

Heinz Reinheckel und Dietrich Jahnke

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

## Zur Reaktion von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Schwefelkohlenstoff und Dimethylformamid

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof  
(Eingegangen am 17. April 1965)

Während Triäthylaluminium mit Schwefelkohlenstoff schon unter milden Bedingungen zu Triäthylthiocarbinol reagiert, erfordert die entsprechende Reaktion mit Äthyl-aluminium-sesquichlorid Druck und erhöhte Temperatur. Daher kann man für solche Reaktionen des Sesquichlorids, die bereits in der Kälte verlaufen, CS<sub>2</sub> als Lösungsmittel verwenden. Beide aluminiumorganischen Verbindungen reagieren mit Dimethylformamid sowohl zu Dimethylamin und Propionaldehyd als auch zu Dimethyläthylamin und Formaldehyd. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

Bei Arbeiten mit Aluminiumalkylen in Alkanen als Lösungsmitteln stört das Ausfallen von Zwischenverbindungen oder Addukten, da diese Ausgangsverbindungen einschließen können und so zu verminderter Ausbeute führen<sup>2)</sup>. Nachdem wir vor kurzem als Solventien Halogenmethane untersuchten<sup>3,4)</sup>, berichten wir nunmehr über Versuche mit Schwefelkohlenstoff und mit Dimethylformamid.

### Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff

Es ist bekannt, daß Grignard-Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff analog wie mit Kohlendioxyd reagieren und — allerdings in geringen Ausbeuten — Dithiocarbon-säuren liefern<sup>5)</sup>.

Über die Reaktion von Aluminiumalkylen mit Kohlendioxyd ist mehrfach berichtet worden<sup>6-8)</sup>. Von besonderem Interesse sind die Angaben von Ziegler und Mitarbb.<sup>9)</sup>. Je nach den Reaktionsbedingungen erhielten sie Trialkylcarbinole oder Carbonsäuren.

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: H. Reinheckel, D. Jahnke und G. Kretzschmar, Chem. Ber. **99**, 11 (1966), vorstehend. II. Mitteil.: H. Reinheckel, Oléagineux **20**, 31 (1965).

<sup>2)</sup> z. B. H. Bertsch und H. Reinheckel, Fette, Seifen, Anstrichmittel **64**, 883 (1962).

<sup>3)</sup> H. Reinheckel, Vortrag auf der Chemiedozententagung im September 1964 in Berlin.

<sup>4)</sup> H. Reinheckel, Angew. Chem. **75**, 1205, 1206 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 65 (1964); Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1939.

<sup>5)</sup> J. Houben und H. Pohl, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1303 (1907); **40**, 1725 (1907); J. Houben und K. M. L. Schultze, ebenda **43**, 2481 (1910).

<sup>6)</sup> E. B. Baker und H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5193 (1953).

<sup>7)</sup> L. J. Sacharkin und W. W. Gawrilenko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **118**, 713 (1958), C. A. **52**, 11 738 (1958).

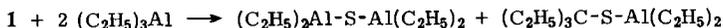
<sup>8)</sup> Esso Research and Engineering Co. (Erf. St. B. Mirviss und E. J. Inchalik), Amer. Pat. 2827458, C. **1959**, 9732.

<sup>9)</sup> K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer und W. Larbig, Liebigs Ann. Chem. **629**, 251 (1960).

Tropft man Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur zu Triäthylaluminium in Heptan und erwärmt anschließend auf 40–50°, so bekommt man nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches in 50-proz. Ausbeute Triäthylthiocarbinol — bezogen auf den Umsatz einer Al—C-Valenz pro Mol —, aber fast keine Dithiopropionsäure. Analog der Grignard-Reaktion bildet sich dabei zuerst aus einem Mol. Schwefelkohlenstoff und einem Mol. Triäthylaluminium Diäthyl-aluminium-dithiopropionat (1), das mit weiteren 2 Moll. Triäthylaluminium zu Bis-[diäthyl-aluminium]-sulfid (2) und [Triäthylmethyl]-[diäthyl-aluminium]-sulfid (3) reagiert.



1



2

3

Bei der Zersetzung entstehen neben Äthan Triäthylthiocarbinol und Schwefelwasserstoff. Eine höhere Ausnutzung der Al—C-Valenzen läßt sich weder in unverd. Reaktionsmischung noch durch Variierung des Lösungsmittels, Überschuß an Schwefelkohlenstoff und Erhöhung oder Erniedrigung der Reaktionstemperatur bzw. -zeit erreichen. Gleichfalls bringt das *Ziegler'sche*<sup>9)</sup> Prinzip der „umgekehrten Reaktionsführung“ keinen Erfolg und führt auch nicht zur Unterdrückung der Reaktion 1 → 2 + 3. Versuche, die zweite oder dritte Al—C-Valenz durch Erhitzen im Autoklaven auf 70–150° oder im Bombenrohr auf 70° mit oder ohne Lösungsmittel zur Reaktion zu bringen, ergeben neben Triäthylthiocarbinol nur orangerote bis dunkelbraune, sehr unangenehm riechende, undefinierbare Öle und Harze.

Die Reaktivität von Äthyl-aluminium-sesquichlorid gegenüber Schwefelkohlenstoff ist im Vergleich zum Triäthylaluminium so gering, daß auch nach mehrstdg. Halten des Gemisches bei 50° Triäthylthiocarbinol nur durch seinen, auch in großer Verdünnung noch wahrnehmbaren, unangenehmen Geruch nachgewiesen werden kann. Präparative Mengen an Triäthylthiocarbinol (etwa 4%, bezogen auf eine Al—C-Valenz) entstehen nur, wenn man im Autoklaven bei 70° arbeitet.

Infolge seiner Reaktion mit Triäthylaluminium zu Triäthylthiocarbinol ist Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Synthesen mit Triäthylaluminium ungeeignet. Dagegen bietet er sich für Umsetzungen mit Äthyl-aluminium-sesquichlorid an, wenn bei Temperaturen um 0° oder darunter gearbeitet wird. Einige von uns durchgeführte Ketonsynthesen unterstützen diese Aussage. So gibt Äthyl-aluminium-sesquichlorid in Schwefelkohlenstoff bei –20 bis –30° mit Caprylsäurechlorid (Molverhältnis 1:1.2) in 95-proz. Ausbeute Decanon-(3) und mit Adipinsäuredichlorid (Molverhältnis 2:1.2) in 70-proz. Ausbeute Decandion-(3.8)<sup>10)</sup>. Bei den Umsetzungen tritt kein Geruch nach Triäthylthiocarbinol auf.

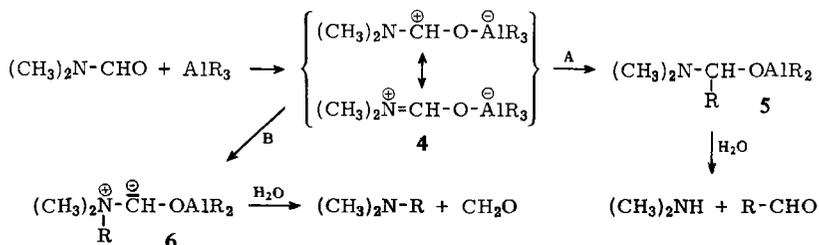
<sup>10)</sup> In Methylenchlorid beträgt die Ausbeute an Decandion-(3.8) 71%, *H. Reinheckel* und *R. Gensike*, unveröffentlicht; *H. Reinheckel*, Vortrag auf der II. Tagung für Chemie und Physik der grenzflächenaktiven Stoffe und ihre Anwendung in der Technik vom 1. bis 5. Oktober 1963 in Karl-Marx-Stadt.

### Umsetzung mit Dimethylformamid

Die Grignard-Reaktion mit Dimethylformamid führt zu Aldehyden und teilweise auch disubstituierten Dimethylamino-methanen, die durch Sekundärreaktion des Grignard-Adduktes mit einem zweiten Mol. der Grignard-Verbindung entstehen<sup>11)</sup>.

Umsetzungen von Dimethylformamid mit anderen metallorganischen Verbindungen sind bisher nicht beschrieben.

Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid reagieren mit Dimethylformamid auch bei 0° noch äußerst heftig. Dabei entstehen neben den Grignard-analogen Reaktionsprodukten Dimethylamin und Propionaldehyd auch beträchtliche Mengen Dimethyläthylamin und Formaldehyd. Die Amine werden aus der ätherischen Lösung nach der Zersetzung und Alkalisierung des Reaktionsgemisches als Pikrat (Dimethylamin) und Methojodid (Dimethyläthylamin) erhalten. Formaldehyd läßt sich nach der Hydrolyse in der neutralen, wäßr. Lösung nachweisen. Propionaldehyd fällt bei Destillation der neutralen, wäßr. Lösung in eine vorgelegte 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung als Dinitrophenylhydrazon aus. Die Gesamtausbeute an Aminen, durch Titration der ätherischen Lösung mit  $n/2$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt, liegt bei etwa 75%. Veränderungen der Reaktionsbedingungen bleiben ohne wesentlichen Erfolg. Beide Reaktionen, Alkylierung am Kohlenstoffatom (A) und Alkylierung am Stickstoffatom (B), scheinen nebeneinander abzulaufen und beanspruchen jeweils nur eine Al—C-Valenz. Das bestätigt einmal mehr die Aussage von Ziegler<sup>9,12)</sup>, daß Trialkylaluminium-Verbindungen nach Umsatz einer Al—C-Bindung den größten Teil ihrer Aktivität verlieren, so daß die zweite Al—C-Bindung nur noch schwer zur Umsetzung gebracht werden kann. Die aluminiumorganische Verbindung greift am Sauerstoff des Dimethylformamids an, und es kommt wie bei Isocyanaten und Isothiocyanaten<sup>1)</sup> zu einem Übergangszustand mit Imonium-Carbonium-Mesomerie (4), der zu 5 und 6 weiterreagiert. Bei der Hydrolyse liefert 5 dann analog der Grignard-Reaktion Dimethylamin und Propionaldehyd und 6 Dimethyläthylamin und Formaldehyd. Dimethylamin kann auch durch Hydrolyse nicht umgesetzten Dimethylformamids entstehen. Propionaldehyd-[2,4-dinitrophenylhydrazon] wurde von uns nur in geringer Menge und nicht rein erhalten.



Als Lösungsmittel für Reaktionen mit Aluminiumalkylen ist Dimethylformamid demnach ungeeignet.

<sup>11)</sup> L. Bouveault, Bull. Soc. chim. Paris [3] 31, 1322 (1904); N. Maxim und R. Mavrodineanu, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1084 (1936).

<sup>12)</sup> K. Ziegler, Experientia [Basel], Suppl. II, 279, 280 (1955); Angew. Chem. 68, 727, 728 (1956).

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

## Beschreibung der Versuche

1. *Umsetzung von Triäthylaluminium mit Schwefelkohlenstoff*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter und Thermometer werden unter Rühren in Reinstickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 50 g (660 mMol) *Schwefelkohlenstoff* zu 17 g (150 mMol) *Triäthylaluminium* in 15 ccm absol. Heptan getropft. Das gelbe Gemisch wird 1 Stde. bei Raumtemperatur und 1 Stde. bei 40–50° gerührt und anschließend vorsichtig unter Eiskühlung mit einem Äther/Methanol/Wasser-Gemisch zersetzt. Die wäßr. Phase wird noch 3 mal mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers und überschüss. Schwefelkohlenstoffs gibt der Rückstand bei der Fraktionierung 3.1 g (50%) blaßgelbes *Triäthylthiocarbinol* vom Sdp.<sub>95</sub> 92–95°.

$C_7H_{16}S$  (132.3) Ber. C 63.56 H 12.20 S 24.25 Gef. C 63.45 H 12.20 S 24.24

Der übelriechende Vorlauf der Fraktionierung gibt mit Bleinitrat in Methanol/Wasser wenig gelbgrüne Kristalle, ein Hinweis auf die Anwesenheit von *Dithiopropionsäure*.

2. *Umsetzung von Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Caprylsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff*: Wie unter 1. werden 16.2 g (100 mMol) *Caprylsäurechlorid* in 10 ccm Schwefelkohlenstoff bei –30° innerhalb von einer Stde. zu 12.4 g (100 mMol) *Äthyl-aluminium-sesquichlorid* in 10 ccm Schwefelkohlenstoff getropft. Nach weiterem 1stdg. Rühren bei der gleichen Temperatur wird vorsichtig durch Eingießen in Eiswasser zersetzt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Übliche Aufarbeitung ergibt 14.5 g (93%) *Decanon-(3)* vom Sdp.<sub>10</sub> 90°,  $n_D^{20}$  1.4255 (Lit.<sup>2,13</sup>): Sdp.<sub>15</sub> 91–93°,  $n_D^{20}$  1.4252).

3. *Umsetzung von Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Adipinsäuredichlorid im Molverhältnis 2:1.2 in Schwefelkohlenstoff*: Wie unter 1. werden 18.3 g (100 mMol) *Adipinsäuredichlorid* in 60 ccm Schwefelkohlenstoff bei –20° innerhalb von 1½ Stdn. zu 21.0 g (170 mMol) *Äthyl-aluminium-sesquichlorid* in 60 ccm Schwefelkohlenstoff getropft. Nach weiterem 2stdg. Rühren bei –20° wird durch vorsichtiges Gießen in eine Mischung aus Eis und verd. Schwefelsäure unter Rühren zersetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung werden 11.9 g (70%) *Decandion-(3.8)* vom Sdp.<sub>10</sub> 130–132°, Schmp. 61–62°, erhalten (Lit.<sup>14</sup>): Sdp.<sub>10</sub> 130°, Schmp. 62°).

4. *Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Dimethylformamid (vgl. Tab.)*: Wie unter 1. beschrieben, wird unverdünntes *Dimethylformamid* unter Eiskühlung (bzw. bei –20 bis –10°) und Rühren während 1 Stde. in *Triäthylaluminium* oder *Äthyl-aluminium-sesquichlorid* eingetropft. Anschließend wird noch 2 Stdn. gerührt. Die Zers. erfolgt unter guter Eiskühlung vorsichtig mit Wasser. Das dabei entstehende Gas ist *Äthan*. Die wäßr. Lösung wird mit konz. Kalilauge versetzt und mehrmals ausgeäthert. Aus einem Teil der äther. Lösung fällt mit gesätt., alkohol. *Pikrinsäure*-Lösung *Dimethylamin-pikrat* vom Schmp. 157–159.5°. Aus verd. Äthanol und heißem Wasser dünne, gelbe Platten vom Schmp. 159–160° (Lit.<sup>15</sup>): 158–159°).

$C_2H_8N]C_6H_2N_3O_7$  (274.2) Ber. C 35.04 H 3.68 N 20.44 Gef. C 35.96 H 3.83 N 20.17

<sup>13</sup>) A. Vogel, J. chem. Soc. [London] 1948, 610.

<sup>14</sup>) E. Blaise und A. Koehler, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 491 (1909).

<sup>15</sup>) G. Jerusalem, J. chem. Soc. [London] 95, 1279 (1909).

Mit einer alkohol. Lösung von *Bernsteinsäure* fällt aus der äther. Lösung *Dimethylamin-succinat*. Nach 2maligem Umkristallisieren aus heißem Wasser Nadeln vom Schmp. 135 bis 139° (Lit. 16): 159–160°).

$C_2H_8N]C_4H_5O_4$  (163.2) Ber. C 44.16 H 8.03 N 8.58 Gef. C 44.02 H 8.12 N 8.62

Aus einem anderen Teil der äther. Lösung fällt beim Zugeben von *Methyljodid Trimethyl-äthylammoniumjodid* aus. Nach 2maligem Umkristallisieren aus heißem Wasser mit kaltem Äthanol und Äther Büschel grober Nadeln vom Zers.-P. > 370° (geschlossene Kapillare).

$C_5H_{14}N]J$  (215.1) Ber. C 27.92 H 6.56 J 59.01 N 6.52

Gef. C 28.20 H 6.35 J 59.15 N 6.62

Das durch Destillation der wäbr., neutralen Lösung in eine wäbr., alkohol. 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung erhaltene 2.4-Dinitrophenylhydrazon des *Propionaldehyds* gibt nach 2maligem Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 120 bis 135° (Lit. 17): 155°).

Der nach der Hydrolyse in neutraler, wäbr. Lösung enthaltene *Formaldehyd* wird wie folgt nachgewiesen:

a) nach *Cohn*<sup>18)</sup> durch Versetzen mit 0.1-proz. Resorcinlösung und Unterschichten mit konz. Schwefelsäure — es bildet sich an der Berührungzone ein trüb-weißer Ring und darunter eine violett-rosa Zone;

b) nach *Friese und Richtsteiger*<sup>19)</sup> durch Versetzen mit frischer, gesätt. und filtrierter Phenylhydrazin-hydrochlorid-Lösung, wenig 10-proz. Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung und Alkalisieren mit 10-proz. Natronlauge — die Lösung färbt sich rosa.

#### Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthyl-aluminium-sesquichlorid mit Dimethylformamid (DMF)

Al-organische Verbindung g (mMol)	DMF g (mMol)	Molverhältnis	Reaktions-temperatur <sup>a)</sup>	% Gesamtausb. <sup>b)</sup>	Dimethylamin-pikrat % Ausb.	Trimethyl-äthylammoniumjodid % Ausb. <sup>c)</sup>
<i>Äthyl-aluminium-sesquichlorid</i>						
28 (226)	16.5 (226)	1 : 1	–10°	55	33	23 (47)
35 (282)	21 (288)	1 : 1	+20°	73	42	30 (55)
25 (202)	15 (205)	1 : 1	+80°	76	37	33 (59)
24 (193)	20 (274)	1 : 1.4	+50°	68	18	28 (53)
				[95] <sup>d)</sup>	[26] <sup>d)</sup>	[39 (75)] <sup>d)</sup>
<i>Triäthylaluminium</i>						
23 (202)	14 (192)	1 : 1	+50°	79	48	26 (60)
14 (123)	17 (233)	1 : 2	+50°	48	10	(26)
				[96] <sup>d)</sup>		

<sup>a)</sup> Bezieht sich auf die Temperatur während des 2stdg. Rührens nach dem Zutropfen.

<sup>b)</sup> Bestimmt durch Titration der äther. Aminlösung mit  $n/2$   $H_2SO_4$ .

<sup>c)</sup> Erste Zahl: Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren; in Klammern: Rohausb.

<sup>d)</sup> Ausb. bez. auf ein Molverhältnis 1 : 1.

16) *V. Prelog*, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 2, 715 (1930).

17) *O. L. Brady* und *G. V. Elmie*, Analyst 51, 77 (1926).

18) *R. Cohn*, Chemiker-Ztg. 45, 997 (1921).

19) *W. Friese* und *F. Richtsteiger*, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 81, 85 (1940).