

Über Reaktionen mit Aluminiumalkylen. XI¹⁾

Zur Reaktion von Triäthylaluminium, Äthylaluminiumsesquichlorid und Diäthylaluminiumhydrid mit Chlormethanen

Von H. REINHECKEL und R. GENSIKE

Inhaltsübersicht

Es wird über das Verhalten von Äthylaluminiumsesquichlorid, Triäthylaluminium und Diäthylaluminiumhydrid gegenüber Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff unter verschiedenen Reaktionsbedingungen berichtet.

Methylenchlorid und Chloroform werden durch Äthylaluminiumsesquichlorid nicht angegriffen, durch Triäthylaluminium langsam enthalogeniert. Dagegen reagiert Tetrachlorkohlenstoff sehr heftig mit den ersten beiden Äthylaluminium-Verbindungen und führt zu Explosionen. Methylenchlorid eignet sich sehr gut als Lösungsmittel für aluminiumorganische Synthesen, wie bei der Darstellung von Ketonen aus Säurechloriden mit Hilfe von Äthylaluminiumsesquichlorid gezeigt wird.

Durch den ständig wachsenden Einsatz von Alkylaluminium-Verbindungen in der organischen Synthese ist die Verwendung spezieller Lösungsmittel erforderlich geworden. Benzol ist für viele aluminiumorganische Synthesen ein gutes Lösungsmittel, tritt aber z. B. bei der Umsetzung von Säurechloriden zu Ketonen im Sinne einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion in Konkurrenz zur beabsichtigten Reaktion des Säurechlorids²⁾. Alkane können für diese Ketonsynthese nur dann als Lösungsmittel eingesetzt werden, wenn aliphatische Monocarbonsäurechloride bzw. längerkettige Dicarbonsäuredichloride oder -halbesterchloride zur Umsetzung gelangen³⁾, in anderen Fällen sind sie ungeeignet.

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß sich Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Umsetzungen mit Äthylaluminiumsesquichlorid bei niederen

¹⁾ X. Mitteilung: H. REINHECKEL u. K. HAAGE, *J. organometal. Chem.* **10**, P. 29 (1967); IX. Mitteilung: H. REINHECKEL u. R. GENSIKE, *J. organometal. Chem.* **10**, P. 28 (1967); VIII. Mitteilung: H. REINHECKEL u. K. HAAGE, *Tenside* **4**, 167 (1967).

²⁾ H. ADKINS u. C. SCANLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2854 (1951); W. DAHLIG, S. PASYNKIEWICZ u. T. WOJNAROWSKI, *Roczniki Chem.* **34**, 401 (1960).

³⁾ H. BERTSCH u. H. REINHECKEL, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **64**, 881 (1962).

Temperaturen gut eignet⁴). Im folgenden berichten wir über unsere Untersuchungen mit Chlormethanen und deren Einsatzmöglichkeit als Solvenzien bei aluminiumorganischen Reaktionen.

Versuche mit Methylenechlorid und Chloroform

In der Literatur wird Methylenechlorid mehrfach als Verdünnungsmittel bei Alkylierungsreaktionen anorganischer Komponenten mit Aluminiumalkylen angeführt⁵).

Versuche unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel sind unseres Wissens nicht bekannt. D. B. MILLER berichtet über seine Untersuchungen an Polyhalogenmethanen⁶), daß Triäthylaluminium und Methylenejodid in Benzol bei 25° Äthyljodid und Äthylen und bei 75° in einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion Äthylbenzol und Äthylen geben. Mit Bromoform in Benzol erhielt MILLER ein Gemisch aus Propen, Äthylbromid, Cycloheptatrien und Äthylcycloheptatrien.

Wir konnten feststellen, daß sich Methylenechlorid und Äthylaluminiumsesquichlorid wie auch Triäthylaluminium und Diäthylaluminiumhydrid in jedem Verhältnis sowohl bei tieferen Temperaturen als auch unter Sieden des Methylenechlorids miteinander mischen lassen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Umsetzungen mit Methylenechlorid

| Reaktions- temperatur | $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ | | $(C_2H_5)_3Al$ | | $(C_2H_5)_2AlH$ | |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------|--|--------------------|---------------------------|
| | Molver- hältnis | Reaktions- produkt | Molver- hältnis | Reaktions- produkt | Molver- hältnis | Reaktions- produkt |
| 0° | 1:1 ⁷) | — (90%) ⁸) | 1:1 ⁷) | — (85%) ⁸) | 1:1 ⁷) | — (87%) ⁸) |
| 25° | 1:1 ⁷) | — (71%) ⁸) | 3:1 | sehr wenig CH_3Cl , C_2H_5Cl (59%) ⁸) | 3:1 | — (76%) ⁸) |
| 55° bzw. Rückfluß | 1:1 ⁷) | — (78%) ⁸) | 1:1 ⁷) | wenig CH_3Cl , C_2H_5Cl (59%) ⁸) | 1:1 ⁷) | — (61%) ⁸) |

⁴) H. REINHECKEL u. D. JAHNKE, Chem. Ber. **99**, 23 (1966).

⁵) Zum Beispiel Zusammenfassung H. JENKNER, Chemiker-Ztg. **86**, 527, 563 (1962), nämlich S. 529, 563, 566, 568.

⁶) D. B. MILLER, Tetrahedron Letters **1964**, 989.

⁷) Das Molverhältnis 3:1 zeigt die gleichen Ergebnisse.

⁸) Die Prozentangaben beziehen sich auf zurückgewonnenes Methylenechlorid.

⁹) Beim Molverhältnis 3:1 zurückgewonnenes Methylenechlorid.

Auch nach mehrstündigem Erwärmen von Methylenchlorid und Triäthylaluminium (Molverhältnis 1:1) sind während der Reaktion und nach der Aufarbeitung gaschromatographisch nur unbedeutende Mengen an Methylenchlorid und Äthylchlorid nachweisbar. Interessant ist jedoch die Beobachtung, daß die Ansätze mit Äthylaluminiumsesquichlorid und Triäthylaluminium im Molverhältnis 1:1 bei erhöhten Temperaturen kein Sieden des Methylenchlorids mehr zeigen, wie es bei der Anwendung größerer Mengen an Methylenchlorid (Molverhältnis 3:1) der Fall ist. Ähnlich den bekannten Ätheraten kommt es hier zur Bildung schwacher Addukte, die nur durch stärkere Elektronendonatoren oder Hydrolyse wieder zerstört werden können. So kann man beispielsweise je ein Mol Methylenchlorid und Äthylaluminiumsesquichlorid 3 Stunden auf etwa 55° erhitzen, ohne daß Rückfluß festgestellt wird. Nach Hydrolyse des Ansatzes lassen sich durch Destillation 78% des eingesetzten Methylenchlorids zurückgewinnen. Diäthylaluminiumhydrid bildet dagegen auf Grund seiner ausgeprägten Neigung, mit sich selbst zu assoziieren, keine solchen Donator-Addukte mit dem Methylenchlorid. Ein 1:1-Gemisch beider Komponenten siedet demgemäß bei über 42° und unterstützt damit die Annahme von Donator-Addukten bei Äthylaluminiumsesquichlorid und Triäthylaluminium.

Gleich dem Methylenchlorid verhält sich Chloroform gegenüber Äthylaluminiumsesquichlorid. Auch hier findet selbst bei Siedetemperatur keine Reaktion zwischen beiden Komponenten statt (vgl. Tab. 2). Im Molverhältnis 1:1 muß sich wie beim Methylenchlorid ein Donator-Addukt bilden, da ein 1:1-Gemisch bei über 70° kein Sieden des Chloroforms zeigt. Diese Annahme wird auch dadurch unterstützt, daß sich beim Zusammengeben beider Komponenten bei Raumtemperatur das Reaktionsgemisch gelinde erwärmt. Beim späteren Nachheizen auf über 70° zeigt sich eine violette Farbtonung. Die Hydrolyse des Gemisches gibt nach Destillation 90% des eingesetzten Chloroforms zurück.

Anders verhalten sich Mischungen aus Chloroform und Triäthylaluminium. Schon bei Raumtemperatur treten nach 5stündigem Rühren im Molverhältnis 3:1 während der Zersetzung in den angeschlossenen Kühlfallen (-80°) Kondensate auf (vgl. Tab. 2, mittlere Spalte) und bei Siedetemperatur im Molverhältnis 1:1 selbst während der 4stündigen Umsetzung. Im letzteren Falle können in den den Kühlfallen nachgeschalteten Bromwaschflaschen Äthylen, Buten und Hexen eindeutig als Dibromäthan, -butan und -hexan nachgewiesen werden. Äthylchlorid, Methylenchlorid und Butan befinden sich vorwiegend in den Kühlfallen, Methylenchlorid und Hexan im aufgearbeiteten Destillat. Chloroform reagiert also mit Triäthylaluminium bei erhöhter Temperatur schon in wesentlich stärkerem Maße als Methylenchlorid. Dabei findet über die Bildung des Donator-Adduktes hin-

Tabelle 2
Umsetzungen mit Chloroform

| Reaktions- temperatur | $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$ | | $(C_2H_5)_3Al$ | | $(C_2H_5)_2AlH$ | |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------|---|--------------------|--|
| | Molver- hältnis | Reaktions- produkt | Molver- hältnis | Reaktions- produkt | Molver- hältnis | Reaktions- produkt |
| 0° | 3:1 | — (85%) ¹²⁾ | 3:1 | sehr wenig CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_5Cl (84%) ¹²⁾ | 1:1 ¹¹⁾ | — (92%) ¹²⁾ |
| 25° | 1:1 ¹¹⁾ | — (77%) ¹²⁾ | 3:1 | CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_5Cl , C_4H_{10} ¹³⁾ , C_2H_6 (?), C_2H_4 (?), (80%) ¹²⁾ | 3:1 | wenig CH_3Cl (90%) ¹²⁾ |
| 70° bzw. Rückfluß | 1:1 ¹¹⁾ | — (90%) ¹²⁾ | 1:1 ¹¹⁾ | CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_5Cl , C_2H_6 , C_2H_4 , C_4H_{10} ¹³⁾ , C_4H_8 , C_6H_{14} ¹³⁾ , C_6H_{12} | 1:1 ¹¹⁾ | CH_3Cl , wenig C_2H_5Cl , C_4H_{10} , C_2H_6 (?), C_2H_4 (?), (93%) ¹²⁾ |

aus über einen von uns bereits diskutierten cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustand eine Reduktion des Halogenmethans statt¹⁰⁾.

Butan und Hexan werden jedoch nicht während der Umsetzung gebildet, sondern entstehen erst bei der Hydrolyse aus durch Wachstumsreaktion erzeugten Butyl- und Hexylaluminiumresten.

Direkte Alkylierungsprodukte — hier 3-Äthylpentan, Pentan und Propan —, wie sie MILLER bei phenyl-substituierten Halogenmethanen erhalten hat¹⁴⁾, konnten wir nicht beobachten, auch nicht beim Tetrachlorkohlenstoff. Dabei erscheint es uns von Wichtigkeit, daß MILLER in Gegenwart von unterschüssigen Mengen Äthers gearbeitet hat, womit zwangsläufig neben Triäthylaluminium auch dessen weniger reaktives Ätherat als Reaktionskomponente fungierte. Diäthylaluminiumhydrid greift Chloroform in der Siedehitze ebenfalls etwas an, wobei der Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes aus Methylchlorid und wenig Äthylchlorid besteht, während bei der Hydrolyse wieder Butan gebildet wird.

¹⁰⁾ H. REINHECKEL, Angew. Chem. **75**, 1206 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 65 (1964).

¹¹⁾ Das Molverhältnis 3:1 zeigt die gleichen Ergebnisse.

¹²⁾ Die Prozentangaben beziehen sich auf zurückgewonnenes Chloroform.

¹³⁾ Keine Reaktionsprodukte; liegen nach der Umsetzung als $al-C_4H_9$ und $al-C_6H_{13}$ vor und entstehen erst bei der Hydrolyse.

¹⁴⁾ D. B. MILLER, J. org. Chemistry **31**, 908 (1966).

Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff

Die Literatur enthält widersprüchliche Hinweise über das Verhalten von Aluminiumalkylen gegenüber Tetrachlorkohlenstoff. Amerikanische Autoren¹⁵⁾ wie auch das Merkblatt der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie¹⁶⁾ warnen vor dem Einsatz von Tetrachlorkohlenstoff für aluminiumorganische Synthesen¹⁷⁾. Andererseits wird in einem amerikanischen Patent¹⁸⁾ Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Aluminiumtrioctyl erwähnt, und israelitische Autoren geben an, daß Triäthylaluminium mit Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur und tagelangem (!) Stehen nicht reagiert¹⁹⁾. Ebenso soll ein Gemisch aus Aluminiumtrichlorid, Triäthylaluminium und Tetrachlorkohlenstoff stabil sein, wohingegen mit Äthylaluminiumdichlorid bei Raumtemperatur augenblickliche Zersetzung eintritt¹⁹⁾. Eine neuere Arbeit des gleichen Arbeitskreises enthält sogar den Hinweis, daß Diäthylaluminiumchlorid in siedendem (!) Tetrachlorkohlenstoff keine Zersetzung erleidet²⁰⁾.

Diese Angaben können wir nicht bestätigen. Bereits der erste von uns an Tetrachlorkohlenstoff durchgeführte Versuch mit Äthylaluminiumsesquichlorid im Molverhältnis 1:1 explodierte nach 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur, nachdem sich zuvor am Kolbenrand kleine Kristallkeime und später größere Kristallmengen abgesetzt hatten. Kurz vor der Explosion hatte das Reaktionsgemisch eine dunkelbraune Färbung angenommen. Ebenso verhielt es sich mit einem 3:1-Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Triäthylaluminium, nur war die Explosion weitaus heftiger und trat ohne sichtbare äußere Zeichen noch vor Erreichen der Raumtemperatur ein²¹⁾. Gemische aus Tetrachlorkohlenstoff und Äthylaluminiumsesquichlorid bzw. Triäthylaluminium im Molverhältnis 10:1 können dagegen auch bei erhöhten Temperaturen gut unter Kontrolle gebracht werden. Der große Überschuß an Lösungsmittel kann dabei die plötzlich freiwerdende Reak-

¹⁵⁾ E. R. B. BAKER, Dissertation, Ohio State University 1953; J. E. KNAP, R. E. LEECH, A. J. REID u. W. S. TAMPLIN, Ind. Engng. Chem. **49**, 874 (1957); W. B. HECK, jr. u. R. L. JOHNSON, Ind. Engng. Chem. **54** (12), 35 (1962).

¹⁶⁾ Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, Merkblatt über den Umgang mit Aluminiumalkylen, 1963.

¹⁷⁾ Triisobutylaluminium wird bei Raumtemperatur durch $\frac{1}{3}$ Mol Tetrachlorkohlenstoff in Heptan oder Tetrachloräthylen als Lösungsmittel quantitativ in Diisobutylaluminiumchlorid überführt, welches unter diesen Bedingungen gegenüber weiterem Tetrachlorkohlenstoff stabil ist [J. W. COLLETTE, J. org. Chemistry **28**, 2489 (1963)].

¹⁸⁾ Goodrich-Gulf Chemicals, Inc. (Erf. S. J. AVERILL und F. X. WEBBER) Amer. Pat. 2935 536, C. A. **54**, 19481a (1960).

¹⁹⁾ C. EDEN u. H. FEILCHENFELD, J. physic. Chem. **66**, 1354 (1962).

²⁰⁾ D. BEHAR u. H. FEILCHENFELD, J. organometal. Chem. **4**, 278 (1965).

²¹⁾ H. REINHECKEL, Angew. Chem. **75**, 1205 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 65 (1964).

tionswärme auffangen. Es tritt nach etwa $1/2$ stündigem Rühren bei Raumtemperatur plötzlich heftiges Sieden des Tetrachlorkohlenstoffs ein, beim Äthylaluminiumsesquichlorid von einer Braun- bis Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches begleitet. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet, und das Gemisch wird noch 2 Stunden auf 80° erwärmt (vgl. Tab. 3).

Über die Ergebnisse unserer Umsetzungen von Tetrachlorkohlenstoff mit Triäthylaluminium und Äthylaluminiumsesquichlorid ist bereits in zwei Kurzmitteilungen berichtet worden, gleichfalls über unsere Ansicht eines radikalischen Reaktionsablaufs^{10) 21) 22)}.

Tabelle 3

Umsetzungen mit Tetrachlorkohlenstoff

| Reaktions- temperatur | $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$ | | $(C_2H_5)_3Al$ | | $(C_2H_5)_2AlH$ | |
|--------------------------|----------------------------|--|---------------------|--|--------------------|---|
| | Molver- hältnis | Reaktions- produkt | Molver- hältnis | Reaktions- produkt | Molver- hältnis | Reaktions- produkt |
| 0° | 1:1 ²³⁾ | — | 3:1 | wenig CH_2Cl_2 (59%) ²⁴⁾ | 1:1 ²³⁾ | — |
| 25° | 10:1 | (98%) ²⁴⁾ — (86%) ²⁴⁾ | 10:1 ²⁵⁾ | CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_5Cl , C_4H_{10} u. a. (83%) ²⁴⁾ | 3:1 | (92%) ²⁴⁾ wenig CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_5Cl (87%) ²⁴⁾ |
| 80° | 1:1 ²³⁾ | Explosion | 3:1 | Explosion | 5:1 | $CHCl_3$, wenig |
| bzw. | 10:1 | $CHCl_3$, C_2H_5Cl , C_4H_{10} , C_2H_4 | 1:1 ²⁶⁾ | $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_5Cl , C_4H_9Cl , C_2H_6 , C_2H_4 , C_4H_{10} , C_4H_8 , C_6H_{14} , C_6H_{12} , C_8H_{18} | 3:1 | CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_5Cl , C_4H_9Cl (95%) ²⁴⁾ Explosion |
| Rückfluß | 1:1 ²⁶⁾ | $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_3Cl , C_2H_5Cl , C_3H_7Cl , C_4H_{10} , C_2H_4 | | | | |

Die einwandfreie Aufklärung der Umsetzungen mit Äthylaluminiumsesquichlorid und Triäthylaluminium im Molverhältnis 1:1 bei Siedetemperatur gelingt, wenn Tetrachlorkohlenstoff zu dem auf 85° vorgewärmten Aluminiumalkyl tropft. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgt wie beim Chloroform durch Gaschromatographie (vgl. Tab. 3).

Auch mit Diäthylaluminiumhydrid konnten wir beobachten, daß ein 3:1-Gemisch bei Siedetemperatur nach 1,5 Stunden explodierte, während ein 5:1-Gemisch innerhalb von 3 Stunden bei 80° unter Kontrolle gehalten werden konnte und dabei eine braune Farbe annahm.

²²⁾ H. REINHECKEL, Tetrahedron Letters 1964, 1939.

²³⁾ Das Molverhältnis 3:1 zeigt die gleichen Ergebnisse.

²⁴⁾ Die Prozentangaben beziehen sich auf zurückgewonnenen Tetrachlorkohlenstoff.

²⁵⁾ Zuletzt auf 80° erhitzt.

²⁶⁾ Tetrachlorkohlenstoff wurde zu auf 85° erhitztes Aluminiumalkyl getropft.

Darstellung einiger Ketone in Methylenechlorid oder Chloroform als Lösungsmittel

Zweck der Untersuchungen war es, die Einsatzfähigkeit von Chlormethanen als Lösungsmittel für aluminiumorganische Reaktionen zu testen. Während Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Äthylaluminium-Verbindungen infolge seiner Reaktion mit diesen ungeeignet ist, liegen die Verhältnisse beim Methylenechlorid und Chloroform anders. Vor allem Methylenechlorid erweist sich bei Ketonsynthesen als ausgezeichnetes Lösungsmittel, da es sich besonders gut zum Lösen des bei den Umsetzungen von Säurechloriden mit Äthylaluminiumsesquichlorid auftretenden Donator-Adduktes²⁷⁾ eignet (vgl. Tab. 4). Beispielsweise gibt Äthylaluminiumsesquichlorid in Methylenechlorid mit den Dicarbonsäuredichloriden C₅ bis C₁₂ in 70- bis 90proz. Ausbeute die entsprechenden Diketone. Die gleichen Umsetzungen in Pentan als Lösungsmittel führen im Falle des Dichlorids C₁₀ zu einer 43-proz. Ausbeute und bei den Dichloriden C₅ oder C₈ zu zähen Massen, bei deren Zersetzung keine definierten Produkte erhalten werden³⁾.

Tabelle 4

Ketonsynthese in Methylenechlorid und Chloroform

| -chlorid | Reaktionsprodukt | Lösungsmittel | Ausbeute [%] |
|---------------------------------|--|---------------------------------|-------------------|
| Bernsteinsäuremono-methylester- | 4-Ketocapronsäuremethylester | CH ₂ Cl ₂ | 75 |
| Glutarsäuremono-methylester- | 5-Ketoönanthsäuremethylester | CH ₂ Cl ₂ | 85 |
| Adipinsäuremono-methylester- | 6-Ketocaprylsäuremethyl- ester | CH ₂ Cl ₂ | 75 |
| Glutarsäuredi- | Nonandion-(3,7) | CH ₂ Cl ₂ | 86 |
| Adipinsäuredi- | Decandion-(3,8) | CH ₂ Cl ₂ | 71 ²⁸⁾ |
| | | CHCl ₃ | 64 |
| Pimelinsäuredi- | Undecandion-(3,9) | CH ₂ Cl ₂ | 95 |
| Korksäuredi- | Dodecandion-(3,10) | CH ₂ Cl ₂ | 85 |
| Azelainsäuredi- | Tridecandion-(3,11) | CH ₂ Cl ₂ | 89 |
| Sebacinsäuredi- | Tetradecandion-(3,12) | CH ₂ Cl ₂ | 84 |
| | | CHCl ₃ | 65 |
| Undecandisäure-(1,11)-di- | Pentadecandion-(3,13) | CH ₂ Cl ₂ | 94 |
| Dodecandisäure-(1,12)-di- | Hexadecandion-(3,14) | CH ₂ Cl ₂ | 88 |
| Caprylsäure- | Decanon-(3) | CH ₂ Cl ₂ | 87 |
| | | CHCl ₃ | 84 |
| Phthalsäuremono-methylester- | Propiophenon-o-carbonsäure-methylester | CH ₂ Cl ₂ | 84 |

²⁷⁾ S. PASYNKIEWICZ, W. DAHLIG u. T. WOJNAROWSKI, Roczniki Chem. **37**, 31 (1963); **38**, 67 (1964).

²⁸⁾ In Schwefelkohlenstoff beträgt die Ausbeute 70%⁴⁾.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche werden unter Reinstickstoff ausgeführt. Tetrachlorkohlenstoff (VEB Laborchemie Apolda) und Chloroform (VEB Berlin-Chemie) werden einmal über CaCl_2 destilliert, Methylenchlorid (VEB Laborchemie Apolda) ebenfalls über CaCl_2 unter Verwendung einer 2-m-Dornkolonne.

Reines Triäthylaluminium (ohne Gehalt an Butylresten) wird aus Äthylaluminiumsesquichlorid durch Enthaloxygenierung mit metallischem Natrium²⁹⁾ bei 130–160° in zwei Stufen über Diäthylaluminiumchlorid hergestellt; $\text{Sdp}_{0,4}$ 56–61°; Ausbeute 83%.

1. Methylenchlorid und Äthylaluminiumsesquichlorid im Molverhältnis 1:1 bei Siedetemperatur

In einem 250-cm³-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter, Thermometer und angeschlossener Kühlfalle (auf –80°) werden unter Rühren bei 0° 12,7 g (150 mMol) Methylenchlorid in 18,5 g (150 mMol) Äthylaluminiumsesquichlorid eingetropft. Anschließend wird das Gemisch 3 Stunden auf über 50° erwärmt, wobei kein Rückfluß zu beobachten ist. Nach dem Zufügen von 50 cm³ absolutem Dibutyläther wird nacheinander mit Dibutyläther/Äthanol, Äthanol/Wasser und Wasser zersetzt sowie mit 2 n H_2SO_4 hydrolysiert. Die organische Phase wird neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne destilliert. Die Kühlfalle enthält nach der Zersetzung etwa 1 g Flüssigkeit. Die Gaschromatogramme der bis 46° destillierten Fraktionen und des Kühlfalleninhalts zeigen nur einen Bestandteil, Methylenchlorid. Zurückgewonnenes Methylenchlorid 9,5 g = 78% der eingesetzten Menge.

Analoge Umsetzungen von Methylenchlorid mit Äthylaluminiumsesquichlorid, Triäthylaluminium und Diäthylaluminiumhydrid bei 0°, 25° und Siedetemperatur sind in Tab. 1 zu finden.

2. Chloroform und Triäthylaluminium im Molverhältnis 1:1 bei Siedetemperatur

In der unter 1. beschriebenen Apparatur, an deren Rückflußkühler noch 2 Kühlfallen (auf –80°), 2 Waschflaschen mit Br_2 /Methylenchlorid und eine Gasauffangflasche angeschlossen sind, werden bei 0° unter Rühren 38,2 g (320 mMol) Chloroform zu 36,5 g (320 mMol) Triäthylaluminium getropft. Nach 1/2-stündigem Rühren wird langsam bis auf 70° erhitzt und noch 3 1/2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Während des Rührens kondensieren in den Kühlfallen etwa 5 cm³ Flüssigkeit, die erste Bromflasche mit 1 g Brom wird entfärbt und eine leichte Gasentwicklung ist zu beobachten. Die Zersetzung des Reaktionsgemisches geschieht bei 0° mit 100 cm³ Butanol. Vor der Zersetzung werden erneut zwei Kühlfallen (–80°) angeschlossen, in denen dann 6 cm³ Flüssigkeit kondensieren. Während der Zersetzung werden 15 l (71%) Äthan entwickelt. Der Inhalt der Kühlfallen wird durch Br_2 /Methylenchlorid in zwei neue Kühlfallen (–80°) geleitet. Alle Flüssigkeiten werden auf ihre Zusammensetzung hin mittels vergleichender Gaschromatographie untersucht und zeigen folgende Zusammensetzungen:

Vom Aluminiumbutylat abdestilliert:

- | | |
|---------------------------|--|
| 1. Fraktion, Sdp. 40–75° | Hauptanteil Chloroform; Methylenchlorid, Buten, Hexan, Hexen. |
| 2. Fraktion, Sdp. 75–118° | Chloroform, Hexan, wenig Methylenchlorid. |
| Kühlfallen 1 (Reaktion) | Chloroform, Äthylchlorid, wenig Methylchlorid. |
| Kühlfallen 2 (Hydrolyse) | Chloroform, Äthylchlorid, wenig Methylenchlorid und Butan. |

²⁹⁾ A. VON GROSSE u. J. M. MAVITY, J. org. Chemistry 5, 111 (1940).

Rückstand aus den Bromwaschflaschen:

Dibromäthan, Dibrombutan, Dibromhexan.

Analoge Umsetzungen von Chloroform mit Äthylaluminiumsesquichlorid, Triäthylaluminium und Diäthylaluminiumhydrid bei 0°, 25° und Siedetemperatur sind in Tab. 2 zu finden.

3. Tetrachlorkohlenstoff und Triäthylaluminium in Molverhältnis 1:1 bei Siedetemperatur

In der unter 2. beschriebenen Apparatur werden 38 g (333 mMol) Triäthylaluminium auf 85° erhitzt und langsam 51,3 g (333 mMol) Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Die Reaktion verläuft zu Beginn unter stürmischer Gasentwicklung, größere Flüssigkeitsmengen kondensieren in den Kühlfallen. Nach etwa 26 g zugetropften Tetrachlorkohlenstoffs färbt sich das Gemisch dunkel, die Gasentwicklung läßt nach und beginnt erst wieder heftig zu werden, wenn etwa 40 g zugetropft sind (Auswechseln der Kühlfallen). Zu diesem Zeitpunkt wird auch ein starkes Sieden beobachtet, größere Mengen Kondensat in den Kühlfallen treten auf und das Brom in den Waschflaschen wird entfärbt. Insgesamt werden 5 cm³ Brom entfärbt. Der Kühlfalleninhalt beträgt 20 g, die entstandene Gasmenge 5,6 l.

Zusammensetzung der entstandenen Flüssigkeiten mittels vergleichender Gaschromatographie:

- | | |
|---|---|
| 1. und 2. Kühlfalle | Chloroform, Methylenchlorid, Methylchlorid, viel Äthylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, wenig Butan; |
| 3. und 4. Kühlfalle (nach dem Auswechseln) | Chloroform, Methylenchlorid, wenig Methylchlorid, Äthylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Butylchlorid, Butan, Hexan, wenig Octan, Buten, Hexen. |

Das IR-Spektrum zeigt, daß Buten als Buten-(1) und trans-Buten-(2) vorliegt.

Rückstand aus den Bromwaschflaschen: 20 g Dibromäthan. Das während der Reaktion aufgefangene Gas ist Äthan.

Analoge Umsetzungen von Tetrachlorkohlenstoff mit Äthylaluminiumsesquichlorid, Triäthylaluminium und Diäthylaluminiumhydrid bei 0°, 25° und Siedetemperatur sind in Tab. 3 zu finden.

4. Umsetzung von Äthylaluminiumsesquichlorid mit Caprylsäurechlorid in Chloroform (Molverhältnis 1:1)

In einem 250-cm³-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden unter Rühren bei 0° in 3 Stunden 36 g (220 mMol) Caprylsäurechlorid in 65 g Chloroform gelöst zu 27,5 g (220 mMol) Äthylaluminiumsesquichlorid und 65 g Chloroform getropft. Nach weiterem 1stündigem Rühren bei 0° wird das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gehalten und anschließend durch langsames Eintragen in eiskalte verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Ätherextraktion, Neutralwaschen, Trocknen über Natriumsulfat, Abdampfen des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes liefern 29,2 g (84%) Decanon-(3) vom Sdp.₁₄ 94–98°, n_D²⁰ 1,4251.

5. Umsetzung von Äthylaluminiumsesquichlorid mit Pimelinsäuredichlorid in Methylenchlorid (Molverhältnis 2,5:1)

Wie unter 4. beschrieben, werden 24,3 g (123 mMol) Pimelinsäuredichlorid in 50 cm³ Methylenchlorid gelöst zu 38 g (308 mMol) Äthylaluminiumsesquichlorid und 100 cm³ Methylenchlorid gegeben. Zersetzung und Aufarbeitung geben 21,6 g (95%) Undecandion-(3,9) vom Sdp._{0,5} 95–97°, Schmp. 65–66° (Äthanol).

Tabelle 5
Keto-Verbindungen aus Säurechloriden

| Eingesetztes Säurechlorid | Erhaltene Keto-Verbindung | Ausbeute [%] | Sdp./Torr | Schmp. _{n_D} ²⁰ | Literaturangaben Sdp./Torr (Schmp.) (n _D) ²⁰ |
|--------------------------------|---|--------------|-----------------------------|---|---|
| Bernsteinsäuremonomethylester- | 4-Ketocapronsäuremethylester ³⁰⁾ | 75 | 90—92°/9 85—87°/7 | 1,4258 | 110°/20 ³¹⁾ |
| Glutarsäuremonomethylester- | 5-Ketoönanthensäuremethylester | 85 | 106—106,5°/12 104—105°/9 | 1,4306 | 108°/10 ³²⁾ (1,4296) 125°/14 ³⁾ |
| Adipinsäuremonomethylester- | 6-Ketocaprylsäuremethylester | 75 | 126—128°/13 | 1,4343 | (1,4368) ³³⁾ |
| Glutarsäuredi- | Nonandion-(3,7) | 86 | 134—135°/16 | 57—58° | 58° ³³⁾ |
| Adipinsäuredi- | Decandion-(3,8) | 71 | 133—134°/10 | 61,5—62° | 130°/10 ³⁴⁾ (62°) |
| Pimelinsäuredi- | Undecandion-(3,9) | 95 | 95—97°/0,5 | 65—66° | 141°/14,5 ³⁴⁾ (68°) |
| Korksäuredi- | Dodecandion-(3,10) | 85 | 110—112°/0,3 | 71—72° | 72° ³⁴⁾ |
| Azelainsäuredi- | Tridecandion-(3,11) | 89 | 129—130°/0,15 | 74,5—75° | — |
| Sebacinsäuredi- | Tetradecandion-(3,12) | 84 | 186—187°/15 | 79—80° | 178—180°/12 ³⁾ (77—79°) |
| Undecandisäure-(1,11)-di- | Pentadecandion-(3,13) | 94 | — | 80—82° | — |
| Dodecandisäure-(1,12)-di- | Hexadecandion-(3,14) | 88 | — | 84—85° | — |
| Caprylsäure- | Decanon-(3) | 87 | 91—92°/13 | 1,4256 | 91—93°/15 ³⁾ (1,4255) |
| Phthalsäuremonomethylester- | Propiophenon-o-carbonsäure-methylester | 84 | 97°/0,1 | 1,5213 | 157—158°/19 ³⁵⁾ (1,524) ³⁶⁾ |

³⁰⁾ 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 109,5—110°.³¹⁾ P. W. CLUTTERBUCK u. H. S. RAPER, Biochem. J. **19**, 393 (1925).³²⁾ R. F. NAVLOR, J. chem. Soc. (London) **1947**, 1108.³³⁾ E. E. BLAISE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **173**, 814 (1921).³⁴⁾ E. E. BLAISE u. A. KOEHLER, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **148**, 491 (1909).³⁵⁾ K. v. AUWERS u. A. HEINZE, Ber. deutsch. chem. Ges. **52**, 597 (1919).³⁶⁾ n_D^{16,4}.

6. Umsetzung von Äthylaluminiumsesquichlorid mit Glutarsäuremonomethylesterchlorid in Methylenechlorid (Molverhältnis 2,1:1)

Wie unter 4. werden 38 g (230 mMol) Glutarsäuremonomethylesterchlorid in 100 cm³ Methylenechlorid gelöst mit 60 g (485 mMol) Äthylaluminiumsesquichlorid und 100 cm³ Methylenechlorid umgesetzt. Zersetzung und Aufarbeitung liefern 31 g (85%) 5-Ketoönanthsäuremethylester vom Sdp.₉ 104–108°, n_D²⁰ 1,4306. Mit 47,5 g (383 mMol) Äthylaluminiumsesquichlorid (Molverhältnis 1,65:1) beträgt die Ausbeute 74%.

In Tab. 5 sind einige Umsetzungen von Äthylaluminiumsesquichlorid mit Säurechloriden in Methylenechlorid und Chloroform als Lösungsmittel, wie sie in Beispielen 4, 5 und 6 gegeben sind, aufgeführt. Die den dargestellten Verbindungen entsprechenden Analysen befinden sich in Tab. 6.

Tabelle 6. Analysendaten der dargestellten Keto-Verbindungen

| | Summenformel (Mol.-Gew.) | C | H | N |
|--|---|-------------|-------|-------|
| 4-Ketocaprinsäuremethylester- 2,4-dinitrophenylhydrazon | C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₆ (324,3) | ber.: 48,15 | 4,97 | 17,28 |
| | | gef.: 47,98 | 4,85 | 17,60 |
| 5-Ketoönanthsäuremethylester | C ₈ H ₁₄ O ₃ (158,2) | ber.: 60,75 | 8,90 | |
| | | gef.: 60,02 | 9,13 | |
| Nonandion-(3,7) | C ₉ H ₁₆ O ₂ (156,2) | ber.: 69,20 | 10,33 | |
| | | gef.: 70,10 | 10,35 | |
| Decandion-(3,8) | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ (170,2) | ber.: 70,55 | 10,65 | |
| | | gef.: 70,49 | 10,75 | |
| Undecandion-(3,9) | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (184,3) | ber.: 71,69 | 10,94 | |
| | | gef.: 71,68 | 11,04 | |
| Dodecandion-(3,10) | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (198,3) | ber.: 72,68 | 11,18 | |
| | | gef.: 72,88 | 11,37 | |
| Tridecandion-(3,11) | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ (212,3) | ber.: 73,54 | 11,39 | |
| | | gef.: 73,80 | 11,52 | |
| Pentadecandion-(3,13) | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240,4) | ber.: 74,96 | 11,74 | |
| | | gef.: 75,00 | 11,91 | |
| Hexadecandion-(3,14) | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254,4) | ber.: 75,53 | 11,89 | |
| | | gef.: 75,64 | 11,95 | |
| Propiophenon-o-carbonsäure- methylester | C ₁₁ H ₁₂ O ₃ (192,2) | ber.: 68,74 | 6,30 | |
| | | gef.: 69,65 | 6,43 | |

Herrn Dr. F. FALK sind wir für die unter seiner Leitung ausgeführten Gaschromatogramme und Mikroanalysen zu Dank verpflichtet.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1967.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Brühl 34–40, Ruf 29740. Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 25245. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR



Printed in Germany

Druck: Paul Dümbhaupt, Köthen (IV/5/1) J. 26/68