

Journal of Organometallic Chemistry, 97 (1975) 21–24
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REAKTIONEN VON ALUMINIUMALKYLEN MIT CARBONYLVERBINDUNGEN

V*. KETEN DURCH UMSETZUNG VON ALUMINIUMALKYLEN MIT ESSIGSÄUREANHYDRID

SIEGFRIED WARWEL und HEINZ SCHIFFERS

Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, D 51 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 3. April 1975)

Summary

Alkylaluminium compounds react with acetic anhydride above 100°C forming ketenes. The yield of ketene may be increased by using alkylaluminium-donor complexes; thus ketene is obtained in 70-80% yield by treating $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ with acetic acid anhydride at 125-130°C. The intermediate enolization of the acetic anhydride is proposed.

Zusammenfassung

Aluminiumalkyle reagieren >100°C mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Keten. Die Keten-Ausbeute kann durch Verwendung von Aluminiumalkyl-Donatorkomplexen stark gesteigert werden; so liefert die Umsetzung von $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ mit Essigsäureanhydrid bei 125-130°C Keten in einer Ausbeute von 70-80% d.Th. Die Enolisierung des Essigsäureanhydrids wird als Zwischenstufe vorgeschlagen.

Einleitung

Die Umsetzung von Aluminiumtrialkoholaten [2] oder Dialkylaluminiumalkoholaten [3] mit Essigsäureanhydrid führt bei 120-140°C in hohen Ausbeuten zu den Essigsäureestern der entsprechenden Alkohole. Im letzteren Fall entsteht daneben ein Gas, in dem wir IR-spektroskopisch Keten nachweisen könnten [3]. Im Hinblick auf die beobachtete Keten-Bildung haben wir nun verschiedene

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Aluminiumtrialkyle mit Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht.

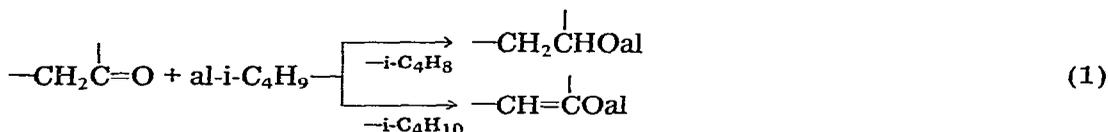
L.P. Stepovik [4] hat gleichfalls Reaktionen von Dialkylaluminiumkoholaten sowie von Triäthylaluminium mit Essigsäureanhydrid studiert; unter den von ihm angewendeten milden Bedingungen wurde in den komplexen Reaktionsgemischen jedoch kein Keten festgestellt.

Ergebnisse

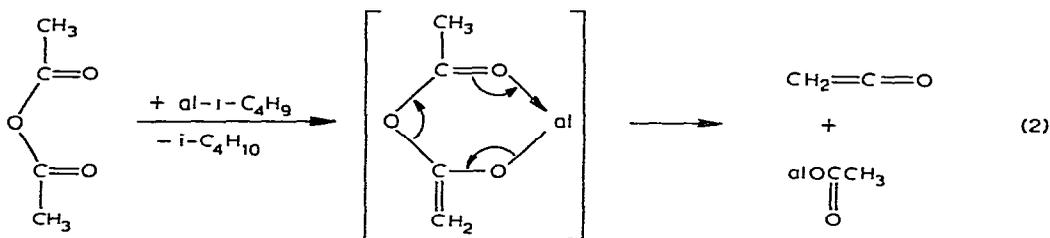
Zunächst setzten wir $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ mit siedendem Essigsäureanhydrid um. Dabei fiel $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ aus, und es wurde in heftiger Reaktion ein Gas, bestehend aus Keten, iso-Butan und iso-Buten, frei. Zur quantitativen Bestimmung von Keten wurde das Gas in Anilin eingeleitet, in dem sich Keten zum Acetanilid umsetzte [5] und als solches nach Umkristallisieren gravimetrisch bestimmt wurde. Die C_4 -Kohlenwasserstoffe werden anschliessend auskondensiert und gaschromatographisch analysiert.

Bei Anwendung eines Molverhältnisses von $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3/\text{Ac}_2\text{O} = 1/4$, einer Reaktionstemperatur von $125\text{-}130^\circ\text{C}$ sowie lösungsmittelfreiem Arbeiten erhielten wir pro Mol AlR_3 0.85 Mol Keten; die C_4 -Kohlenwasserstoffe bestanden zu 62.5% aus iso-Butan und zu 37.5% aus iso-Buten. In einem weiteren Versuch wurde das gesamte Gas, ohne vorheriges Einleiten in Anilin, aufgefangen; durch mehrfache vorsichtige Tieftemperaturdestillation konnte Keten in reiner Form isoliert werden (IR-Spektrum einer Gasaufnahme: Dublett bei 4.63 und 4.70 μ (Gitterspektrograph); Lit. [6]: 4.65 μ (Prismenspektrograph)).

Nach Ziegler [7] kann $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ mit der Carbonylgruppe unter Reduktion oder Enolisierung reagieren (Gl. 1).



Im vorliegenden Fall ist die Enolisierung für die Bildung von Keten gemäss Gl. 2 verantwortlich.



Die Abhängigkeiten der Keten-Ausbeute von der Temperatur bei der Umsetzung von $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ mit Essigsäureanhydrid zeigt Tabelle 1. Man sieht, dass die Bildung von Keten erst oberhalb 100°C einsetzte (vg. Vers. 1/1) und sich steigende Temperaturen sowie das Arbeiten in einem Lösungsmittel (vgl. Vers. 1/3 und 1/4) vorteilhaft auswirkten.

Wie Tabelle 2 zeigt, sind auch andere Aluminiumalkyle der Reaktion

TABELLE 1

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER KETEN-AUSBEUTE BEI DER REAKTION VON $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ MIT ESSIGSÄUREANHYDRID^a

Vers. Nr.	Temperatur (°C)	Keten-Ausbeute ^b (% d. Th.)	Acetanilid (g)	Molverhältnis i-Butan/i-Buten
1/1	100	9	7.25	63/37
1/2	110	13	10.5	60/40
1/3	125-130	28	23.0	62/38
1/4 ^c	125-130	43	35.0	63/37

^a 0.2 Mol $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ wurden in 1 Std. in 0.8 Mol Ac_2O eingetropt. ^b Bestimmt als Acetanilid. ^c 0.8 Mol Ac_2O in 150 ml Xylol.

zugänglich. Die Donatorkomplexe (vgl. Vers. 2/5-2/9) lieferten dabei deutlich höhere Keten-Ausbeuten als die freien Aluminiumalkyle; so konnte z.B. bei der Umsetzung von $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ mit Essigsäureanhydrid (Vers. 2/9) Keten in einer Ausbeute von 70% (d.Th.) erhalten werden, wobei die am Aluminium gebundenen Butylgruppen nahezu ausschliesslich als n-Butan abgespalten wurden. In einem Parallelversuch (Vers. 2/10) wurde das Gasmisch nicht in Anilin, sondern in Methanol eingeleitet, mit dem sich Keten zum Methylacetat umsetzte. Das Methanol/Methylacetat-Gemisch wurde dann gaschromatographisch analysiert. Bei dieser Verfahrensweise sind die Aufarbeitungsverluste, die sich bei den bisherigen Versuchen z.B. durch Umkristallisieren von Acetanilid ergaben wesentlich geringer. Die Keten-Ausbeute wurde hier mit 80% d.Th. bestimmt.

Die Umsetzung von $\text{AlR}_3 \cdot \text{NR}_3$ mit Essigsäureanhydrid zu Keten stellt wegen der einfachen Durchführbarkeit der Reaktion und der hohen Ketenausbeuten eine brauchbare neue Laboratoriumsmethode dar.

TABELLE 2

ABHÄNGIGKEIT DER KETEN-AUSBEUTE VON DER ALUMINIUMORGANISCHEN VERBINDUNG^a

Vers. Nr.	Aluminiumorg. Verbindung	Keten-ausbeute ^b (% d. Th.)	Acetanilid (g)	Molverhältnis Alkan/Alken
2/1	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	21	17.6	n.b.
2/2	$\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$	43 ^c	23.4	81/19
2/3	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	43	35.0	63/37
2/4	$\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	46	37.2	80/20
2/5	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	61	50.0	n.b.
2/6	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	46	37.0	70/30
2/7	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	64	52.0	97/ 3
2/8	$\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	56	45.0	86/14
2/9	$\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	69	56.0	99/ 1
2/10	$\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	80 ^d	—	99/ 1

^a 0.2 Mol AlR_3 bzw. AlR_3 -Addukt wurden in 1 Std. in 0.8 Mol Ac_2O , gelöst in 150 ml Xylol, bei 125-130°C eingetropt. ^b Bestimmt als Acetanilid. ^c Bez. auf 2 Al—C-Bindungen. ^d Bestimmt als Methylacetat.

Experimentelles [8]

Ausgangsverbindungen

Die Aluminiumalkyle weren destillierte Produkte der Firma Schering A.G., Bergkamen; ihre Äther- und Amin-Komplexe wurden durch langsame Zugabe äquimolarer Mengen Komplexbildner zum gekühlten Aluminiumalkyl hergestellt.

Versuchsdurchführung (Vers. 2/9 und 2/10)

In einem 500 ml-Vierhalskolben mit gasdichtem Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 0.2 Mol $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ in 1 Std. zu einer Lösung von 0.8 Mol Ac_2O in 150 ml Xylol bei 125-130°C zugegeben. Das freiwerdende Gas wurde über den Rückflusskühler sowie eine Sicherheitswaschflasche bei Raumtemperatur entweder in eine Lösung von 150 ml Anilin in 250 ml Xylol (Vers. 2/9) oder in 250 ml Methanol (Vers. 2/10) eingeleitet, die in einem 500 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und Rückflusskühler vorgelegt waren; in einer nachgeschalteten und mit 100 ml Anilin bzw. Methanol beschickten Waschflasche wurde noch im Gas verbliebenes Keten entfernt. Die C_4 -Kohlenwasserstoffe wurden anschliessend in einer Kühlfalle bei -78°C auskondensiert. Vor Versuchsbeginn wurde die gesamte Apparatur mit Argon gespült.

Analytik

Bestimmung von Keten als Acetanilid (Vers. 2/9): Das überschüssige Anilin wurde abdestilliert und das verbliebene Acetanilid aus 500 ml Petroäther (Siedebereich 63-80°C) umkristallisiert. Analyse: Gef.: C, 71.26; H, 6.64; N, 10.47. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ ber.: C, 71.11; H, 6.66; N, 10.37%. Smp.: Gef. 113.5°C, Lit. 114°C.

Bestimmung von Keten als Methylacetat (Vers. 2/10): Das Gemisch aus Methanol und Methylacetat wurde ausgewogen und die Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt (Säule: 100 m \times 0.5 mm ID, Stahl, imprägniert mit Marlophen 87).

Die C_4 -Kohlenwasserstoffe wurden nach Überführung in eine Gasmasse gaschromatographisch analysiert (Säule: 4 m \times 1/4", gepackt mit 20% 2.4-Dimethylsulfolan auf Chromosorb P-NAW 80/100 mesh).

Literatur

- 1 S. Warwel, G. Schmitt, E. Homminga und F. Asinger, *Synthesis*, (1972) 694.
- 2 S. Warwel, G. Schmitt, B. Fell und F. Asinger, *J. Prakt. Chem.*, 313 (1971) 1060.
- 3 S. Warwel, G. Schmitt und F. Asinger, *Synthesis*, (1971) 309.
- 4 L.P. Stepovik, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 2493; *Chem. Abstr.*, 76 (1972) 153827.
- 5 D. Borrmann, in Houben-Weyl, *Die Methoden der Organischen Chemie*, Vol. II/4, S. 124 f, Thieme Verlag, Stuttgart, 1968.
- 6 American Petroleum Institut, *Research Project 44, IR-Spectral Data: Special No. 699 (30.4.1948)*.
- 7 K. Ziegler, K. Schneider und J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 623 (1959) 9.
- 8 H. Schiffers, *Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1975*.