge des Gesamtumsatzes quantitativ wider.

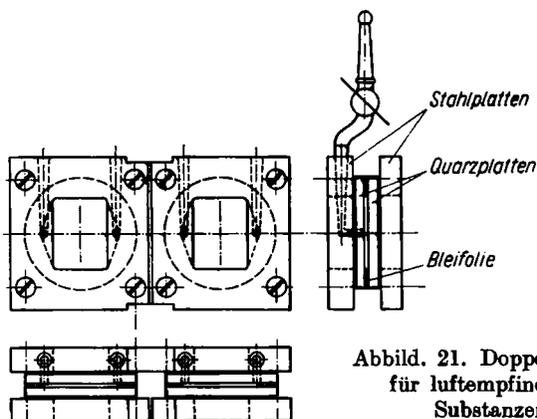
Im Gebiet metallorganischer Reaktionen lassen sich in gewisser Weise „kryptoionische Vorgänge“ im Meerweinschen Sinne<sup>25)</sup>, die hier zu einem mehr oder weniger großen Teil Reaktionen zwischen freien Ionen sein können, unmittelbar elektrochemisch verfolgen.

Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler bin ich zu sehr großem Dank verpflichtet, weil er mir diese Arbeiten ermöglichte und sie durch fruchtbare Diskussion förderte.

### Beschreibung der Versuche

#### I.

**Aufnahme der Spektren:** Bei der Wiedergabe der Spektren, die mit Hilfe eines Beckman-Spektralphotometers (Modell DU) gemessen worden sind, wurde  $\log \epsilon$  ( $\text{cm}^2/\text{mMol}$ ) in Abhängigkeit von der Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ) aufgetragen. Beim Berechnen von  $\log \epsilon$  wurde die eingewogene Isochinolinmenge zugrundegelegt<sup>26)</sup>. Für diesen Zweck wurden besonders konstruierte Durchströmküvetten (Abbild. 21) mit Quarz-Platten („Homosil“,



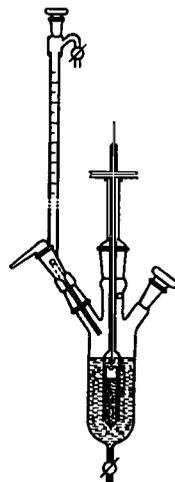
Abbild. 21. Doppelküvette für luftempfindliche Substanzen

<sup>25)</sup> H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 227 [1927].

<sup>26)</sup> Das Absorptionsspektrum der roten Verbindung (Abbild. 2, Kurve 3) ist in Gegenwart eines 10fach molaren Überschusses an Isochinolin gemessen.

Heraeus, Hanau) verwendet. Zwei voneinander unabhängige Küvetten sind auf eine Platte aus rostfreiem Stahl montiert. Je eine der beiden Quarzplatten ist doppelt durchbohrt. Die Dichtungs- wie die Abstandsfolie der Quarzplatten sind aus amalgamiertem Bleiblech. Die zweite Stahlplatte, von je vier Schrauben gehalten, drückt über eine Gummipolsterplatte die Küvette zusammen. Die Maße der Doppelküvette sind so gewählt, daß sie in das Beckman- wie das Zeiss-Spektralphotometer und das lichtelektrische Kolorimeter von Zeiss-Opton paßt. Im UV wurde mit einer Schichtdicke von 0,007 cm und im Sichtbaren von 0,1 cm gemessen.

Die Titration: Die zur Isochinolin-Titration verwendete Apparatur zeigt Abbild. 22. Die aluminium-organische Substanz wird in eine Reagenzglasampulle eingeschmolzen (1–10 g Einwaage) und mittels des KPG-Rührers eingeführt. Die Ampulle kann unmittelbar vor Beginn der Titration mit einem Glas- oder Metallstab an beiden Enden geöffnet werden. Als Lösungsmittel eignen sich z. B. Hexan, Cyclohexan oder Benzol, durch Kreislaufdestillation über Kalium-Natrium-Legierung wasserfrei gemacht. Die Isochinolinlösung in der Bürette braucht nicht unbedingt mit einer Stickstoffatmosphäre abgeschlossen zu sein, es genügt ein Silicagelröhrchen. Im Kolben dagegen wird unter vollständigem Luftausschluß gearbeitet. Ein leichter Stickstoff- oder Argon-Strom tritt von der Rückseite des mittleren Kolbenansatzes ein und entweicht durch eine Öffnung in der hohlen Rührerwelle oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Die Abnahme am Boden des Kolbens ist für die UV-Küvette bestimmt.



Abbild. 22. Apparatur zur Titration aluminium-organischer Verbindungen

#### Darstellung der beiden Komplexverbindungen

Verbindung I: 5 g Isochinolin werden in 50 cm Pentan gelöst und unter Rühren und Kühlung vorsichtig mit soviel Aluminium-triäthyl versetzt, bis die anfangs dunkelrote Färbung in Gelb umgeschlagen ist. Bei 0° kristallisiert die Komplexverbindung in gelben Nadeln aus, die auf einer Glasfritte abgesaugt und mehrfach aus Pentan umkristallisiert werden. Sämtliche Operationen müssen unter Stickstoff oder Argon ausgeführt werden.  
 $C_{15}H_{22}NAl$  (243.4) Ber. N 5.76 Al 11.1  $C_2H_6$  3 Moll. Gef. N 5.80 Al 11.0  $C_2H_6$  2.96 Moll.

Verbindung II wird analog erhalten, wenn an Stelle von Aluminium-triäthyl Diäthyl-aluminiumhydrid verwendet wird. Dabei schlägt die anfangs schwarz-rote Färbung in Farblos um, und die Lösung kristallisiert auch farblos aus.

$C_{13}H_{18}NAl$  (215.3) Ber. N 6.51 Al 12.6  $C_2H_6$  2 Moll. Gef. N 6.59 Al 12.4  $C_2H_6$  1.99 Moll.  
 Beide Verbindungen sind, unter Stickstoff eingeschmolzen, schon über zwei Jahre unverändert haltbar.

#### II.

Das reproduzierbare Arbeiten mit dem Kalorimeter hängt im wesentlichen vom gleichmäßigen Aufheben der Siedeverzüge ab. Dies wird durch einen in einer KPG-Hülse mit konstanter Drehzahl (600–800 Umdr./Min.) laufenden Rührer (Rü) erreicht. Er ist, soweit er in die Siedeflüssigkeit eintaucht, mit feinen Drahtspitzen besetzt, die bei der Rotation Wirbelfelder (Kavitation) erzeugen. Zugleich erzeugt der Rührer Konvektion. Als Material für den Rührer hat sich eine Spirale aus V2A-Stahldraht mit Kupferdrahtspitzen bewährt.

Das Dampfableitungsrohr aus dem Raume A muß erst ein Stück aufwärts geführt werden, bevor es in den Kühler einmündet; sonst bildet sich auf der Rohrinneenseite ein Flüssigkeitsfilm, der fortlaufend Flüssigkeit aus dem Raum A ins Wägeröhrchen zieht. Die Heizwicklung H zerstört diesen Flüssigkeitsfilm und sorgt zugleich dafür, daß der im Raum A entstehende Dampf auch wirklich in das Wägeröhrchen gelangt.

Zum Messen wird das Kalorimeter mit einer etwa 2 cm starken Wärmeisolation, z. B. aus Filz, versehen.

Die Base wurde in Äthylbenzol gelöst und etwa im zehnfach molaren Überschuß vorgelegt. Dann konnte mit einer Kalorimeterfüllung etwa vier- bis fünfmal gemessen werden, da eine 10–20-proz. Änderung der Wärmekapazität des Reaktionsraumes die lineare Charakteristik des Kalorimeters nicht ändert.

#### Beispiel einer Meßreihe für Dimethylanilin

Nr.	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (g)	Mol	Dest. Menge (g)	cal	Kcal/Mol	K
1.	2.835	0.0249	2.90	264	10.6	38
2.	2.413	0.0212	2.53	232	10.9	34
3.	3.290	0.0289	3.47	302	10.5	31
4.	3.904	0.0343	3.92	353	10.3	47

Mittelwert: 10.6 Kcal/Mol

Nach Korrektur auf 100% wirksames Aluminiumtriäthyl: 11.5 Kcal/Mol

(Literatur über Verdampfungskalorimeter<sup>27)</sup>)

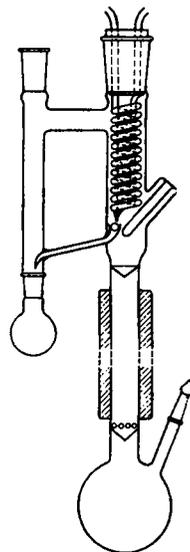
### III.

Abbild. 23 zeigt die Leitfähigkeitsmeßzelle. Sie besteht aus zwei konzentrischen Glasrohren, die durch einen Glasrohrsteg zusammengehalten werden. Auf die Innenwand des äußeren und die Außenwand des inneren Rohres ist je ein elastisches Silberblech (0.1 mm stark, Feinsilber, Degussa) geschoben. Durch den Steg sind die beiden Stromzuführungen (ebenfalls aus Silber), die in je einer Kontaktfahne enden, geführt und mit Araldit (Ciba) eingekittet. Die Elektrode hat den besonderen Vorteil, sich nach Herauschieben der beiden Silberblechzylinder bequem mit warmer Chromschwefelsäure reinigen zu lassen. Die Zelle steht in einer Titrationsapparatur, ähnlich der Abbild. 22. Das hier benutzte Titrationsgefäß ist doppelwandig und wird von der Thermostatenflüssigkeit umspült. Mit einem magnetischen Flügelrührer wird während der Titration, wie durch die Pfeile angegeben, Konvektion erzeugt.

Die potentiometrischen Titrations sind mit der Apparatur Abbild. 22 ausgeführt worden. Die Potentialänderungen wurden zwischen je einem blanken Platin- und einem Silberdraht mittels eines  $\rho_H$ -Meßverstärkers (Fa. U. Knick, Berlin, Type 5c) gemessen. Die Lösungsmittel waren auch hier durch Kreislaufdestillation über Kalium-Natrium-Legierung wasserfrei gemacht worden.



Abbild. 23. Leitfähigkeitsmeßzelle (Doppelzylinder-Tauchelektrode)



Abbild. 24. Destillierkolonne mit hahnlosem Kopf für luft- und schmiermittelpempfindliche Flüssigkeiten

<sup>27)</sup> A. Eucken u. R. Suhrmann, „Physik.-Chem. Praktikumsaufgaben“, Akad. Verl.-Ges., Leipzig, S. 75 [1937]; L. K. J. Tong u. W. O. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 67, 1278 [1945]; 68, 1355 [1946]; 69, 1402 [1947]; 69, 2245 [1947]; 71, 1925 [1949]; S. Ekegren, O. Öhrn, K. Granath u. P.-O. Kinell, Acta chem. scand. 4, 126 [1950].

Die zur Destillation der Aluminiumalkyle verwendete Kolonne zeigt Abbild. 24. Sie ist so gebaut, daß das Destillat nirgends mit Schmiermittel in Berührung kommt. Die Kühlschlange mit der Tropfspitze ist aus Kupfer, der Schlißkern, mit dem die Kühlschlange zu drehen ist, aus Messing. Die Abnahme des Destillats erfolgt über ein Trichterchen, in dem eine Glasperle liegt. Diese verschließt, durch den entstehenden Flüssigkeitsfilm gedichtet, die Abnahme für den Dampf. Nur die von der Tropfspitze fallenden Tropfen laufen zwischen der Glasperle und der Trichterinnenfläche hindurch und gelangen so in die Vorlage. Destilliert wurde in verdünnter Argon- oder Stickstoffatmosphäre.

#### 114. Fritz Micheel und Bernhard Schleppinghoff: Infrarotspektren von *N*-Acetyl- $\alpha$ -aminosäuren und Azlactonen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (W.)]  
(Eingegangen am 12. Februar 1955)

Es wurden die IR-Spektren einer größeren Anzahl von *N*-Acetyl- $\alpha$ -aminosäuren aufgenommen und die Lage der für bestimmte Atomgruppen charakteristischen Banden festgelegt. Bei einer Reihe von  $\alpha$ -Aminosäuren und *N*-Acetyl- $\alpha$ -aminosäuren finden sich Banden, die für ihre analytische Identifizierung geeignet sind.

Es sind in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen über die IR-Spektren von Amidin, Aminosäuren und Peptiden bekannt geworden<sup>1</sup>). Dabei lassen sich wichtige charakteristische Banden bestimmten Atomgruppen zuordnen. Von H. W. Thompson<sup>2</sup>) wurde das Spektrum des *N*-Acetyl-glycyl-glycins in weiterem Rahmen diskutiert.

Untersucht wurden eine größere Zahl von *N*-Acetyl- $\alpha$ -aminosäuren und das *N*-Acetyl-glycyl-glycin.

Die Aufnahmen erfolgten im IR-Spektrographen von Perkin-Elmer, Mod. 21, mit einem NaCl-Prisma unter Verwendung der Kaliumbromid-Methode<sup>3</sup>). In den Vergleichsstrahl wurde eine parallel zum Versuche hergestellte Kaliumbromidplatte gebreitet. Ferner wurden einige Messungen zu Vergleichszwecken in Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform ausgeführt.

Bei sämtlichen *N*-Acetyl- $\alpha$ -aminosäuren tritt im Bereich der H-Valenzschwingungen ( $3700\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ ) eine scharfe Bande in der Gegend von  $3350\text{ cm}^{-1}$  auf, die bei den freien Aminosäuren nicht vorkommt. Sie ist der N-H-Valenzschwingung zuzuordnen<sup>1</sup>) und findet sich auch bei monosubstituierten Amidin. Beim Tryptophan findet sich außerdem eine um  $60\text{ cm}^{-1}$  nach kürzeren Wellenlängen verschobene Bande, die der N-H-Valenzschwingung der NH-Gruppe im Ringe zuzuordnen sein dürfte. Eine Abweichung zeigt auch die *N*-Acetyl-glutaminsäure, bei der neben einer Bande bei  $3260\text{ cm}^{-1}$  eine zweite schwächere bei  $3100\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Bei allen *N*-Acetyl-aminosäuren findet sich ferner eine zweite, schwächere Bande bei  $2500\text{ cm}^{-1}$ , die

<sup>1</sup>) H. M. Randall, G. Fowler, N. Nelson u. J. R. Dange, *Infrared Determination of organic Structures*, New York 1952; R. E. Richards u. H. W. Thompson, *J. chem. Soc. [London]* 1947, 1248; H. W. Thompson, D. L. Nicholson u. L. N. Short, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 222 [1950]; G. B. B. M. Sutherland, *Advances Protein Chem.* 7, 291 [1952]; H. Lenormant, *Ann. Chimie* 5, 459 [1950]; S. Mizushima, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3490 [1950].

<sup>2</sup>) H. W. Thompson, D. L. Nicholson u. L. N. Short, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 231 [1950]. <sup>3</sup>) U. Schiedt u. H. Reinwein, *Z. Naturforsch.* 7b, 271 [1952].