

PRELIMINARY COMMUNICATION

DAS VERHALTEN VON DIALKYL-ALUMINIUM-AMIDEN GEGENÜBER BENZONITRIL

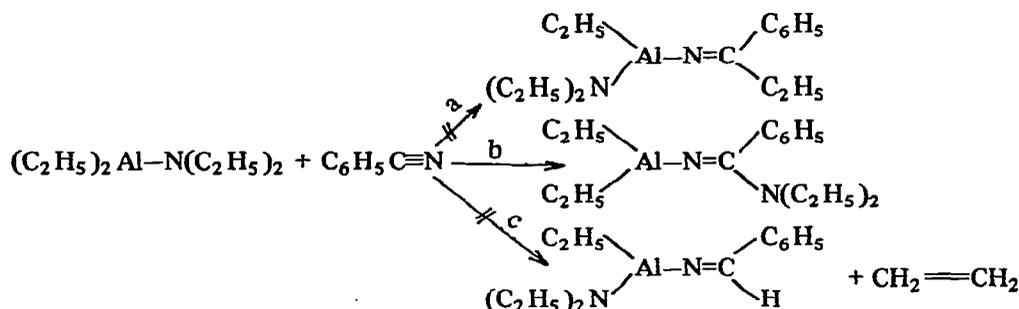
HEINZ HOBERG und JOSE BARLUENGA MUR

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

(Eingegangen den 21. April 1969)

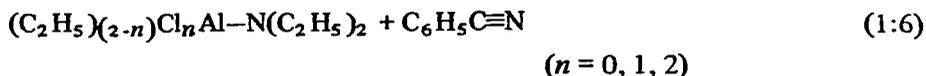
Trialkylalane, AlR_3 , reagieren mit Nitrilen sowohl unter Addition zu Al-Ketimiden als auch unter Reduktion (Abspaltung von Alken) zu Al-Aldimiden¹.

Wie wir fanden, reagieren auch Dialkylaluminium-*N*-dialkylamide, R_2AlNR_2 , mit der C–N Dreifachbindung der Nitrile*. Hierbei zeigte sich jedoch, dass Umsetzungen dieser Art ausschliesslich unter Addition (a und b) und nicht auch unter Reduktion (c) ablaufen. So erhält man aus Diäthylaluminium-*N*-diäthylamid und Benzonitril nach der Hydrolyse nur *N,N*-Diäthylbenzamidin, das Reaktionsprodukt der Al–N(amid)-Addition an die C–N-Dreifachbindung. Hinweise für die ebenfalls mögliche Addition der Al–C(Alkyl)-Bindung (a) finden sich hier noch nicht; Reaktionsprodukte dieser Art (a) können jedoch dann - als Nebenprodukte - nachgewiesen werden, wenn die eingesetzten Dialkylaluminiumamide am Stickstoff nur sperrige Phenyl- bzw. Cyclohexyl-reste tragen.



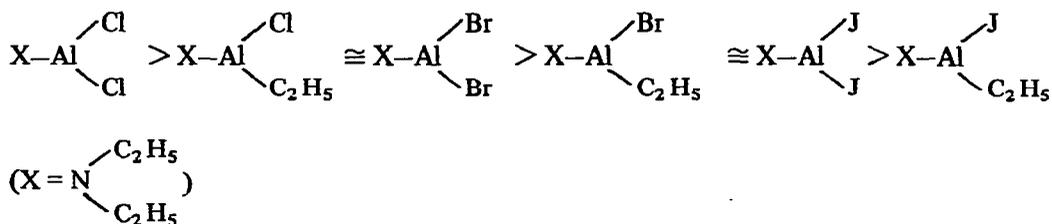
Die Al–N-Bindung wird erheblich leichter an die C–N-Dreifachbindung addiert (Änderung der Benzamidinausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit), wenn man die an Al gebundenen Äthylgruppen sukzessive gegen Halogen³ ersetzt. Bei Einführung von Chlor ergibt sich folgender Zusammenhang:

*Kauffmann *et al.*² untersuchten schon die Reaktion zwischen Nitrilen und z.B. Dialkylaluminiumhydrazonen.



	°C	Zeit	<i>N,N</i> -Diäthylbenzamidin (%)
<i>n</i> = 0	20	8 Std.	kein Umsatz
	100	5 Std.	60
<i>n</i> = 1	20	8 Std.	25
	100	1 Std.	75
<i>n</i> = 2	20	8 Std.	70
	100	ca. 5 Min.	90

Betrachtet man die Chloride, Bromide und Jodide, so ergibt sich folgende Reihenfolge abnehmender Reaktivität:



Nicht nur die Einführung von Halogen am Aluminium bewirkt eine Erhöhung der Reaktivität, sondern auch ein Ersatz der Alkylgruppen am *N*-Atom gegen Phenylgruppen.

Al-amid + Benzonitril (1:6)		bei 20°
$C_2H_5-Al \begin{matrix} /C_2H_5 \\ /N \\ \backslash \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix}$	8 Std.	kein Umsatz
$C_2H_5-Al \begin{matrix} /C_2H_5 \\ /N \\ \backslash \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$	8 Std.	40%
$C_2H_5-Al \begin{matrix} /C_2H_5 \\ /N \\ \backslash \\ \backslash C_6H_5 \end{matrix}$	1/2 Std.	80%
$Cl-Al \begin{matrix} /Cl \\ /N \\ \backslash \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$	bei Vermischung vollständiger Umsatz	
$Cl-Al \begin{matrix} /Cl \\ /N \\ \backslash \\ \backslash C_6H_5 \end{matrix}$		

Der beidseitige Einfluss von zwei Chlor-Atomen am Al und eines Phenylrestes am Stickstoff auf die Reaktivität der Al-N-Bindung zeigt sich beim Dichloraluminium-*N*-methylphenylamid besonders deutlich, denn dieses setzt sich unmittelbar beim Vermischen mit Benzonitril bei 20° unter Erwärmung quantitativ um. In diesem Fall lässt sich besonders leicht das Additionsprodukt

