

den lassen⁷), dessen technologisches Analogon etwa die Gewinnung von Carbonyleisen oder Carbonylnickel wäre. Auch für die Erzeugung von Aluminium-Spiegeln auf erhitzen Oberflächen eignet sich die Zersetzung des Aluminium-diisobutylhydrids⁸.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 218]

Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtriisobutyl als Reduktionsmittel statt Lithiumaluminiumhydrid (Zuschrift 5)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. KURT SCHNEIDER
und Dr. JOSEF SCHNEIDER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die in Zuschrift 1) und Zuschrift 4) beschriebenen außerordentlich einfachen neuen Herstellungsmöglichkeiten für Dialkylaluminiumhydride bzw. Diisobutyl-aluminiumhydrid regten zu einer ausführlichen Untersuchung der Eignung dieser Stoffe als Reduktionsmittel an. Dabei zeigte sich folgendes: Die Verbindungen R_2AlH führen – in der Mehrzahl der Fälle sehr glatt – zu denselben Produkten, wie sie auch mit $LiAlH_4$ erhalten werden können. Normal tritt aber nur eine Al–H-Bindung pro Mol des Dialkylhydrids in Reaktion, d. h. für die Reduktion von z. B. Estern zu Alkoholen benötigt man 2 Mol Dialkylhydrid. Komplikationen durch die am Aluminium noch verbleibenden Alkyl-Reste treten fast nie auf, da gegenüber Carbonyl- und ähnlichen Gruppen regelmäßig nur die erste Al–C-Bindung in Aluminium-trialkenen reaktionsfähig ist und weitere Al–C-Bindungen nicht mehr reagieren, falls die erste Valenz nicht mehr an C, sondern z. B. an O oder N gebunden ist.

Die Isobutyl-Verbindungen $[(CH_3)_2CH-CH_2]_2AlH$ und $[(CH_3)_2CH-CH_2]_2Al$ reagieren gegenüber bestimmten Aldehyden einfach wie eine Mischung von Isobutylen und AlH_3 , d. h. es werden 3 Mol der Aldehyde pro Mol der Isobutyl-Verbindung zu Alkoholen reduziert. Die Reaktion ist der von H. Meerwein⁹) und Mitarb.¹⁰ beobachteten Reduktion des Chlorals durch Aluminiumtriäthyl beispielhaft.



analog, hat aber eine weitere Gültigkeit. Ähnlich glatt wie mit Chloral reagieren die Isobutyl-Verbindungen noch mit aromatischen Aldehyden und mit ungesättigten Aldehyden vom Typ des Zimtaldehyds (was Aluminiumtriäthyl nicht tut).

Auch soweit (iso) $(C_4H_9)_2AlH$ mit anderen Carbonyl-Verbindungen als den eben genannten nur im Verhältnis 1:1 reagiert, ist (iso) $(C_4H_9)_2Al$ sein vollwertiges Äquivalent. Bei der Reaktion wird dann 1 Mol Isobuten abgestossen.

Die auf 2 H-Atome berechneten Reduktionsäquivalente sind:
bei normal bei Cl_3C-CHO , Ar·CHO, Ar·CH=CH·CHO
iso. $(C_4H_9)_2Al$ 198 g 66 g
iso. $(C_4H_9)_2AlH$ 131 g 43,7 g
 $(C_2H_5)_2AlH$ 86 g 28,7 (nur bei Cl_3C-CHO)

Das analoge Reduktionsäquivalent des $LiAlH_4$ ist 9,5, doch sei darauf aufmerksam gemacht, daß dies niedrige Äquivalent keineswegs ohne Einschränkung gilt. Es gibt viele Reaktionen, bei denen man nicht 4, sondern nur 2 oder gar 1 Reduktionsäquivalent des $LiAlH_4$ ausnutzt¹¹). In einem solchen für $LiAlH_4$ besonders ungünstigen Fall entsprechen sich 86 g $(C_2H_5)_2AlH$ und 38 g $LiAlH_4$ (2,26:1) bei einem (prinzipiell denkbaren) Preisverhältnis der Reduktionsmittel in der Größenordnung von 100:1. Die Reduktionsäquivalente des $LiAlH_4$ und unserer neuen Reduktionsmittel verhalten sich im für $LiAlH_4$ günstigsten, für uns ungünstigsten anderen Extremfall ($1/4 LiAlH_4 : Al(C_2H_5)_3$) wie 1:20.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 219]

Eine einfache Synthese primärer Alkohole aus Olefinen (Zuschrift 6)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. F. KRUPP
und Dr. K. ZOSEL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die nach Zuschrift 1) zugänglichen Aluminiumalkyle lassen sich mit Luft (manchmal Nachbehandlung mit Sauerstoff zweckmäßig) glatt in Alkoholate¹⁰) überführen:



⁷) Zum Patent angemeldet.

⁸) J. prakt. Chem. II, 147, 226 [1937].

⁹) Wir denken hier nicht an die Fälle, in denen durch aktive H-Atome ein Teil des $LiAlH_4$ verbraucht wird und man natürlich auch mit einem Mehrverbrauch an unseren Reduktionsmitteln zu rechnen hat. Vgl.: Organic Reactions, Bd. 6, S. 470–508, New York 1951.

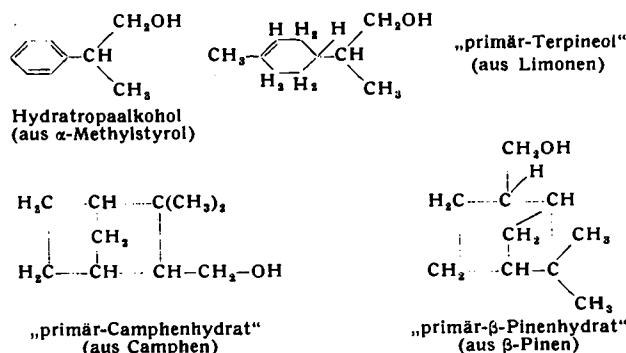
¹⁰) Zum Patent angemeldet.

Zersetzung mit Wasser liefert dann Alkohole neben reiner Tonerde und zwar ausschließlich (99 % und mehr) primäre, da die der Herstellung der Aluminiumalkyle im Prinzip zu Grunde liegende Addition von al–H an Olefine stets gemäß

$R-CH=CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-al$ und $R_2C=CH_2 \rightarrow R_2CH-CH_2-al$ verläuft¹¹). Olefine mit mittelständiger Doppelbindung lassen sich dementsprechend nach diesem Verfahren nicht unmittelbar „hydratisieren“, da sie mit Aluminium + Wasserstoff nicht reagieren. Möglich ist die Reaktion in gewissen Fällen nach vorheriger Umlagerung unter Doppelbindungsverschiebung.

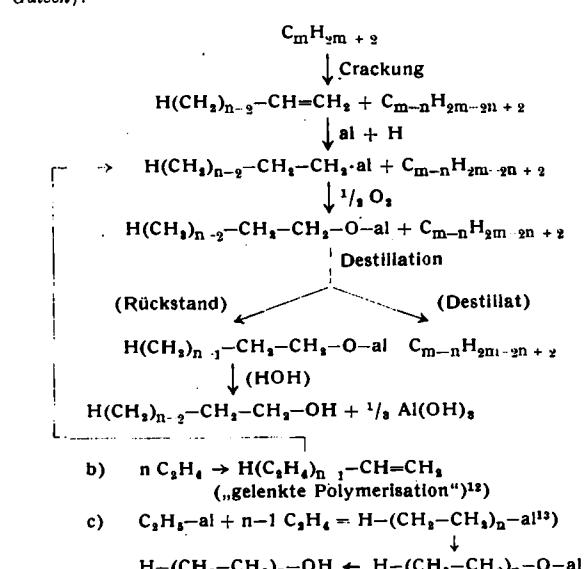
Die neue Reaktion füllt eine ausgesprochene Lücke innerhalb der organisch-synthetischen Methodik aus, da sie im anti-Markownikoff-Sinne verläuft und eine Umwandlung von Olefinen mit endständiger $=CH_2$ -Gruppe in primäre Alkohole bisher allenfalls bei Monoalkyl-äthylenen (α -Olefinen) auf dem Umweg über die Peroxyd-katalysierte HBr-Anlagerung hinweg und bei 1,1-disubstituierten Äthylenen in einfacher Weise überhaupt nicht möglich war.

Alkohole wie:



sind auf die geschilderte Weise ganz leicht zugänglich geworden. Für die höheren geradkettigen primären Fettalkohole sind jetzt die Möglichkeiten folgender Synthesen gegeben:

a) Höhere geradkettige Paraffine (z. B. aus Fischer-Tropsch-Gatsch):



a) läuft im Endresultat auf etwas ähnliches hinaus wie die Oxo-Synthese, liefert aber im Gegensatz zu dieser ausschließlich echte primäre Fettalkohole. Geht man von den ursprünglichen Crackprodukten aus, so ist die Abtrennung der Neutralteile (insbesondere Paraffine) nach der Oxidation leicht durch Destillation möglich. Man kann dann die Alkohole je nach Bedarf in Mischung lassen oder trennen. Bei der Oxo-Synthese muß bekanntlich vor der Oxidation in sehere Fraktionen geschnitten werden, weil sonst eine Abtrennung reiner Reaktionsprodukte nicht möglich ist. a) liefert geradzahlige und ungeradzahlige Fettalkohole (aus gecracktem Fischer-Tropsch-Gatsch wurden leicht n-Nonanol bis n-Hexadecanol literweise rein gewonnen).

¹¹) Diese Ztschr. 64, 323 [1952]; Liebigs Ann. Chem. 589, 9 [1954].

¹²) Brennstoffchem. 35, 321 [1954].

¹³) Diese Ztschr. 64, 323, 325 [1952].