

HEINZ REINHECKEL und DIETRICH JAHNKE

Über Reaktionen mit Aluminiumalkylen, I

Zur Reaktion von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Nitrilen, Isocyanaten und Isothiocyanaten

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 27. März 1964)

Triäthylaluminium reagiert mit Nitrilen im Molverhältnis 2:1 unter Bildung von Äthylketonen, wobei eine sechsgliedrige Zwischenverbindung angenommen wird. Äthyl-aluminium-sesquichlorid und Nitrile reagieren nicht miteinander. Isocyanate und Isothiocyanate werden sowohl durch Triäthylaluminium als auch durch Äthyl-aluminium-sesquichlorid zu *N*-substituierten Propionsäureamiden bzw. Thiopropionsäureamiden umgesetzt. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

Aluminiumalkyle werden in neuerer Zeit in immer größerem Umfang zur Alkylierung in der anorganischen, metallorganischen und organischen Chemie eingesetzt. Wir¹⁾ berichteten bereits über die Synthese von Ketonen aus Säurechloriden. Als Vergleich zur Grignard-Reaktion mit Nitrilen, Isocyanaten und Isothiocyanaten, die zu Ketonen, *N*-substituierten Carbonsäureamiden und Thiocarbonsäureamiden führt, haben wir die Reaktion dieser Verbindungen mit Triäthylaluminium und Äthylaluminium-sesquichlorid untersucht.

UMSETZUNG MIT NITRILEN

Nach H. GILMAN und K. E. MARPLE²⁾ zeigen aluminium- und zinkorganische Verbindungen die gleichen Reaktionen wie Grignard-Verbindungen, haben aber eine bedeutend geringere Reaktionsgeschwindigkeit als diese. Ebenso sind die Ausbeuten wesentlich kleiner. Aus ihren Beobachtungen und der Tatsache, daß aluminium- und zinkorganische Verbindungen mit Nitrilen reagieren (Benzonitril und Tri-*p*-tolyl-aluminium bzw. Di-*p*-tolyl-zink geben 17 bzw. 22% Phenyl-*p*-tolyl-ke-ton), schlossen sie, daß die von C. E. ENTEMANN und J. R. JOHNSON³⁾ für Grignard-Verbindungen aufgestellte Reihe des Aktivitätsabfalls funktioneller Gruppen auch für andere metallorganische, in unserem Fall aluminiumorganische Verbindungen gilt:



Außerdem wurden unseres Wissens Nitrile lediglich mit Dialkylaluminiumhydriden, besonders Diisobutylaluminiumhydrid und Na-Diisobutylalanat umgesetzt und zu Aldehyden

1) H. BERTSCH und H. REINHECKEL, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **64**, 881 [1962].

2) *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **55**, 133 [1936].

3) *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2900 [1933].

oder primären Aminen reduziert⁴⁾. In jüngster Zeit haben S. PASYNKIEWICZ und Mitarbb.⁵⁾ den Reaktionsverlauf zwischen Benzonitril und Äthylaluminium-Verbindungen studiert und IR-Messungen an 1:1-Komplexen von Benzonitril und Aluminiumalkyl durchgeführt.

Unsere Versuche zeigten, daß Triäthylaluminium und Benzonitril im Molverhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur nicht miteinander reagieren. Erst bei etwa 80° findet eine teilweise Umsetzung zu Propiophenon statt. Die geringe Ausbeute von 8% d. Th. ließ sich weder durch die Wahl des Lösungsmittels noch durch höhere Temperaturen oder längere Reaktionszeiten steigern.

Bei Anwendung von Triäthylaluminium im Molverhältnis 2 : 1 entsteht bei 80° hingegen Propiophenon zu 77% d. Th. Ebenso reagieren Laurinsäurenitril und Benzylcyanid zu Tetradecanon-(3) und 1-Phenyl-butanon-(2). Bei Bernsteinsäure-dinitril treten bei der Umsetzung auch Nebenreaktionen und Verharzungen auf. Jedoch bringt auch hier das Molverhältnis 2 : 1 pro Nitrilgruppe die höchste Ausbeute an Octandion-(3.6). Tab. 1 gibt eine Gegenüberstellung der Ausbeuten bei den angewandten Molverhältnissen.

Tab. 1. Umsetzung von Triäthylaluminium mit Nitrilen

Nitril	erhaltenes Keton	Ausb. (%) ^{a)} Molverhältnis	
		2:1	1:1
Benzonitril	Propiophenon	77	8
Laurinsäurenitril	Tetradecanon-(3)	89	21
Benzylcyanid	1-Phenyl-butanon-(2)	90	25
Bernsteinsäure-dinitril	Octandion-(3.6)	37.5 ^{b)}	13 ^{c)}

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte Nitril.

b) Molverhältnis 4:1.

c) Molverhältnis 2:1.

Äthyl-aluminium-sesquichlorid⁶⁾ setzt sich weder bei hohen Temperaturen noch im Molverhältnis 2:1 mit Benzonitril und Bernsteinsäure-dinitril um. Lediglich bei Umsetzung von Laurinsäurenitril und Benzylcyanid konnten IR-spektroskopisch Spuren der erwarteten Äthylketone nachgewiesen werden. Ähnlich erhielt L. D. APPERSON⁷⁾ mit Benzonitril und Phenyl-aluminium-sesquijodid 2% Benzophenon.

Den Reaktionsverlauf zwischen Triäthylaluminium und Nitrilen formulieren wir folgendermaßen. Ein Mol. Nitril lagert ein Mol. Triäthylaluminium unter Komplexbildung*) an und reagiert erst in Gegenwart eines zweiten Mol. Triäthylaluminium, wobei entgegengesetzt zur Grignard-Reaktion nach einem vorwiegend unpolaren

*¹⁾ Dieser kristalline 1:1-Komplex ergibt bei der Hydrolyse unverändertes Nitril, vgl. auch G. K. J. GIBSON und D. W. HUGHES, Chem. and Ind. 13, 544 [1964].

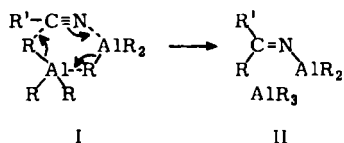
⁴⁾ GLOEILAMPENFABRIKEN, HOLLAND (N. V. Philips), Franz. Pat. 1 156 720, C 1959, 12942; L. J. SACHARKIN und J. M. CHORLINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 116, 422 [1957], C. A. 52, 8040^f [1958]; L. J. SACHARKIN und W. W. GAWRILENKO, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1960, 2245, C. A. 55, 14352ⁱ [1961].

⁵⁾ S. PASYNKIEWICZ, Privatmitteil.; S. PASYNKIEWICZ und K. STAROWIEYSKI, Roczniki Chem. 38, 331 [1964].

⁶⁾ Bei unseren Versuchen wurde ein Äthyl-aluminium-sesquichlorid der Zusammensetzung $(C_2H_5)_{1.35}AlCl_{1.65} \cong (C_2H_5)_2AlCl + 2 C_2H_5AlCl_2$ verwandt.

⁷⁾ Iowa State Coll. J. Sci. 16, 7 [1941].

Mechanismus ein sechsgliedriger Übergangszustand (I) mit einer Äthylgruppenverschiebung zu II angenommen wird.



Im Anschluß daran lagert sich das zweite Mol. Triäthylaluminium an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms an. Diese Äthylgruppenverschiebung tritt beim Äthyl-aluminium-sesquichlorid infolge der elektronenanziehenden Wirkung der Halogensubstituenten und der dadurch bedingten Verringerung der Elektronendichte am Aluminiumatom wesentlich schwerer ein. Äthyl-aluminium-sesquichlorid als wesentlich stärkere Lewis-Säure bevorzugt polare Reaktionsweise. Diese Tatsache ist auch als Bestätigung für den vorwiegend unpolaren Reaktionsablauf über den 6gliedrigen Übergangszustand I anzusehen.

Vom Triäthylaluminium wird bei der Reaktion nur eine Äthylgruppe ausgenutzt, d. h. nur $1/6$ der vorhandenen Äthylgruppen werden umgesetzt.

Eine Reduktion der Nitrilgruppe zur Aldehydgruppe, wie sie uns als Nebenreaktion von den polnischen Autoren⁵⁾ mitgeteilt wurde, ist besonders bei höheren Temperaturen denkbar, konnte aber in keinem der von uns durchgeführten Versuche in nennenswertem Umfang festgestellt werden.

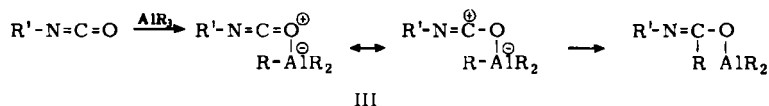
UMSETZUNG MIT ISOCYANATEN

Die Abstufung in der Reaktivität metallorganischer Verbindungen verläuft nach H. GILMAN und Mitarbb.^{2,8)} wie folgt:



Nach ihren Versuchsergebnissen reagiert Diäthylcadmium nicht mit Phenylisocyanat, Diäthylzink nur zu 16 und Triäthylaluminium zu 27% d. Th. zu Propionsäureanilid.

Wir stellten dagegen fest, daß die bei 0° äußerst heftige Reaktion von Triäthylaluminium mit Phenylisocyanat im Molverhältnis 1 : 1 95% und im Verhältnis 1 : 2 noch 87% d. Th. Propionsäureanilid liefert. Hier braucht ein cyclischer Übergangszustand von 6 oder gegebenenfalls 4 Gliedern nicht mehr thermisch angeregt zu werden. Durch Zustandekommen einer Oxonium-Carbonium-Struktur (III) ist in viel stärkerem Maße ein ionischer Charakter am Übergangszustand beteiligt. Das ermöglicht im Falle des Phenylisocyanats eine Wiederholung des Reaktionsablaufes, d. h. es können 2 Äthylgruppen der metallorganischen Verbindung ausgenutzt werden.



⁸⁾ H. GILMAN und J. F. NELSON, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **55**, 518 [1936].

Die aliphatischen Isocyanate sind weniger reaktionsfähig. So setzt sich Triäthylaluminium mit Methyl-, n-Butyl-, n-Octyl-, n-Tetradecyl- und n-Octadecylisocyanat nur noch im Molverhältnis 1 : 1 um, so daß $\frac{2}{3}$ der zur Verfügung stehenden Äthylgruppen nicht ausgenutzt werden. Hier macht sich das Fehlen des Phenylringes bemerkbar, denn beim Phenylisocyanat ist die Elektronendichte am Kohlenstoff der Isocyanatgruppe durch den Elektronensog des aromatischen Kernes wesentlich kleiner als in den aliphatischen Isocyanaten. Die Ausbeuten an Propionsäure-n-octadecylamid aus n-Octadecylisocyanat, das z. T. mit n-Hexadecylisocyanat verunreinigt ist, fallen durch verlustreiche Reinigung und schlechtes Kristallisationsvermögen des Amids zu niedrig aus, liegen aber bestimmt über 80% d. Th.

Günstiger verhält sich das Äthyl-aluminium-sesquichlorid, das mit den aliphatischen Isocyanaten im Molverhältnis 1 : 1 und mit Phenylisocyanat sogar im Molverhältnis 1 : 1.2 in gleich guten Ausbeuten wie Triäthylaluminium reagiert und demzufolge eine doppelt hohe Ausnutzung der Äthylgruppen zeigt. Es ist deshalb dem Triäthylaluminium bei der Umsetzung mit Isocyanaten vorzuziehen. Diese hohe Reaktionsfähigkeit des Sesquichlorids, das praktisch alle Äthylgruppen auf den Reaktionspartner überträgt, bestätigt den vorwiegend polaren Mechanismus dieser Reaktion. In Tab. 2 sind die Ausbeuten bei Verwendung beider Äthylaluminium-Verbindungen angegeben.

Tab. 2. Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Isocyanaten

-isocyanat	erhaltenes Amid	Ausb. (%) ^{a)}	
		Al(C ₂ H ₅) ₃ 1:1	(C ₂ H ₅) _{1,35} AlCl _{1,65} 1:1
Phenyl-	Propionsäureanilid	95	
		87 ^{b)}	98 ^{c)}
Methyl-	Propionsäure-methylamid	etwa 90 ^{d)}	—
n-Butyl-	Propionsäure-n-butylamid	99	98.5
n-Octyl-	Propionsäure-n-octylamid	89	81
n-Tetradecyl-	Propionsäure-n-tetradecylamid	89	98
n-Octadecyl-	Propionsäure-n-octadecylamid	(> 80 ^{d)})	(> 80 ^{d)})
		29	30

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf Isocyanat.

b) Molverhältnis 1:2.

c) Molverhältnis 1:1.2.

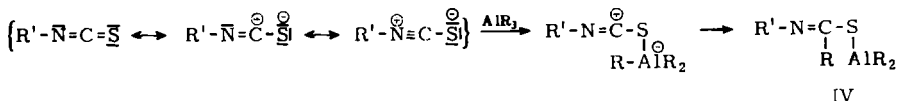
d) Vgl. dazu experimentellen Teil bzw. Tab. 6.

UMSETZUNG MIT ISOTHIOCYANATEN

Die Reaktion von Isothiocyanaten mit aluminium-, zink- oder cadmiumorganischen Verbindungen ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.

Analog dem Phenylisocyanat entsteht aus Triäthylaluminium und Phenylisothiocyanat Thiopropionsäureanilid, und auch mit aliphatischen Isothiocyanaten werden N-substituierte Thiopropionsäureamide erhalten. Der Unterschied zu den Isocyanaten besteht darin, daß Triäthylaluminium und Phenylisothiocyanat nur noch im Molverhältnis 1 : 1 reagieren, hingegen die aliphatischen Isothiocyanate im Molverhältnis 1 : 2. Tab. 3 gibt die Ausbeuten bei den angewandten Molverhältnissen an.

Für den Reaktionsmechanismus ist sowohl die Bildung einer Imonium-Carbonium-Struktur als auch das Auftreten eines S-Al-Komplexes denkbar, der zu einem quasionischen Eintritt des Äthylrestes führt (IV).



Tab. 3. Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Isothiocyanaten

-isothiocyanat	erhaltenes Amid	Ausb. (%)*)		
		Al(C ₂ H ₅) ₃ 1:1	(C ₂ H ₅) _{1,35} AlCl _{1,65} 1:2	(C ₂ H ₅) _{1,35} AlCl _{1,65} 1:1
Phenyl-	Thiopropionsäureanilid	96	26	66.5
n-Butyl-	Thiopropionsäure-n-butylamid	83	76	83
Methyl-	Thiopropionsäure-methylamid	92	82.5	58

*) Die Ausbeuten beziehen sich auf Isothiocyanat.

Die Ausnutzbarkeit der Äthylgruppen im Triäthylaluminium liegt also bei den Isothiocyanaten umgekehrt wie bei den Isocyanaten. Die Umsetzung mit Triäthylaluminium ist deshalb der mit Äthyl-aluminium-sesquichlorid vorzuziehen. Obwohl das Sesquichlorid noch gut mit Isothiocyanaten im Molverhältnis 1:1 reagiert (vgl. Tab. 3), ist seine Reaktivität im Vergleich zu den Isocyanaten abgeschwächt. Die Reaktion scheint also bezüglich der Polarität eine Zwischenstellung zu der mit Nitrilen oder Isocyanaten einzunehmen. Außerdem findet bei den aliphatischen Isothiocyanaten eine Nebenreaktion statt. Nach der Zersetzung des Reaktionsgemisches lassen sich überriechende Bestandteile, wahrscheinlich Thiopropionsäure oder Mercaptane, feststellen (evtl. Hinweis auf die Bildung eines S-Al-Komplexes).

Zum Vergleich soll hier nochmals die Alkylierung der Säurechloride angeführt werden. Die Arbeiten von S. PASYNKIEWICZ und Mitarbb.⁹⁾ beweisen den ausschließlich ionischen Reaktionsverlauf. Hier ergeben nur Äthyl-aluminium-sesquichlorid bzw. Äthyl-aluminium-dichlorid hohe Ausbeuten und keine Nebenprodukte. Schon bei Diäthyl-aluminiumchlorid geht die Ausbeute zurück, während mit Triäthylaluminium keine reinen Ketone mehr erhalten und schlechtere Ausbeuten erzielt werden¹⁾.

Tab. 4 bringt einen Überblick zum Reaktionsverhalten der Nitrile, Isothiocyanate, Isocyanate und Säurechloride mit beiden Äthylaluminium-Verbindungen.

Tab. 4. Molverhältnisse der Reaktionen zwischen Nitrilen, Isothiocyanaten, Isocyanaten oder Säurechloriden mit Äthylaluminium-Verbindungen

	Nitrile		Isothiocyanate		Isocyanate		Säurechloride ¹⁾	
	C ₆ H ₅ CN	C ₁₁ H ₂₃ CN	C ₆ H ₅ NCS	C ₄ H ₉ NCS	C ₆ H ₅ NCO	C ₄ H ₉ NCO	C ₆ H ₅ COCl	C ₃ H ₇ COCl
Al(C ₂ H ₅) ₃	2:1*) (77%)	2:1 (89%)	1:1 (96%)	1:2 (76%)	1:2 (87%)	1:1 (99%)	—	1:2.6 (31%)
(C ₂ H ₅) _{1,35} AlCl _{1,65}	—	Spuren	1:1 (67%)	1:1 (83%)	1:1.2 (98%)	1:1 (99%)	1:1.2 (80%)	1:1.2 (81%)

*) Die erste Zahl bedeutet die metallorganische Verbindung, die zweite den organischen Reaktionspartner.

Herrn Dr. F. FALK möchten wir für die unter seiner Leitung ausgeführten Mikroanalysen danken.

⁹⁾ W. DAHLIG, S. PASYNKIEWICZ und T. WOJNAROWSKI, Roczniki Chem. **34**, 401 [1960]; S. PASYNKIEWICZ, W. DAHLIG und T. WOJNAROWSKI, ebenda **37**, 31 [1963]; **38**, 67 [1964].

Tab. 5. Umsetzung von Triäthylaluminium mit Nitrilen im Molverhältnis 2:1 und 1:1

-nitril g (mMol)	Al(C ₂ H ₅) ₃ g (mMol)	erhaltenes Keton	Ausb. g (% d. Th.)	Sdp./Torr (n_D^{20})	2,4-DNPH Schmp.	Bemerkungen	Literaturangaben Sdp./Torr (Schmp.) 2,4-DNPH Schmp.
Benzo-							
10.3 (100)	25.0 (220)	Propiophenon	10.3 (77)	98—100°/12 (1.5266 a)	193—195°	rotgoldene Blättchen	92.5—94.5°/11 ¹¹⁾ 194—195° ¹⁾
14.5 (140)	16.0 (140)	Propiophenon	1.55 (8)	215—218°/760	—	aus Benzin	—
Laurinsäure-							
20.0 (110)	27.0 (240)	Tetradecanon-(3)	20.9 (89)	150—153°/12	47°	b)	152°/16 ¹²⁾ 74° ¹⁾
20.0 (110)	12.5 (110)	Tetradecanon-(3)	~5 c) (21 c)	Schmp. 32—33° 146—150°/12 c)	72°	b)	(34°) ¹³⁾ —

a) Lit.¹⁰⁾: n_D^{20} 1.5270.b) Das 2,4-DNPH zeigt ein anomales Schmelzverhalten. Aus Methanol werden orangefarbene Blättchen vom Schmp. 47° erhalten. Bei einer neuerlichen Umkristallisation aus Methanol entstehen chromgelbe Nadeln vom Schmp. 72°. Es wird sich hierbei wahrscheinlich um *cis-trans*-Isomere an der C=N-Doppelbindung handeln. Beide Isomere zeigen die gleiche Analyse.

c) Das Rohprodukt (12 g) ist mit Laurinsäurenitril stark verunreinigt. Ausbeutebestimmung auf Grund des IR-Spektrums.

10) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 332, 317 [1904].

11) H. THIERFELDER und K. DAIBER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 130, 393 [1923].

12) E. BLAISE und G. GUÉRIN, Bull. Soc. chim. France [3] 29, 1208 [1903].

13) N. MAXIM, Ann. Chimie [10] 9, 75 [1928].

Benzylcyanid							
11.7 (100)	24.0	1-Phenylbutanon-(2)	13.3	108—110°/12	144—145° d)	gelbe Nadeln	108°/12 ¹³⁾ 147° ¹⁾
	(210)		(90)	(1.5115)		aus Äthanol	
17.5 (150)	17.5	1-Phenylbutanon-(2) e)	5.5	106—115°/11	—	—	—
	(150)		(25)				
Bernsteinsäure-di-							
6.0 (75)	36.5	Octandion-(3.6) g)	4.0	103—105°/17	—	—	98°/14 ¹⁴⁾ —
	(320) f)		(37.5)	Schmp. 34° b)			(34—35°) ¹⁴⁾
8.0 (100)	23.0	Octandion-(3.6) g)	1.85	98—102°/13	—	—	—
	(200) i)		(13)				

d) Das orangefarbene Isomere (Lit.¹⁾: Schmp. 124°) konnte nicht rein erhalten werden, da es sich bei der Umkristallisation in das wahrscheinlich stabilere Isomere umlagerte.

e) Zum Teil bilden sich bei der Reaktion unlösliche Harze.

f) Molverhältnis 4:1.

g) Das Gemisch färbt sich während der Reaktion beim Zutropfen erst gelb, dann orange und gegen Ende tief rot. Die wäbr. Phase ist nach der Zersetzung dunkelbraun.

h) Blätter aus Benzol.

i) Molverhältnis 2:1.

14) E. BLAISE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 506 [1914].

Tab. 6. Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Isocyanaten im Molverhältnis 1:1

-isocyanat g (mMol)	Al(C ₂ H ₅) ₃ g (mMol)	(C ₂ H ₅) ₃ AlCl _{1,5} g (mMol)	erhaltenes Propionsäureamid	Ausb. g (% d. Th.)	Sdp./Torr (76°)	Literatur Sdp./Torr
Phenyl- 13.0 (110)	13.5 (120)	—	-anilid	15.5 (95) a)	Schmp. 104.5°	Schmp. 105° ¹⁵⁾
18.0 (150)	—	15.6 (125) b)	-anilid	22.0 (98)	Schmp. 98—102°	—
n-Butyl- 6.05 (61)	7.0 (62)	—	-n-butylamid	7.8 (99)	120—122.5°/7 77—78°/0.8 (1.4414)	235—237°/760 ¹⁶⁾
7.4 (75)	—	10.0 (80)	-n-butylamid	9.5 (98.5)	125—127°/9	—
n-Octyl- 22.5 (145)	17.0 (150)	—	-n-octylamid	23.9 (89)	174—176°/12 Schmp. 22—24° (1.4505)	120—122°/1.5 ¹⁷⁾
15.5 (100)	—	14.0 (110)	-n-octylamid	15.0 (81)	174—176°/12	—
n-Tetradecyl- 15.0 (63)	8.0 (70)	—	-n-tetradecylamid	15.0 (89)	225—230°/10	—
15.0 (63)	—	8.6 (69)	-n-tetradecylamid	16.6 (98)	Schmp. 60—61.5° 226—235°/12	—
n-Octadecyl- c) 25.0 (85)	10.0 (88)	—	-n-octadecylamid	8.0 (29) d)	Schmp. 62°	Schmp. 77—77.5° ¹⁸⁾
15.0 (51)	—	7.0 (56)	-n-octadecylamid	5.0 (30) e)	Schmp. 60—62°	—

a) Bei Umsetzung im Molverhältnis 1:2 beträgt die Ausb. 87% d. Th. b) Molverhältnis 1:1.2; in absol. Heptan. c) Enthält etwas Hexadecylisocyanat. d) Die Aufarbeitung ergibt etwa 23 g (~83% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 25—35°, das 6mal aus Benzol umkristallisiert werden muß. e) Die Aufarbeitung ergibt 14 g (~84% d. Th.) Rohprodukt.

¹⁵⁾ C. G. RERICK und J. H. BORNHANN, J. Amer. chem. Soc. **35**, 1284 [1913].

¹⁶⁾ E. I. DU PONT DE NEMOURS U. CO. (E. L. Martin) Amer. Pat. 2 357 484 [1941], C. A. **39**, 3094 [1945].

¹⁷⁾ H. W. GRIMMEL, A. GUENTHER und J. F. MORGAN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 540 [1946].

¹⁸⁾ B. A. HUNTER, Iowa State Coll. J. Sci. **15**, 223 [1941], C. A. **36**, 4475 [1942].

Tab. 7. Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Isothiocyanaten im Molverhältnis 1:1

-isothiocyanat g (mMol)	Al(C ₂ H ₅) ₃ g (mMol)	(C ₂ H ₅) _{1.35} AlCl _{1.65} g (mMol)	erhaltenes Thiopropion- säureamid	Ausb. g (% d. Th.)	Sdp./Torr (n _D ²⁰)
Phenyl- a) 6.8 (50)	6.3 (55)	—	-anilid	7.9 (96)	Schmp. 64—65° b)
13.5 (100)	—	13.8 (110)	-anilid	11.0 (66.5)	Schmp. 63—65.5°
n-Butyl- 11.5 (100)	12.5 (110)	—	-n-butylamid	12.0 (83) c)	139—141°/10 99.5—100.5°/1 (1.5250)
11.5 (100)	—	12.5 (100)	-n-butylamid	12.0 (83)	139—143°/10
Methyl- 14.6 (200)	25.0 (220)	—	-methylamid	19.0 (92) d)	128°/10 119.6—120.3°/7 (1.5602)
14.6 (200)	—	27.5 (220)	-methylamid	12.0 (58)	126—132°/10

a) In absol. Hexan.

b) Lit.¹⁹⁾: 67—67.5°.

c) Bei Umsetzung im Molverhältnis 1:2 beträgt die Ausb. 76% d. Th.

d) Bei Umsetzung im Molverhältnis 1:2 beträgt die Ausb. 82.5% d. Th.

Tab. 8. Analysendaten der dargestellten Verbindungen

Keton bzw. Amid	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	S
Propiophenon-2.4-DNPH	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₄ (314.3)	Ber. 57.32 Gef. 57.00	4.49 4.96	17.83 17.83	— —
Tetradecanon-(3)	C ₁₄ H ₂₈ O (212.4)	Ber. 79.17 Gef. 79.30	13.29 13.01	— —	— —
2.4-DNPH orange gelbes chromgelbes	C ₂₀ H ₃₂ N ₄ O ₄ (392.5)	Ber. 61.20 Gef. 61.50	8.22 8.32	14.27 14.90	— —
1-Phenyl-butanon-(2)	C ₁₀ H ₁₂ O (184.2)	Ber. 81.03 Gef. 81.34	8.16 8.46	— —	— —
2.4-DNPH	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₄ (328.3)	Ber. 58.53 Gef. 58.89	4.91 4.88	17.06 17.33	— —
Octandion-(3.6)	C ₈ H ₁₄ O ₂ (142.2)	Ber. 67.57 Gef. 67.90	9.93 9.87	— —	— —
Propionsäureanilid	C ₉ H ₁₁ NO (149.2)	Ber. 72.45 Gef. 72.78	7.43 7.67	9.39 9.52	— —
Propionsäure-n-butylamid	C ₇ H ₁₅ NO (129.2)	Ber. 65.07 Gef. 65.30	11.70 11.58	10.84 10.78	— —
Propionsäure-n-octylamid	C ₁₁ H ₂₃ NO (185.3)	Ber. 71.29 Gef. 71.60	12.51 12.77	7.56 7.38	— —
Propionsäure-n-tetradecylamid	C ₁₇ H ₃₅ NO (269.5)	Ber. 75.77 Gef. 76.00	13.10 13.25	5.20 5.15	— —
Propionsäure-n-octadecylamid	C ₂₁ H ₄₃ NO (325.5)	Ber. 77.48 Gef. 77.38	13.32 13.66	4.31 5.14	— —
Thiopropionsäureanilid	C ₉ H ₁₁ NS (165.3)	Ber. 65.41 Gef. 65.10	6.71 6.72	8.48 8.67	19.40 19.36
Thiopropionsäure-n-butylamid	C ₇ H ₁₅ NS (145.3)	Ber. 57.87 Gef. 58.01	10.41 10.80	9.64 9.84	22.07 21.94
Thiopropionsäure-methylamid	C ₄ H ₉ NS (103.2)	Ber. 46.55 Gef. 46.49	8.79 8.61	13.58 13.81	31.07 30.87

19) F. SACHS und H. LOEVY, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 587 [1903].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Umsetzung von Triäthylaluminium mit Nitrilen

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wird unter Reinstickstoff und Rühren *Triäthylaluminium* mit 10 ccm absol. Benzol auf 80° erhitzt und im Verlauf von 30 Min. das *Nitril*, in 10 ccm absol. Benzol gelöst, zutropft. Die blaßgelb gefärbte Reaktionsmischung wird nach weiterem 2stdg. Rühren bei 80° auf Raumtemperatur gekühlt. Nach Zufügen von 50 ccm Äther wird nacheinander mit Äther/Methanol und Methanol zersetzt sowie mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert. Die wäbr. Phase wird noch 3 mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers unter Normaldruck wird der gelbe Rückstand fraktioniert.

Spezielle Mengenangaben der eingesetzten Verbindungen sowie Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der erhaltenen *Äthylketone* und ihrer *2,4-Dinitro-phenylhydrazone* sind in Tab. 5 und 8 zusammengestellt.

2. Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

In der unter 1. beschriebenen Apparatur wird unter Reinstickstoff und Rühren bei 0° innerhalb von 30 Min. das *Isocyanat* bzw. *Isothiocyanat* in 10 ccm absol. Benzol zu *Triäthylaluminium* bzw. *Äthyl-aluminium-sesquichlorid* und 10 ccm absol. Benzol getropft. Das gelbe Gemisch wird 1 Stde. bei Raumtemperatur und 1 Stde. bei 80° gerührt. Hydrolyse und Aufarbeitung erfolgen wie bei 1. Nach Verdampfen des Äthers wird der Rückstand aus Benzin umkristallisiert oder fraktioniert.

Spezielle Mengenangaben der eingesetzten Verbindungen sowie Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der erhaltenen *Propionsäureamide* bzw. *Thiopropionsäureamide* sind in Tab. 6, 7 und 8 aufgeführt.

3. Umsetzung von Triäthylaluminium mit Methylisocyanat im Molverhältnis 1:1

6.8 g etwa 25-proz. *Methylisocyanat* ($\leq 1.7 \text{ g} \approx 30 \text{ mMol}$) in 10 ccm absol. Benzol werden in der unter 1. beschriebenen Apparatur unter Reinstickstoff und Rühren bei -20 bis -10° mit 3.5 g (30 mMol) *Triäthylaluminium* umgesetzt und anschließend 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 ccm Äther wird bei -10° mit 3 ccm Wasser zersetzt, das Gemisch bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt und mit 6 ccm konz. Kalilauge alkalisch gemacht. Die äther. Lösung wird abgetrennt und der Rückstand 3 mal mit Äther ausgewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen werden über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Fraktionierung des Rückstandes ergibt 2.4 g (etwa 92% d. Th.) *Propionsäure-methylamid* vom Sdp.₉₀ 145–148°, Sdp.₃₀ 121–124°, Sdp.₁ 65–67°, n_D^{20} 1.4363 (Lit.²⁰⁾; Sdp.₉₀ 146°, n_D^{25} 1.4345).

²⁰⁾ G. F. D'ALELIO und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 59, 109 [1937].