

Heinz Reinheckel, Dietrich Jahnke und Günter Kretzschmar

Über Reaktionen mit Aluminiumalkylen, III<sup>1)</sup>

## Zum Mechanismus der Reaktion von Triäthylaluminium mit Isocyanaten und Isothiocyanaten \*)

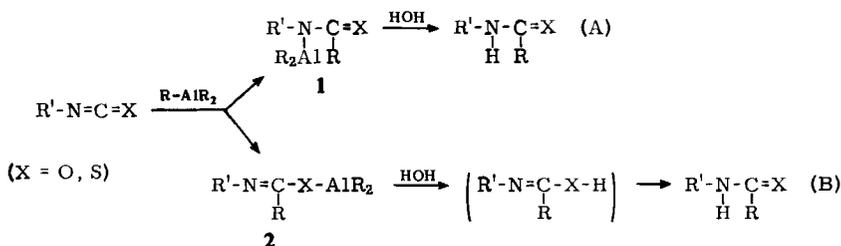
Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof  
(Eingegangen am 10. April 1965)

■

Triäthylaluminium reagiert mit Isocyanaten der allgemeinen Formel  $R'-N=C=O$  ( $R'$  = Phenyl, n-, sek., iso-Butyl) über eine Zwischenverbindung, in der eine Al-N-Bindung vorliegt (Ionium-Carbonium-Mesomerie im Übergangszustand). Triäthylaluminium und tert.-Butylisocyanat reagieren hingegen teilweise über eine Zwischenverbindung mit einer Al-O-Bindung (Oxonium-Carbonium-Mesomerie im Übergangszustand). Die Reaktion von Triäthylaluminium mit Isothiocyanaten der allgemeinen Formel  $R'-N=C=S$  ( $R'$  = Phenyl, n-, iso-, tert.-Butyl) verläuft analog den Isocyanaten über eine Zwischenverbindung mit Al-N-Bindung.

■

Bei unseren Untersuchungen über Reaktionen von Alkyl-aluminiumverbindungen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten<sup>2)</sup> studierten wir am Beispiel des Phenylisocyanats und -isothiocyanats sowie der isomeren Butylisocyanate und -isothiocyanate die beiden in Frage kommenden Reaktionsmechanismen: Addition der aluminiumorganischen Verbindung an die N=C-Doppelbindung (A) oder an die C=O- bzw. C=S-Doppelbindung (B).



In der Literatur wurde bis jetzt bei ähnlichen Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen nur der Weg B angegeben. An Grignard-Reaktionen untersuchten Gilman und Kinney<sup>3)</sup> die Umsetzung von Phenylisocyanat und -isothiocyanat mit

\*) Auszugsweise vorgetragen von D. Jahnke, Hauptjahrestagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR in Leipzig, Okt. 1964; vgl. dazu Z. Chem. 5, 75 (1965).

1) II. Mittelteil.: H. Reinheckel, Oléagineux 20, 31 (1965).

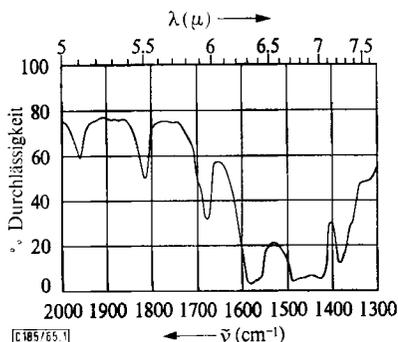
2) H. Reinheckel und D. Jahnke, Chem. Ber. 97, 2661 (1964).

3) H. Gilman und C. R. Kinney, J. Amer. chem. Soc. 46, 493 (1924).

Phenylmagnesiumbromid. Obwohl sie nicht eindeutig den Typ der Addition für Isocyanate nach B prüfen konnten, zeigten sie, daß die Addition nicht an der  $N=C$ -Doppelbindung erfolgt. Sie bewiesen gleichzeitig an Hand der Umsetzung von Phenylisothiocyanat mit Phenylmagnesiumbromid, daß nur der Reaktionsweg B gilt. In einem neueren Patent<sup>3a)</sup> wird diese Reaktion über substituierte *N*-Dialkylaluminium-carbonsäureamide oder -thiocarbonsäureamide formuliert, ohne daß ein Beweis für den Angriff des Aluminiumtrialkyls am Stickstoff der Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppe gegeben wird. Wir verfolgten die Addition der aluminiumorganischen Verbindung IR-spektroskopisch und präparativ.

### IR-Spektroskopische Untersuchungen an Isocyanaten

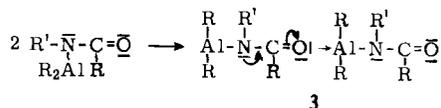
Nach der Umsetzung von Triäthylaluminium und Isocyanat müssen entsprechend den eingangs formulierten Reaktionswegen A und B vor der Hydrolyse des Gemisches entweder Zwischenverbindung 1 oder 2 bzw. ein Gemisch von 1 und 2 vorliegen. Darüber sollten IR-Aufnahmen Auskunft geben. Liegt nach der Reaktion 1 vor, müßte die Bande der  $C=O$ -Doppelbindung auftreten. Bei Berücksichtigung des Aluminiums am Stickstoff und des damit verbundenen Abzugs an Elektronen vom Sauerstoff sollte sie zwischen 1700 und 1800/cm erscheinen. Liegt dagegen 2 vor, müßte die Bande der  $N=C$ -Doppelbindung auftreten. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit Phenylisocyanat und den vier isomeren Butylisocyanaten in Benzol durchgeführt. Bei einer Verzweigung des organischen Restes an der Isocyanatgruppe könnte aus sterischen Gründen Zwischenverbindung 2 bevorzugt sein. Die IR-Spektren wurden einmal nach Reaktion bei Raumtemperatur und zum anderen nach einstündigem Erhitzen auf 80° und Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommen. Sie zeigen beim *n*-, sek.- und iso-Butylisocyanat eine starke Bande bei 1585/cm mit einer Schulter bei 1560/cm bzw. beim Phenylisocyanat bei 1575/cm und Schulter bei 1560/cm und eine mittelstarke Bande bei 1675/cm (Abbild. 1).



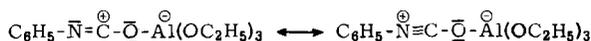
Abbild. 1. IR-Spektrum des Umsetzungsproduktes von Triäthylaluminium und sek.-Butylisocyanat in Benzol (50-proz.; 1960 und 1815/cm Lösungsmittelbanden)

Letztere Bande tritt gleichfalls bei den entsprechenden Propionsäureamiden auf und ist der  $C=O$ -Bande in sek.-Säureamiden zuzuordnen. Wir nehmen an, daß die starke Bande bei 1585/cm der  $\nu$ CO-Schwingung eines Assoziats (3) zuzuordnen ist.

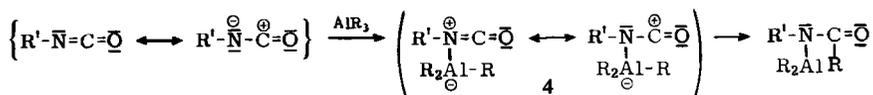
<sup>3a)</sup> Farbenfabriken Bayer AG (Erf. K. Reinert, O. Bayer und G. Oertel), D. A. S. 1 167 833 (1962), C. 1965, 13-2210.



Aluminiumorganische Verbindungen treten nur in Ausnahmefällen monomer auf. Sie geben durch Ausbildung von Elektronenmangelbindungen dimere Assoziate oder bilden mit Elektronendonatoren Addukte. Wir nehmen deshalb an, daß ein Molekül der Zwischenverbindung 1 aus Triäthylaluminium und Isocyanat (Angriff des Aluminiums am Stickstoff der Isocyanatgruppe) sich mit einem der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs in die Elektronenlücke des Aluminiums eines zweiten Moleküls einlagert. Das so gebildete Assoziat 3 kann bimolekular oder höhermolekular sein. Dadurch treten zwei C=O-Banden im Spektrum auf, die durch Assoziatbildung abgeschwächte Bande der endständigen C=O-Gruppe bei 1675 und die zweite, starke Bande der an der Assoziatbildung beteiligten C=O-Gruppen bei 1585/cm. Die starke Frequenzverminderung der zweiten Bande um ca. 100/cm ist dadurch verständlich, daß das Aluminium des einen Moleküls Elektronen vom Sauerstoff eines anderen Moleküls beansprucht. Eine N=C-Doppelbindung konnten wir mit Sicherheit nicht beobachten, da im normalen Erwartungsbereich der N=C-Valenzschwingung keine Absorption auftritt, welche der Form nach eine N=C-Schwingung sein könnte. Die Ausbeuten bestätigen diese Zuordnung. *Pestemer* und *Lauerer*<sup>4)</sup> indessen fanden bei ihren Umsetzungen von Aluminiumäthylat mit Phenylisocyanat in den IR-Spektren eine Bande bei 1750/cm, die sie der N≡C-Dreifachbindung der einen mesomeren Form bei einem Angriff des Aluminiums am Sauerstoff zuschreiben:



Daß wir keine Bande oberhalb von 1700/cm gefunden haben, sehen wir als Stütze unserer Annahmen durch die genannte Arbeit an. Danach ist für die Umsetzung von Triäthylaluminium mit Isocyanaten folgender Reaktionsmechanismus wahrscheinlich gemacht worden, der im Gegensatz zur Grignard-Reaktion steht:



Die Umsetzung verläuft vorwiegend polar oder ionisch über einen Übergangszustand mit Imonium-Carbonium-Mesomerie (4). Lediglich beim tert.-Butylisocyanat scheinen beide Zwischenverbindungen 1 und 2 vorzuliegen, da neben den Banden bei 1550 und 1580/cm eine mittelstarke Bande bei 1630/cm auftritt, die wir der νN=C-Schwingung zuordnen. Die Lage bei 1630/cm wäre erwartungsgemäß zu tief, wenn nur ein Angriff des Aluminiums am Sauerstoff stattfände. Es ist aber aus den oben genannten Gründen sehr wahrscheinlich, daß im Reaktionsgemisch auch

<sup>4)</sup> *M. Pestemer* und *D. Lauerer*, *Angew. Chem.* **72**, 612 (1960).

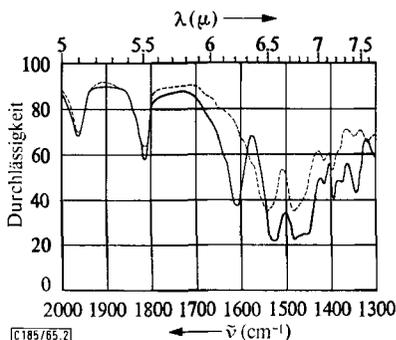


Aus **1** muß ein *N*-substituiertes Propionsäure-*N*-methyramid (**6**), aus **2** ein am Stickstoff substituierter Propionimidssäure-methylester (**7**) entstehen. Von diesen erwarteten Verbindungen wird aus Phenylisocyanat in 74-proz. Ausbeute reines *N*-Methylpropionsäureanilid erhalten, identisch mit authentischem Material aus Methylanilin und Propionylchlorid. Im IR-Spektrum zeigt sich die starke Bande der C=O-Gruppe in Säureamiden bei 1675/cm. Das Fehlen einer NH-Bande beweist das Vorliegen eines tert.-Säureamids. Spaltung und gleichzeitige Nitrierung mit heißer, verdünnter Salpetersäure gibt 2,4-Dinitro-*N*-methyl-anilin. Damit sind die IR-spektroskopischen Messungen und gleichzeitig unsere Ansicht über die Bildung des Assoziates **3** bewiesen.

### IR-Spektroskopische Untersuchungen an Isothiocyanaten

Analog wie bei den Isocyanaten haben wir die IR-Messungen mit Phenylisothiocyanat und isomeren Butylisothiocyanaten in Benzol vorgenommen. Wenn das Reaktionsgemisch aus Triäthylaluminium und Isothiocyanat nur bei Raumtemperatur belassen wird, zeigen die Spektren eine mittelstarke Bande zwischen 1595 und 1615/cm (n-Butyl- 1595/cm, iso-Butyl- 1615/cm) und eine stärkere Bande zwischen 1530 und 1535/cm (n-Butyl- 1535/cm, iso-Butyl- 1530/cm, tert.-Butyl- 1535/cm) (Abbild. 2).

Abbild. 2. IR-Spektren der Umsetzungsprodukte von Triäthylaluminium und iso-Butylisothiocyanat in Benzol (50-proz.)  
 — bei Raumtemperatur und  
 - - - bei 80° (1960 und 1815/cm Lösungsmittelbanden)

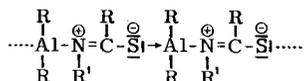


Erstere Bande ordnen wir evtl. der Valenzschwingung der N=C-Doppelbindung zu. Die zweite Bande zwischen 1530 und 1535/cm im Reaktionsgemisch findet sich auch nach der Hydrolyse im Endprodukt (z. B. Thiopropionsäure-n-butylamid 1540/cm).

Wir nehmen an, daß es sich beide Male um die gleiche Schwingung handelt. Da im Reaktionsgemisch  $\nu_{\text{NH}}$  eindeutig fehlt, kann es sich auch nicht um eine  $\delta_{\text{NH}}$  handeln (in Analogie zu den Amiden). *Kutzelnigg* und *Mecke*<sup>4a)</sup> beschreiben im Thioacetamid u. a. eine Bande bei 1482/cm, die sie als Valenzschwingung des Molekülgerüsts erkannten, wobei der Doppelbindungscharakter der C=S-Bindung abgeschwächt wird und die C-N-Bindung einen stärkeren Doppelbindungscharakter annimmt. Diese Bande wird durch den Einfluß von Metallen, z. B. im Thioacetamid-Kupferchlorid-Komplex, noch durch Frequenzerhöhung nach 1515/cm hin verschoben, also Zunahme des Doppelbindungscharakters der C-N-Bindung auf Kosten desjenigen der C=S-Bindung.

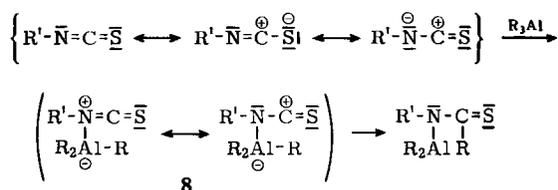
<sup>4a)</sup> *W. Kutzelnigg* und *R. Mecke*, Spectrochim. Acta [London] **17**, 530 (1961).

Wir glauben daher annehmen zu müssen, daß die Bande bei 1530 bis 1535/cm einer Schwingung der N—C=S-Gruppierung zuzuordnen ist. Auf jeden Fall ist diese Bande an das Vorhandensein einer C=S-Bindung geknüpft, auch wenn sie nicht der C=S-Valenzschwingung selbst zugeordnet werden kann. Wir hätten es in diesem Falle mit folgender Struktur zu tun:



Im Endprodukt tritt dann an Stelle des Metallatoms Wasserstoff, wobei es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in solchen Systemen kommen kann<sup>4a)</sup>. Beide Banden, sowohl die im Reaktionsgemisch als auch die des Endproduktes, weisen eine vergleichbare Intensität auf. Im langwelligen Bereich ist die Identifizierung einer  $\nu\text{C}=\text{S}$ -Bande viel schwieriger, da in dem in Frage kommenden Bereich mehrere starke Schwingungen auftreten. Im Endprodukt tritt dann die  $\nu\text{NH}$ -Schwingung bei 3230/cm auf, welche vor der Hydrolyse des Reaktionsgemisches in diesem fehlte.

Nach einstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 80° ist die Bande zwischen 1595 und 1615/cm verschwunden, und es tritt nur noch die der Struktur N—C=S zuzuordnende gering verschoben zwischen 1540 und 1545/cm auf (n-Butyl- 1545, iso-Butyl- 1540, tert.-Butyl- 1540/cm). Die Reaktion verläuft also wie bei den Isocyanaten und entgegengesetzt den bisher gemachten Erfahrungen über einen Übergangszustand mit Imonium-Carbonium-Mesomerie (8).



### Präparative Untersuchungen an Isothiocyanaten

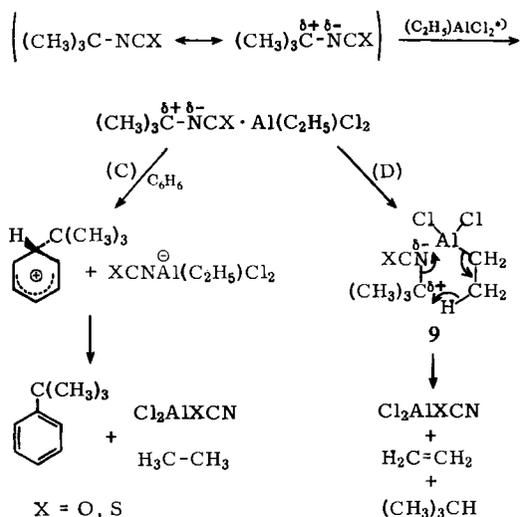
Die Ausbeute an Thiopropionsäureamid (mit Triäthylaluminium Molverhältnis 1 : 1) geht beim iso-Butylisothiocyanat gegenüber den früheren Umsetzungen<sup>2)</sup> schwach zurück (79%) und ist beim tert.-Butylisothiocyanat schon deutlich geringer (59%). Außerdem reagieren beide Isothiocyanate nicht mehr im Molverhältnis 1 : 2 miteinander. Dafür sind zum Teil sterische Gründe verantwortlich zu machen.

Analog der Umsetzung von tert.-Butylisocyanat geben Äthyl-aluminium-sesquichlorid und tert.-Butylisothiocyanat kein tert.-Butylamid. Auch die Ausbeute an Thiopropionsäure-isobutylamid ist geringer geworden (67%). Auf Grund der starken Polarisierung der C—N-Bindung durch die tert.-Butylgruppe tragen sowohl tert.-Butylisocyanat als auch -isothiocyanat schon fast ionischen Charakter, so daß die starke Lewis-Säure Äthyl-aluminium-sesquichlorid am Lösungsmittel Benzol eine Friedel-Crafts-Reaktion bewirkt (C).

Endprodukte sind tert.-Butylbenzol und geringe Mengen höherer Substitutionsprodukte sowie Äthan.

Im Fall des tert.-Butylisothiocyanates kann das Rhodanid-Ion nach der Zersetzung des Ansatzes in der wäßrigen Lösung mit Eisen(III)-chlorid nachgewiesen werden.

Umsetzung ohne Lösungsmittel führt zu Isobutan und Äthylen. Letzteres wurde gaschromatographisch als Äthylenbromid nachgewiesen, Isobutan wurde in Kühlfallen aufgefangen und durch seinen Siedepunkt identifiziert. Für diese Reaktion

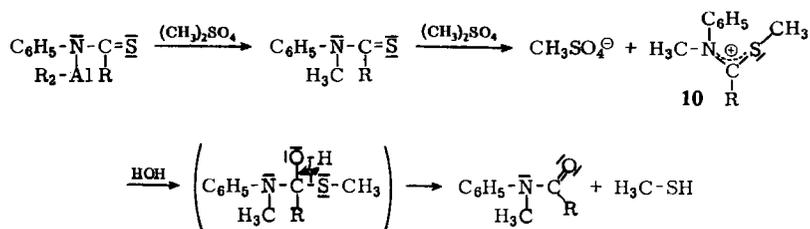


schlagen wir Weg D über einen weniger polaren, sechsgliedrigen Übergangszustand (9) vor. Würde diese Reaktion einen vorwiegend ionischen Verlauf nehmen, müßte sie, wie *Pasynkiewicz* und Mitarbb.<sup>5)</sup> bei der Umsetzung von Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Äthylchlorid feststellten, zu Isobuten und Äthan führen. Bei unseren Versuchen ist dagegen gaschromatographisch weder Isobuten noch im Bromierungsprodukt Isobutylenbromid feststellbar. Damit wird die Annahme des sechsgliedrigen Übergangszustandes unterstützt. Ähnlich verhalten sich auch iso- und sek.-Butylisocyanat und iso-Butylisothiocyanat gegenüber Äthyl-aluminium-sesquichlorid. Die entsprechenden Amide entstehen zwar noch in mäßigen Ausbeuten, als Nebenprodukte treten jedoch auch hier Butylbenzole auf, wenn in Benzol als Lösungsmittel gearbeitet wird.

Die analog dem Phenylisocyanat durchgeführte Alkylierung des Reaktionsgemisches aus Triäthylaluminium und Phenylisothiocyanat mit Dimethylsulfat gibt ein in Benzol schwer und in Äther unlösliches, dickflüssiges, orangerotes Öl und als ätherlösliche Verbindung *N*-Methyl-propionsäureanilid. Letzteres entsteht dadurch, daß überschüssiges Dimethylsulfat primär entstandenes *N*-Methyl-thiopropionsäureanilid am Schwefel methyliert (10), wonach bei der Hydrolyse Methylmercaptan abgespalten wird.

\*) Die Reaktion ist mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  an Stelle von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  formuliert.

5) *S. Pasynkiewicz, W. Dahlig* und *M. Cieślak*, *Roczniki Chem.* **35**, 1283 (1961); *S. Pasynkiewicz*, *Vysokomolekuljarnye Soedinenija* **5**, 1585 (1963), *C. A.* **61**, 675g (1964).



Das Methylmercaptan läßt sich als Quecksilber(II)-methylmercaptid nachweisen. Das ätherunlösliche, orangerote Öl zersetzt sich bei der Destillation. An der Luft scheidet das Öl im Lauf mehrerer Tage Kristalle ab, die als *N*-Methyl-anilin-monomethylsulfat identifiziert wurden. Beide Reaktionsprodukte, *N*-Methyl-propionsäureanilid und *N*-Methyl-anilin zeigen, daß die IR-spektroskopischen Aussagen auch bei den Isothiocyanaten korrekt sind.

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

## Beschreibung der Versuche

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

Die Reaktionen werden in der in der I. Mitteil.<sup>2)</sup> beschriebenen Weise ausgeführt. Die Ansätze mit den *n*-Butylverbindungen sind der Vollständigkeit wegen noch einmal in den Tab. aufgeführt.

Spezielle Mengenangaben der eingesetzten Verbindungen sowie Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der erhaltenen Propionsäure- bzw. Thiopropionsäureamide sind in Tab. 1, 2 und 3 zusammengestellt.

Die bei der Umsetzung von Triäthylaluminium mit *n*-, sek.- und iso-Butylisocyanat im Molverhältnis 1 : 2 als Nebenprodukte entstehenden *N,N'*-Dibutyl-*N*-propionyl-harnstoffe sind in Tab. 4 aufgeführt.

### 2. IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Proben zu den IR-spektroskopischen Messungen wurden dem Reaktionsgemisch nach der Reaktion der Komponenten unter Reinstickstoff mit einer Fortunapipette entnommen und in eine mit Reinstickstoff durchspülte KBr-Küvette (Schichtdicke 0.02 mm) eingeführt.

1. Probe: Nach 1stdg. Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur;
2. Probe: Nach 1stdg. Rühren des Reaktionsgemisches bei 80° und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur.

Die Spektren wurden mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 von Zeiss aufgenommen.

### 3. Alkylierung des Reaktionsgemisches aus Triäthylaluminium und Phenylisocyanat mit Dimethylsulfat

In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter und Thermometer werden unter Reinstickstoff und unter Rühren bei 0° innerhalb von 30 Min. 12.0 g (100 mMol) Phenylisocyanat in 10 ccm absol. Benzol zu 11.5 g (100 mMol) Triäthyl-

Tab. 1. Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Butylisocyanaten

-Butylisocyanat g (mMol)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 1:1 g (mMol)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1,35</sub> AlCl <sub>1,65</sub> 1:1 g (mMol)	erhaltenes Propionsäureamid	Ausb. g %	Sdp./Torr	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Literatur Sdp./Torr
n-							
6.05 (61)	7.0 (62)	—	-n-butylamid	7.8 99	120—122.5°/7 77—78°/0.8	1.4414	235—237°/760 <sup>6)</sup>
6.15 (62)	—	3.6 (31)	-n-butylamid a)	3.7 46.5	—	—	—
7.4 (75)	—	10.0 (80)	-n-butylamid	9.5 98.5	125—127°/9	—	—
sek-							
6.05 (61)	7.0 (62)	—	-sek.-butylamid	7.3 93	116—117°/11 Schmp. 25—27° b)	1.4391	—
6.3 (64)	—	3.7 (32)	-sek.-butylamid e)	3.0 37	—	—	—
7.3 (74)	—	10.0 (80)	-sek.-butylamid d)	~4 ~42	—	—	—
iso-							
5.35 (54)	6.3 (55)	—	-iso-butylamid	6.6 96	94—95°/2 Schmp. 5—7°	1.4395	124—126°/127)
7.7 (78)	—	4.5 (39)	-iso-butylamid e)	4.3 43	—	—	—
4.0 (40)	—	5.5 (44)	-iso-butylamid f)	~2 ~38	122—124°/11	—	—
tert-							
10.0 (101)	12.0 (105)	—	-tert.-butylamid	12.2 94	152°/40 Schmp. 88—89° g)	—	Schmp. 92° h)
14.8 (150)	—	8.5 (75)	-tert.-butylamid	18.5 96	—	—	—
13.5 (136)	—	17.5 (140)	-tert.-butylamid h)	—	—	—	—

a) Als Nebenprodukt wird *N,N'*-Di-*n*-butyl-*N*-propionyl-harnstoff (vgl. Tab. 4) gefunden, der durch Reaktion des Propionsäure-*n*-butylamids nach der Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit überschüss. *n*-Butylisocyanat entsteht (bei der Ausbeutebestimmung berücksichtigt).

b) Nadeln.

c) Nebenprodukt *N,N'*-Di-*sek*-butyl-*N*-propionyl-harnstoff (vgl. Tab. 4); vgl. Anmerkung a) (bei der Ausbeutebestimmung berücksichtigt).

d) Bei der Reaktion entstehen größere Mengen Butylbenzol und höhere Benzolsubstitutionsprodukte.

e) Nebenprodukt *N,N'*-Diisobutyl-*N*-propionyl-harnstoff (vgl. Tab. 4); vgl. Anmerkung e) (bei der Ausbeutebestimmung berücksichtigt).

f) Bei der Reaktion entstehen größere Mengen Butylbenzol und höhere Benzolsubstitutionsprodukte.

g) Aus *n*-Hexan farblose, lange Nadeln von schwach campherähnlichem Geruch; sublimiert beim Erhitzen.

h) Bei der Reaktion entstehen ausschließlich tert.-Butylbenzol und höhere Benzolsubstitutionsprodukte (vgl. Tab. 2).

<sup>6)</sup> *E. I. du Pont de Nemours & Co.* (Erf. *E. L. Martin*), Amer. Pat. 2.357.484 (1941), C. A. 39, 3094 (1945).

<sup>7)</sup> *K. G. Wyness*, J. chem. Soc. [London] 1958, 2934, C. A. 53, 280f (1959).

<sup>8)</sup> *H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille*, Chem. Ber. 89, 220 (1956).

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

-Butyliso- thiocyanat g (mMol)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 1:1 g (mMol)	1:2 g (mMol)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.35</sub> AlCl <sub>1.65</sub> 1:1 g (mMol)	erhaltenes Thiopropion- säureamid	Ausb. g %	Sdp./Torr	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
n- 11.5 (100)	12.5 (110)	—	—	n-butylamid	12.0 83	139—141°/10 99.5—100.5°/1	1.5250
23.0 (200)	—	11.5 (101)	—	n-butylamid	22.0 76	—	—
11.5 (100)	—	—	12.5 (100)	n-butylamid	12.0 83	139—143°/10	—
iso- 13.2 (115)	13.5 (118)	—	—	iso-butylamid	13.1 79	98.5—99.5°/1.5	1.5250
22.0 (192)	—	11.0 (96)	—	iso-butylamid	12.5 45	140—150°/15	—
13.5 (118)	—	—	15.6 (125)	iso-butylamid	11.3 67	138—143°/10	—
tert.- 10.7 (93)	11.0 (96)	—	—	tert.-butylamid	8.0 59	147—153°/50 67—67.5°/1	1.5225
14.0 (122)	—	7.0 (62)	—	tert.-butylamid	6.3 36	120—130°/10	—
11.5 (100)	—	—	13.5 (108)	a)	—	—	—

a) Bei der Reaktion entsteht ausschließlich tert.-Butylbenzol; Sdp.<sub>760</sub> 167—175°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4913; 8.2 g (61%) (Lit.<sup>9)</sup>; Sdp.<sub>760</sub> 169°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4910.

<sup>9)</sup> A. V. Grosse und V. N. Ipatieff, J. Amer. chem. Soc. 57, 2418 (1935).

Tab. 3. Analysendaten der dargestellten Amide

Amid	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	S
Propionsäure-sek.-butylamid	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO (129.2)	Ber. 65.07 Gef. 65.24	11.70 11.60	10.84 11.01	—
Propionsäure-iso-butylamid	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO (129.2)	Gef. 65.17	11.81	10.96	—
Propionsäure-tert.-butylamid	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO (129.2)	Gef. 65.20	11.40	11.15	—
Thiopropionsäure-iso-butylamid	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NS (145.3)	Ber. 57.87 Gef. 58.01	10.41 10.25	9.64 9.86	22.07 21.40
Thiopropionsäure-tert.-butylamid	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NS (145.3)	Gef. 58.10	10.52	9.42	21.82

Tab. 4. *N*-Propionyl-harnstoffverbindungen

<i>N</i> -propionyl-harnstoff	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
<i>N,N'</i> -Di- <i>n</i> -butyl-	129—130°/2	1.4594	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (228.3)	Ber. 63.11 Gef. 63.10	10.59 10.72	12.28 12.02
<i>N,N'</i> -Di-sek.-butyl-	145—150°/10	1.4550	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (228.3)	Gef. 63.22	10.85	12.57
<i>N,N'</i> -Diisobutyl-	122—125°/8	1.4525	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (228.3)	Gef. 63.47	10.89	12.24

*aluminium* in 10 ccm absol. Benzol getropft. Nach anschließendem 1stdg. Rühren bei 80° und Abkühlen auf Raumtemperatur werden 19 g (150 mMol) *Dimethylsulfat* auf einmal zugegeben, wobei gelindes Erwärmen auftreten kann. Das gelbe Gemisch wird 30 Min. bei Raumtemperatur, 1 Stde. bei 80° und 1 Stde. bei 100° Innentemperatur gerührt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei von Gelb über Orange nach Orangerot. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 100 ccm Äther wird das Gemisch vorsichtig bei 0° mit Wasser zersetzt. Die wäbr. Phase extrahiert man noch 3 mal mit Äther und trocknet die vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat. Nach Verdampfen des Äthers unter Normaldruck ergibt der Rückstand bei der Fraktionierung 12.1 g (74 %) *N-Methyl-propionsäure-anilid* vom Sdp.<sub>9</sub> 128—129°. Aus Benzol Säulen und aus Hexan Plättchen vom Schmp. 54—56°;  $n_D^{60}$  1.5101 (Lit.<sup>10</sup>): Schmp. 58.5°. Misch-Schmp. mit authent. Material ( $n_D^{60}$  1.5109) aus *N-Methyl-anilin* und Propionylchlorid 53—56°.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO (163.2) Ber. C 73.58 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.68 H 8.28 N 8.46

30 Min. langes Kochen mit verd. Salpetersäure, Alkalisieren der braunen Lösung, Ätherextraktion, Verdampfen des Äthers und Digerieren des Rückstandes mit Äthanol gibt *2,4-Dinitro-N-methyl-anilin* in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 174—177° (Lit.<sup>11</sup>): Schmp. 176—177°).

#### 4. Alkylierung des Reaktionsgemisches aus Triäthylaluminium und Phenylisothiocyanat mit Dimethylsulfat

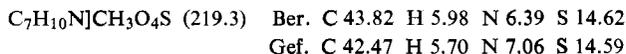
Wie unter 3. beschrieben werden 14.8 g (110 mMol) *Phenylisothiocyanat* in 20 ccm absol. Benzol zu 12.5 g (110 mMol) *Triäthylaluminium* in 20 ccm absol. Benzol getropft und mit 21 g (165 mMol) *Dimethylsulfat* behandelt. Die Fraktionierung des ätherlöslichen Teiles ergibt 3.9 g (22 %) *N-Methyl-propionsäureanilid* vom Sdp.<sub>13</sub> 133—135°, Schmp. 54.5—56°;  $n_D^{60}$  1.5100.

<sup>10</sup>) L. M. Norton und A. W. Allen, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1998 (1885).

<sup>11</sup>) R. Stoermer und P. Hoffmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2529 (1898).

Der abdestillierte Äther gibt mit konz. *Blei(II)-acetat*-Lösung gelbes, vierstrahlig gezähntes *Blei(II)-methylmercaptid* ohne Schmp. (Lit.<sup>12</sup>): gelbe Tafeln). Mit konz. *Quecksilber(II)-cyanid*-Lösung fällt in farblosen Blättchen *Quecksilber(II)-methylmercaptid* aus. Es wird 2mal aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 174–175° (Zers.) (Lit.<sup>12</sup>): 175° (Zers.).

Aus dem in Äther wenig und in Benzol unlöslichen, unangenehm nach Schwefelverbindungen riechenden, orangeroten Öl (etwa 12 g) scheiden sich an der Luft nach einigen Tagen 1.1 g (4.5%) *N-Methyl-anilin-monomethylsulfat* vom Schmp. 133–142° ab. Mehrmaliges Lösen in wenig Äthanol und Fällen mit Äther gibt kleine Nadeln vom Schmp. 139–142° (Lit.<sup>13</sup>): 159°).



Das IR-Spektrum weist nur eine breite Bande im Bereich der NH-Valenzschwingung zwischen 3000 und 3200/cm auf. Eine NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung zwischen 1600 und 1650/cm, wie sie im Falle des Anilin-monomethylsulfats hätte auftreten müssen, läßt sich nicht nachweisen.

##### 5. Umsetzung von Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit tert.-Butylisothiocyanat ohne Lösungsmittel

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden nach dem Durchspülen mit Reinstickstoff unter Rühren bei 0° innerhalb 1 Stde. 12 g (105 mMol) *tert.-Butylsenföl* unverdünnt langsam zu 13 g (105 mMol) *Äthyl-aluminium-sesquichlorid* getropft. Das sofort zu Beginn der Umsetzung entstehende Gas wird durch 2 bei –75° gehaltene Kühlfallen und durch 2 Waschflaschen mit Brom/Methylenchlorid geleitet. Das Gemisch wird nach beendeter Reaktion noch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, es ist durchsichtig bräunlich und stark viskos. Anschließend wird 20 Min. lang Reinstickstoff durch die Apparatur geleitet.

Das in den Kühlfallen kondensierte *Isobutan* siedet ab –14° und ist bei –8° verdampft (Lit.<sup>14</sup>): Sdp.<sub>760</sub> –11.7°). Die in den Waschflaschen befindliche Flüssigkeit gibt nach dem Verdampfen des Broms und Abdestillieren des Methylenchlorids 12.5 g (64%) *Äthylenbromid* vom Sdp.<sub>760</sub> 130–132° (Lit.<sup>15</sup>): Sdp.<sub>760</sub> 131.3°) und ist gaschromatographisch rein. Bei der Fraktionierung verbleibt kein Rückstand.

Der Rückstand im Reaktionskolben wiegt 17 g (berechnete Menge 16.3 g). Nach der stürmischen Zersetzung mit Wasser zeigt die wäßr. Lösung mit *Eisen(III)-chlorid* die tiefrote Farbe des *Eisen(III)-rhodanids*.

<sup>12</sup>) P. Klason, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 3410 (1887).

<sup>13</sup>) E. A. Werner, J. chem. Soc. [London] **105**, 2767 (1914).

<sup>14</sup>) J. G. Aston, R. M. Kennedy und S. C. Schumann, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2061 (1940).

<sup>15</sup>) F. V. Grimm und W. A. Patrick, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2799 (1923).