

## PRELIMINARY COMMUNICATION

## HERSTELLUNG VON ORGANYL-HALOGEN-ALUMINIUM-AMIDEN BZW. -IMIDEN

HEINZ HOBERG und JOSÉ BARLUENGA MUR

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr (Deutschland)

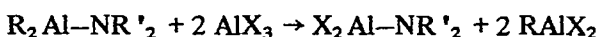
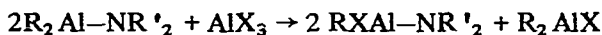
(Eingegangen den 21. April 1969)

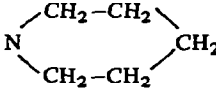
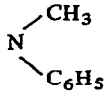
Organoalane der Zusammensetzung  $R_{(3-n)}AlX_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ) und  $R'_{(3-n)}AlX_n$  ( $R = \text{Alkyl}; X = \text{Halogen, } O\text{-Alkyl}$ ) tauschen beim Vermischen die Reste  $R$  und  $R'$  aus<sup>1</sup>. Bei den über  $N$ -Atome stark assoziierten Al-Amiden ( $R_2AlNR'_2$ ) ist dieser Wechsel jedoch nicht möglich<sup>2</sup>.

Wir fanden, dass die einem Ligandenaustausch  $R \rightleftharpoons R'$  offenbar entgegenstehende starke Assoziaten der Dialkylaluminium-amide durch Zusatz von Aluminiumhalogeniden ( $AlX_3$ ,  $X = Cl, Br, J$ ) aufgehoben wird, so dass z.B.  $R$  mit Halogen austauscht.

Gibt man  $AlCl_3$  zu einer Lösung von Dialkylaluminium-amid in Hexan und wenig Benzol, so löst sich das Al-halogenid sofort unter Erwärmung auf.

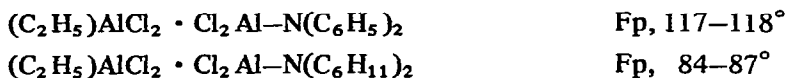
Je nach den angewandten Mengenverhältnissen lassen sich hierbei sukzessive beide Alkylreste durch Halogen ersetzen. Die gebildeten Alkyl-halogen-alane werden abdestilliert und die entstandenen Halogen-aluminium-amide entweder durch Destillation, oder aber durch Kristallisation aus einem Hexan-Benzol Gemisch isoliert.



$R_{(2-n)}X_nAl-NR'_2$			$(n = 0,1,2)$	
R	X	$N(C_2H_5)_2$		
$C_2H_5$	Cl	Kp, 110–115°/0.1 mm	Fp, 190–193°	Fp, 98–100° <sup>a</sup> Fp, 196–199° <sup>a</sup>
	Cl <sub>2</sub>	Fp, 128–130° <sup>a</sup>		
$C_2H_5$	Br	Kp, 118–121°/0.1 mm	Fp, 190–193°	Fp, 98–100° <sup>a</sup> Fp, 196–199° <sup>a</sup>
	Br <sub>2</sub>	Fp, 150–152°		
$C_2H_5$	J	Kp, 137°/0.001 mm	Fp, 190–193°	Fp, 98–100° <sup>a</sup> Fp, 196–199° <sup>a</sup>
	J <sub>2</sub>	Fp, 98–101° Fp, 225° (Z.)		

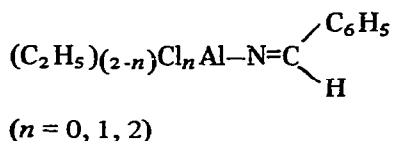
<sup>a</sup> Die Verbindungen sind in Benzol dimer (Gefrierpunktniedrigung).

Eine Isolierung der halogenierten *N*-Diphenyl- bzw. *N*-Dicyclohexyl-aluminiumamide gelang bisher nicht, da unabhängig vom angewandten Mischungsverhältnis Al-amid:AlCl<sub>3</sub> sich immer nur Mischassoziate bilden, welche sich auch durch Destillation nicht trennen lassen.



Die starke Mischassoziation, die sicherlich auf eine sterische Behinderung durch die sperrigen Phenyl- bzw. Cyclohexyl-reste zurückzuführen ist, wurde auch schon beim (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al-N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> beobachtet<sup>3</sup>.

Auch die durch Addition von Dialkylaluminium-hydriden an Nitrile zugänglichen Dialkylaluminium-imide<sup>4</sup> lassen sich in gleicher Weise zu Halogen-aluminium-imiden umsetzen.



<i>n</i> = 0	Fp, 74–76°★
<i>n</i> = 1	Fp, 122–123°
<i>n</i> = 2	Fp, 265° (Z.)

Auch diese Verbindungen sind in Benzol dimer. Die Reaktivität der Al–N-Bindung in Al-amiden<sup>6</sup> bzw. -imiden<sup>7</sup> z.B. gegenüber C–N-Mehrfachbindungen wird durch Einführung von Halogen erheblich gesteigert.

#### LITERATUR

- 1 K. Ziegler, W.R. Kroll, W. Larbig und O.W. Steudel, *Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 53 (75)
- 2 K. Ziegler und W.R. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 167
- 3 V.R. Magnuson und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3269
- 4 L.J. Zakharkin und J.M. Khorlina, *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. (Engl. Transl.)*, 116 (1957) 422
- 5 J.E. Lloyd und K. Wade, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2662
- 6 H. Hoberg und J. Barluenga Mur, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) P30.
- 7 H. Hoberg und J. Barluenga Mur, in Vorbereitung

★Lloyd und Wade beschrieben diese Verbindung als eine viskose Flüssigkeit.