

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
68. Jahrgang · Nr. 23 · Seite 721–760 · 7. Dezember 1956
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Neue Entwicklungen der metallorganischen Synthese

Von Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. E. h. KARL ZIEGLER, Mülheim/Ruhr*)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Die Chemie der metallorganischen Verbindungen hat etwa alle 25 Jahre entscheidende Fortschritte zu verzeichnen gehabt: Nach Einführung des Magnesiums in die organische Synthese um 1900 folgten das Lithium und jetzt das Aluminium. Diese Entwicklungslinie wird ausführlich belegt. Besprochen werden im einzelnen die Addition von Metallalkylen an Äthylen, die Wechselwirkungen zwischen Metallhydriden und Olefinen, die Herstellung von Aluminiumalkylen und deren Reaktion mit höheren Olefinen, Einführung funktioneller Gruppen, die Umsetzung von Aluminiumalkylen mit Dreifachbindungen sowie die Aluminium-organische Synthese bifunktioneller Verbindungen.

I. Einführung: Die charakteristischen Etappen der Entwicklung (E. A. Braudes „Landmarks“)

In einem zusammenfassenden Aufsatz über die organischen Verbindungen des Lithiums hat kürzlich E. A. Braude¹⁾ auf die merkwürdige Tatsache aufmerksam gemacht, daß die Chemie der metallorganischen Verbindungen in ihrer zeitlichen Entwicklung durch eine Reihe sich besonders deutlich abzeichnender Wendepunkte („landmarks“), in Abständen von jeweils etwa $\frac{1}{4}$ Jahrhundert ausgezeichnet ist. Als die letzten beiden bemerkenswerten Ereignisse dieser Art nennt E. A. Braude die Einführung des Magnesiums in die organische Synthese durch Grignard um 1900 und das Hinzukommen des Lithiums rund 25 Jahre später. Die Regel scheint sich neuerdings wieder zu bestätigen, denn um das Jahr 1950 herum sind abermals sprunghaft Fortschritte gemacht worden, die charakterisiert sind durch die Einführung der Aluminiumalkyle in die organische Synthese und durch die endgültige Erschließung der C=C-Doppelbindung für metallorganische Reaktionen. Man wird daher die Zählung ändern und die „Lithium-Marke“ E. A. Braudes als die vorletzte bezeichnen müssen.

Die neue Entwicklung, bei deren Erarbeitung der Verfasser zentral beteiligt war, ist noch nicht ausführlich publiziert, aber gleichwohl durch einige allgemeine Übersichten aus der Feder des Autors^{2–7)} schon recht gut – vornehmlich in ihren praktischen Auswirkungen – bekannt geworden. Um gegenüber diesen Publikationen aus jüngster Zeit über den gleichen Gegenstand besser abzugrenzen, wird der Verfasser hier einige allgemeinere Gesichtspunkte in den Vordergrund der Betrachtung stellen und demgegen-

über die praktische Nutzanwendung etwas zurücktreten lassen. D. h. dieser Aufsatz soll mehr eine Ergänzung als eine Wiederholung schon publizierter Dinge sein.

II. Die Vorläufer der neuen Reaktionen

E. A. Braude hat die vorletzte „landmark“ sehr scharf mit der Entdeckung der einfachen Herstellungsweise der organischen Lithium-Verbindungen direkt aus Lithium-Metall und organischen Halogeniden durch K. Ziegler und H. Colonius⁸⁾ identifiziert. Sicherlich ist das insofern richtig, als diese Beobachtung eine ungewöhnlich große Zahl weiterer Arbeiten nach sich gezogen hat. Die sehr verdienstvolle Bibliographie der Lithium Corporation of America⁹⁾ umfaßt bis zum 1. Januar 1956 insgesamt 1021 Nummern, davon nur einige wenige mit einem Erscheinungsdatum vor 1930. Trotzdem erscheint dem Verfasser die Braudesche Kennzeichnung des Wendepunkts um die Jahre 1925–1930 herum ein wenig zu eng. Beachtet man die heutige Entwicklung der metallorganischen Synthese, so wird man geneigt sein, noch zwei weitere Beobachtungen aus damaliger Zeit wegen ihrer späteren Auswirkungen hervorzuheben: zunächst die Feststellung (K. Ziegler und Mitarb.), daß es eine Addition metallorganischer Verbindungen auch an C=C-Doppelbindungen^{10–19)} gibt und – wenn man will – auch die Entdeckung des Phenylisopropyl-kaliums – C₅H₅(CH₃)₂CK – durch die Reaktion der Äther-Spaltung (K. Ziegler und B. Schnell²⁰⁾) mit Kalium-Metall. Denn dieser Stoff diente – vor den Lithiumalkylen – als leicht zugänglicher Prototyp einer organischen Alkali-Verbindung

*) Im wesentlichen Nachdruck von „Perspectives in Organic Chemistry“; Sir Robert Robinson Anniversary Volume, herausgeg. von A. Todd. Intersc. Publishers, Inc., New York 1956. Die Ausführungen S. 726 über Isoprene sowie Abschnitt V11 wurden bei der Korrektur im August 1956 eingefügt. – Größere Teile dieses Aufsatzes bildeten den Gegenstand eines Vortrags des Verf. am 28. Januar 1956 in Heidelberg zum 70. Geburtstag von Prof. K. Freudenberg.

¹⁾ E. A. Braude, Progress in Organic Chemistry, Vol. 3, 172–176. Butterworths, London, 1955.

²⁾ K. Ziegler, diese Ztschr. 64, 323 [1952].

³⁾ K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 33, 193 [1952].

⁴⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 [1954].

⁵⁾ K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 35, 321 [1954].

⁶⁾ K. Ziegler, Experientia, Supplementum 11, S. 274ff.

⁷⁾ DBP. 878560 eingereicht am 22. 6. 1950, Erfinder K. Ziegler u. H. G. Gellert, Chem. Zbl. 1954, 662. DBP. 917006, eingereicht am 21. 6. 1951, Erfinder K. Ziegler u. H. G. Gellert, AP. 2699457 vom 11. 1. 1955, Erfinder K. Ziegler u. H. G. Gellert.

⁸⁾ K. Ziegler u. H. Colonius, Liebigs Ann. Chem. 479, 135 [1930]. DRP. 512882 eingereicht am 15. 10. 1929, Chem. Zbl. 1931, I, 1165; C. A. 25, 2154 [1931].

⁹⁾ Annotated Bibliography on the use of Organolithium Compounds in Organic Synthesis, Lithium Corporation of America Inc., Minneapolis, Minn., 1948, Supplement No. 1, 1950; No. 2, 1952; No. 3, 1954; No. 4, 1956.

¹⁰⁾ K. Ziegler u. K. Bähr, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 253 [1928].

¹¹⁾ K. Ziegler, F. Croßmann, H. Kleiner u. O. Schaefer, Liebigs Ann. Chem. 473, 1 [1929].

¹²⁾ K. Ziegler u. H. Kleiner, ebenda 473, 57 [1929].

¹³⁾ K. Ziegler, F. Dersch u. H. Wollthan, ebenda 511, 13 [1934].

¹⁴⁾ K. Ziegler u. L. Jakob, ebenda 511, 45 [1934].

¹⁵⁾ K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan u. A. Wenz, ebenda 511, 64 [1934].

¹⁶⁾ K. Ziegler u. W. Schäfer, ebenda 511, 101 [1934].

¹⁷⁾ K. Ziegler, H. Grimm u. R. Willer, ebenda 542, 90 [1939].

¹⁸⁾ K. Ziegler, E. Elmers, W. Hechelhammer u. H. Wilms, ebenda 567, 43 [1950].

¹⁹⁾ K. Ziegler u. H. G. Gellert, ebenda 567, 195 [1950].

²⁰⁾ K. Ziegler u. B. Schnell, ebenda 437, 227, 239, 255 [1924].

miniumalkyle^{2, 3, 7}) übertragen worden. In allen 3 Fällen muß man Äthylen unter Druck (ca. 100 Atm) anwenden und bei Temperaturen zwischen ca. 70 und 100 °C arbeiten^{25 a)}. Gewisse Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Metallalkyle bestehen, sie sind aber nicht sehr groß. Viel größer ist der Unterschied der Additions geschwindigkeiten von Äthylen und Butadien an Lithiumalkyle. Hier reagiert das Butadien um viele Größenordnungen schneller. Wenn trotzdem die lange bekannte Reaktion des Butadiens mit den Lithiumalkylen für die Herstellung langkettiger aliphatischer Verbindungen keine besondere Bedeutung hat gewinnen können, so liegt dies daran, daß das Aufbauprinzip der Additionsprodukte nicht einheitlich ist (1,2- und 1,4-Addition nebeneinander)^{13, 17, 18}.

Interessant ist, daß gegenüber Aluminiumalkylen Butadien umgekehrt reaktionsträger ist als Äthylen.

Ein anderer Antagonismus zwischen Lithium- und Aluminiumalkylen liegt in der Art, wie die Reaktion mit dem Äthylen durch Äther beeinflußt werden kann. Die Addition der Lithiumalkyle an Äthylen wird durch Äther stark beschleunigt²⁶), die der Aluminiumalkyle stark gehemmt^{27, 28}). Aluminiumalkyle geben mit Äther sehr beständige Komplexverbindungen, von Lithiumalkylen ist ähnliches nicht bekannt. Alles, was die Komplexbildung der Aluminiumalkyle fördert, vermindert deren Reaktionsfähigkeit mit dem Äthylen: Lithium-aluminiumtetraäthyl — LiAl(C₂H₅)₄ — die Verbindung der zwei gegen Äthylen reaktionsfähigen Verbindungen LiC₂H₅ und Al(C₂H₅)₃, addiert Äthylen viel schwieriger als jede der 2 Komponenten allein²⁹). Ebenso ist die Komplexverbindung NaF-Al(C₂H₅)₃ = NaAl(C₂H₅)₃F³⁰) gegenüber Äthylen reaktionsträger als Aluminiumtriäthyl selbst²⁹). Hiernach nimmt es nicht Wunder, daß sich auch ein störender Einfluß der Autokomplexbildung der Aluminiumalkyle auf die Reaktionen mit Äthylen hat nachweisen lassen: Die Aufnahmegeschwindigkeiten von Äthylen gleichen Drucks durch Lösungen von Aluminiumalkylen verschiedener Konzentration, sind nicht den Konzentrationen selbst, sondern deren Quadratwurzeln proportional³¹), wie es zu erwarten ist, wenn in einem praktisch vollständig links liegenden Gleichgewicht (AlR₃)₂ ⇌ 2 AlR₃ nur das Produkt der rechten Seite mit dem Äthylen reagiert.

Durch diesen Einfluß der Autokomplexbildung sind wahrscheinlich auch Erscheinungen bestimmt oder mitbestimmt, die beim Studium der Reaktion zwischen Aluminiumtrimethyl und Äthylen beobachtet wurden³²). Unter den für die höheren Homologen ausreichenden Bedingungen (100 °C, 100 Atm) reagiert Aluminiumtrimethyl nicht merklich mit Äthylen. Bei wesentlich höheren Temperaturen tritt schließlich Reaktion ein, sie führt aber sofort zu hohen Aluminiumalkylen und ein Teil des Aluminiumtrimethyls bleibt unverändert, wie man es bei einem so starken Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Ausgangsstoffs und der Reaktionsprodukte erwarten muß. Sehr

wahrscheinlich ist der „Autokomplex“ des Aluminiumtrimethyls wesentlich beständiger als der der höheren Aluminiumtrialkylen.

Als praktische Regel folgt hieraus, daß sich zum Aufbau ungeradzahliger Kohlenstoff-Ketten erst das Aluminiumtripropyl eignet.

Mischt man Aluminiumtriäthyl und Aluminiumtrimethyl miteinander, so beobachtet man eine viel stärkere Herabsetzung der Aufnahmegeschwindigkeit für Äthylen, als sie der Verdünnung allein entsprechen würde³³). Eine Mischung 2 Al(C₂H₅)₃ + 1 Al(CH₃)₃, die zu 72% ihres Volumens aus Aluminiumtriäthyl besteht, absorbiert Äthylen mit knapp 40% der Geschwindigkeit des reinen Aluminiumtriäthyls. Die entsprechenden Zahlen sind bei einer 1:1-Mischung (mit 59 Vol. Proz. Al(C₂H₅)₃) 20%, bei einer 1:2-Mischung (mit 40 Vol. Proz. Al(C₂H₅)₃) 10%.

Mischassoziationen bzw. veränderte Assoziationsverhältnisse von gemischten Äthyl-methyl-aluminium-Verbindungen wie Al(C₂H₅)₂CH₃ und Al(CH₃)₂C₂H₅ mögen hier eine Rolle spielen.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, wie sich Aluminiumtrialkylen von geringer Neigung zur Autokomplexbildung im Vergleich zum Aluminiumtriäthyl verhalten. Solche Aluminiumalkyle gibt es. Der am leichtesten zugängliche Vertreter ist das vermutlich praktisch völlig monomolekulare Aluminium-triisobutyl-Al(CH₂CH(CH₃)₂)₃. Die normale Reaktion mit Äthylen kann hier nicht studiert werden, da Aluminium-Verbindungen dieses Typs mit Äthylen anders reagieren (Verdrängungsreaktion Abschnitt V). Für die seit kurzem durch G. Wilke³⁴) erschlossenen Reaktionen mit Acetylen (Abschnitt X) gilt diese Komplikation nicht, und in der Tat wurde gefunden, daß Aluminium-triisobutyl sich viel rascher an Acetylen anlagert als Aluminium-triäthyl.

In der Reihe der für Äthylen additionsfähigen Metallalkyle fehlen die Verbindungen des Magnesiums. Der Umstand, daß trotz Jahrzehntelanger Kenntnis der *Grignard*-Verbindungen und einer Reihe eigens in der Richtung angestellter Versuche³⁵) nie Reaktionen mit Olefinen oder Diolefinen beobachtet worden sind, schien die ursprüngliche Vermutung zu bestätigen, nur in der 1. Gruppe des Periodensystems gäbe es derartige Reaktionen. Auch der von R. C. Fuson und Mitarb. geführte Nachweis der Addition gewisser *Grignard*-Verbindungen an Di-(biphenylen)-äthylen³⁶) und einige Fulvene³⁷) hat diese Meinung nicht ernsthaft erschüttern können. Denn hier handelte es sich offensichtlich um Ausnahmefälle, die durch eine besonders hohe Reaktionsfähigkeit sowohl der gewählten *Grignard*-Verbindungen als auch der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bedingt waren. Umso überraschender mußte die dann gefundene Analogie zwischen Metallen der 1. und 3. Gruppe wirken (Berylliumalkyle wurden erst später untersucht).

Unzweifelhaft ist die Additionsfähigkeit gegenüber Äthylen aber auch bei den Magnesiumalkylen vorhanden. Um sie sicher nachzuweisen, muß man jedoch — nach dem eben ausgeführten verständlich — den Komplexbildner Äther ausschließen. Das ist ohne Schwierigkeit möglich. Am besten arbeitet man mit Äther-freien Magnesiumdialkylen, obwohl dies wegen der bekannten Gleichgewichte 2 RMg-Hal ⇌

^{35a)} K. Ziegler u. M. Söll, unpubliziert.

³⁴⁾ G. Wilke und H. Müller, Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung, unpubliziert. G. Wilke u. H. Müller, Chem. Ber. 89, 444ff. [1956].

³⁵⁾ E. E. Blaise, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 132, 38, 40 [1901]; H. Gilman u. H. M. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 45, 554 [1923]; H. Gilman u. J. M. Peterson, ebenda 48, 423 [1926]; H. Gilman L. J. H. McGlumphy, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 418 [1928]; C. R. Kinney u. R. G. Larsen, J. Amer. chem. Soc. 57, 1054 [1935].

³⁶⁾ R. C. Fuson u. H. D. Porter, J. Amer. chem. Soc. 70, 895 [1948].

³⁷⁾ R. C. Fuson, H. A. DeWald u. R. Gaertner, J. org. Chem. 16, 21 [1951]; R. C. Fuson u. F. E. Mumford, ebenda 17, 255 [1952], R. C. Fuson u. O. York, Jr., ebenda 18, 570 [1953].

^{25a)} Später haben P. D. Bartlett, S. Friedmann u. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. 75, 1771 [1953], gefunden, daß Isopropyl- und Teriäthylbutyl-litium sich viel leichter als primäre Lithiumalkyle an Äthylen addieren. Naturgemäß bleibt die Addition nach der Angliederung eines Äthylens (Bildung einer primären Lithium-Verbindung) stehen.

²⁶⁾ K. Ziegler u. H. G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 195, 197 [1950].

²⁷⁾ K. Ziegler, diese Ztschr. 64, 323, 328 [1952].

²⁸⁾ K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 33, 193, 197 [1952].

²⁹⁾ K. Ziegler u. Mitarbb., unpubliziert.

³⁰⁾ K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster u. H. Lehmkühl, diese Ztschr. 67, 213 [1955]. DBP. 925348, eingereicht am 26. 9. 1952, Erfinder K. Ziegler u. R. Köster. DBP. 931107, eingereicht am 25. 7. 1953, Erfinder K. Ziegler, R. Köster u. H. Lehmkühl.

³¹⁾ F. J. Wolf, Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung, unpubliziert.

³²⁾ K. Ziegler, E. Holzkamp u. M. Söll, unpubliziert.

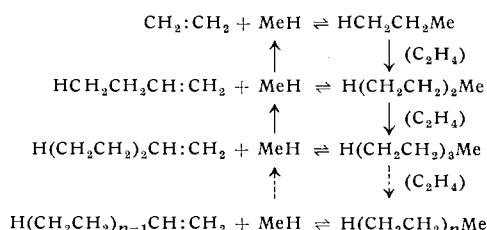
$Mg(Hal)_2 + MgR_2$ nicht so entscheidend wichtig ist. (Beim Aluminium disproportioniert R_2AlCl nicht und es addiert sich auch nicht an Äthylen). Die Fähigkeit der Addition an Äthylen verrät sich dann dadurch, daß Suspensionen von Magnesiumdialkylen in Kohlenwasserstoffen Äthylen unter ziemlich milden Bedingungen in Paraffine oder auch Polyäthylen-ähnliche Stoffe umzuwandeln vermögen³⁸⁾. Die für Lithium-, Beryllium- und Aluminiumalkyle so charakteristische stufenweise Addition zu Reaktionsprodukten verschiedenen durchschnittlichen Molekulargewichts je nach der Menge des verwandten Äthylens läßt sich allerdings nicht nachweisen. Vermutlich beruht das lediglich darauf, daß die niederen Magnesiumdialkylen (bis zum Butyl ganz sicher) in Kohlenwasserstoffen (andere Lösungsmittel kommen nicht in Betracht) praktisch unlöslich sind. Addiert sich Äthylen, so muß die Löslichkeit zunächst steigen. Das bedingt dann ein bevorzugtes Weiterwachsen der besser gelösten schon in Reaktion getretenen Anteile.

V. Beziehungen zwischen Metall-Wasserstoff- und Metall-Kohlenstoff-Bindung (Wechselwirkung zwischen Metallhydriden und Olefinen)

Wenn im vorhergehenden Kapitel die Addition von Metallalkylen an Äthylen im Zusammenhang geschildert wurde, und jetzt von Reaktionen der Metallhydride gesprochen werden soll, so ist das insofern ein Anachronismus, als erst die Beschäftigung mit den Hydriden zur Erweiterung unserer Kenntnis der Reaktionen zwischen Äthylen und Metallalkylen geführt hat. Ausgangspunkt der jetzt zu besprechenden Kausalreihe war die Beobachtung des thermischen Zerfalls der Lithiumalkyle in Olefin und Lithiumhydrid³⁹⁾:



Es ließ sich leicht zeigen, daß die Wärmetönung dieser Reaktion sehr klein und von der Größenordnung $\pm 0\text{ Cal}$ sein muß⁴⁰⁾. Hiernach sollte außer dem Zerfall auch die Rückanlagerung des Hydrids an das Olefin möglich, d. h. im Grunde sollte die eben wiedergegebene Reaktion reversibel sein. Wenn man das nicht beobachtet, so kann es nur daran liegen, daß das Lithiumhydrid völlig unlöslich in den allein in Frage kommenden Reaktionsmedien oder -systemen ist. Formuliert man ganz allgemein ein Metallhydrid dieser Art als MeH ($Me = \text{Metall oder Metalläquivalent}$) und beachtet man die im vorigen Abschnitt beschriebenen Reaktionen des Äthylens, so sollte es eine Reaktionsmöglichkeit nach folgendem Schema geben:



Das ist aber nichts anderes als das Schema einer Polymerisation des Äthylens zu höheren α -Olefinen durch das Metallhydrid als Katalysator (Zwischenreaktionskatalyse).

Es bedeutete einen Wendepunkt in der Entwicklung der metallorganischen Synthese, als diese Katalyse gefunden wurde⁴¹⁾. Zwar ist sie mit Lithiumhydrid nur sehr un-

³⁸⁾ DBP. 883067, eingereicht am 17. 8. 1950, Erfinder K. Ziegler u. H. G. Gellert, Chem. Zbl. 1954, 662. DBP. 889229, eingereicht am 17. 8. 1950, Erfinder K. Ziegler, H. G. Gellert u. H. Kühlhorn, Chem. Zbl. 1954, 4496.

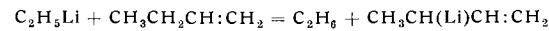
³⁹⁾ K. Ziegler u. H. G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 179 [1950].

⁴⁰⁾ K. Ziegler u. H. G. Gellert, unpubliziert.

⁴¹⁾ K. Ziegler, Brennstoff-Chém. 33, 193 [1952].

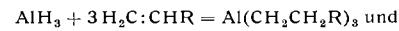
vollkommen und andeutungsweise, weit besser indessen mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumhydrid selbst möglich. Diese Beobachtung brachte den Übergang von den Organo-lithium- zu den Organo-aluminium-Verbindungen und sie bewies, daß es 1. eine Reaktion $AlH_3 + 3 C_2H_4 = 3 Al(C_2H_5)_3$ und 2. die schon oben ausführlich beschriebene Reaktion $C_2H_5Al + nC_2H_4 = C_2H_5(CH_2CH_2)_nAl$ geben mußte, die dann beide auch sofort (unter milderer Reaktionsbedingungen) einzeln gefunden wurden²⁻⁷⁾.

Warum ist hier die Aluminium-Verbindung in der katalytischen Wirkung der Lithium-Verbindung so sehr überlegen? Es liegt daran, daß die im obigen Reaktionsschema intermediär auftretenden Lithiumalkyle zu reaktionsfähig sind. Sie geben — im Gegensatz zu den Verbindungen des Aluminiums — sehr leicht den Metall-Wasserstoffaustausch, demzufolge es zu Reaktionen wie

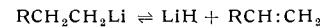


kommt⁴¹⁾, worauf unter nochmaliger LiH-Abspaltung ein Diolefin entsteht, das sich polymerisiert. Über die gewünschte reine Polymerisationskatalyse hinaus treten also Wasserstoff-Verschiebungen ein und das klare Reaktionsbild des obigen Schemas ist gestört.

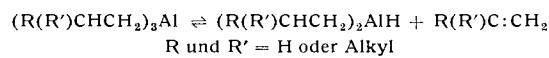
Die Reaktion $AlH_3 + 3 C_2H_4 = Al(C_2H_5)_3$ sowie die ebenfalls möglichen Reaktionen



verlaufen zwar praktisch vollständig und sind als Herstellungsmethoden für Aluminiumalkyle geeignet (vgl. hierzu Abschnitt VIII), aber gleichwohl hat sich zeigen lassen, daß in allen Fällen eine Tendenz zur Abspaltung einer Olefin-Molekel besteht²⁹⁾. Das Gleichgewicht zwischen Metallhydrid und Olefin einerseits, Metallalkyl andererseits, das in der Form



nicht verwirklicht werden konnte, ist bei Aluminiumalkylen in der Form



ohne Schwierigkeit nachweisbar und vielfach für die Reaktionsweise der Aluminiumalkyle bestimmt. Der Unterschied zu den bei den Lithium- und allgemein den Alkalialkylen gegebenen Verhältnissen liegt darin, daß das Metallhydrid in der Form der Dialkyl-aluminiumhydride auftritt. Das sind aber Stoffe, die den Aluminiumalkylen ähnlich⁴²⁾ und wie diese vollständig löslich sind. Störungen der Gleichgewichte durch Abscheidung kristalliner Phasen kommen somit nicht vor. Diese Stoffe sind auch — insbes. in Verdünnung — im Gegensatz zum sehr labilen AlH_3 thermisch bis zu etwa $200^\circ C$ hinauf beständig, so daß auch unter ziemlich extremen Bedingungen mit keinem Verlust dieser wichtigen Zwischenstoffe (unter Al -Abscheidung) zu rechnen ist⁴³⁾.

Bei allen Anlagerungen des al-H (worunter die Al-H-Bindung in R_2AlH verstanden sei) an C=C-Bindungen bevorzugt das Aluminium das primäre Kohlenstoff-Atom. Diese in ihren praktischen Auswirkungen wichtige Regel ist, wenn man den Polarisationszustand des $\overset{\oplus}{al}-\overset{\ominus}{H}$ $\overset{\ominus}{al}-\overset{\oplus}{H}$ schreibt, wegen der Analogie zu H-Br nach *Markownikoff* selbstverständlich⁴⁴⁾. Die inverse Anlagerung ist dabei nicht ausgeschlossen, sie tritt aber anteilmäßig (1% für

⁴²⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91, 95 [1954].

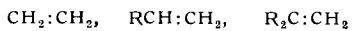
⁴³⁾ K. Ziegler, Brennstoff-Chém. 33, 193, 196 [1952].

⁴⁴⁾ K. Ziegler, diese Ztschr. 64, 323, 324 [1952].

sekundäre Bindungen des Al in Konkurrenz mit der primären, unmeßbar klein für tertiäre) so stark zurück, daß sie vernachlässigt werden kann.

Die Lage der Gleichgewichte zwischen Olefinen und Aluminiumalkylhydriden einerseits, Aluminiumtrialkylen andererseits ist noch nicht exakt vermessen. Aus einem größeren Material praktischer Erfahrungen heraus kann man aber in großen Zügen mit Sicherheit folgendes sagen^{29):}

In der Reihenfolge



wird die Tendenz zum Austritt aus dem Aluminiumtrialkyl immer stärker, wobei über den Unterschied zwischen den 2 ersten Gliedern nicht viel gesagt werden kann — möglicherweise ist er nicht sehr groß — während der 3. Typ sich von den beiden ersten sehr erheblich unterscheidet. (Die Einordnung der 1,2-disubstituierten Äthylene ist vorläufig nicht möglich).

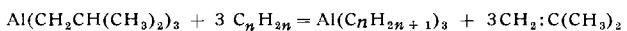
Folgende Beobachtungen bestätigen diese Ausführungen: In allen Aluminiumtrialkylen — sofern sie nicht unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßnahmen hergestellt wurden — lassen sich gewisse — häufig allerdings nur kleine — Anteile von Dialkyl-aluminiumhydriden nachweisen: Schon beim Destillieren geht regelmäßig etwas Olefin aus dem Gleichgewicht fort.

Aluminiumtrialkyle mit nicht zu kleinen normalen Alkyl-Resten (etwa vom Aluminiumtriethyl an) gehen häufig bei längerem Erhitzen im Vakuum bzw. bei langsamem Destillieren in Dialkylhydride über.

Sehr leicht tritt diese Reaktion beim Typ $(\text{R}_2\text{CHCH}_2)_3\text{Al}$ ein, der bei etwa 120 °C glatt in Olefin und Dialkylhydrid zerfällt⁴⁵⁾. Daher kommt es, daß Aluminium-triisobutyl zwar im hohen Vakuum unzersetzt destilliert werden (es siedet, da vermutlich nicht assoziiert, besonders niedrig), daß es aber ebenso leicht auch in Diisobutyl-aluminiumhydrid umgewandelt werden kann.

Die angedeuteten Gleichgewichtsverhältnisse lassen ferner die Möglichkeit eines Austausches von Olefinen in Mischungen von Aluminiumtrialkylen und Olefinen erwarten. Solche Austauschreaktionen sind in der Tat sehr charakteristisch für das neue Gebiet. Sie treten bei geeigneter Lage der Affinitäten oder bei Störung der Gleichgewichte nach außen hin häufig sehr drastisch als „Verdrängungsreaktionen“ in Erscheinung⁴⁶⁾.

Hierher gehört die für die aluminiumorganische Synthese wichtig gewordene Möglichkeit der Herstellung beliebiger Aluminiumalkyle durch Erwärmen von Aluminium-triisobutyl mit Olefinen:



Bedingung ist dabei lediglich, daß das Olefin C_nH_{2n} keine mittelständige Doppelbindung enthalte⁴⁵⁾. Hierher gehört aber auch die Möglichkeit der Freisetzung höherer α -Olefine aus höheren Aluminiumtrialkylen, wie sie im Zuge der katalytischen Polymerisation des Äthylens eine Rolle spielt und wie sie nach neueren Erkenntnissen durch Spuren kolloidalen Nickels katalytisch stark beschleunigt werden kann⁴⁷⁾. Dieser Punkt bedarf einer näheren Erläuterung.

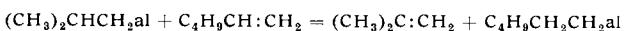
Das Schema der katalytischen Polymerisation des Äthylens, das zu Beginn dieses Abschnitts V wiedergegeben ist, bezieht sich auf ein Temperaturgebiet von 150–200 °C. Bei dieser Temperatur laufen die Wachstumsprozesse und die reversible Abspaltung des al-H (die dann bei Gegenwart von Äthylen unter Rückbildung des Aluminiumtri-

⁴⁵⁾ K. Ziegler u. H. G. Gellert, ebenda 67, 424 [1955].

⁴⁶⁾ K. Ziegler, ebenda 64, 323, 326 [1952].

⁴⁷⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, E. Holzkamp u. G. Wilke, Brennstoff-Chem. 35, 321 [1954].

äthyls verläuft, also per saldo zur Verdrängung der höheren Olefine aus ihren al-H-Verbindungen durch Äthylen führt) schnell genug nebeneinander her, so daß es zur vollen Ausbildung des katalytischen Prozesses kommen kann. Arbeitet man bei ca. 100 °C, so ist, wie in Abschnitt IV dargelegt, allein das Kettenwachstum dominierend. Bei Gegenwart von kolloidalem Nickel kann man dagegen Reaktionen wie



sich bei weit unter 100 °C verwirklichen. Dabei ist es noch nicht geklärt, in welchen Prozeß das Nickel eingreift. Es kann sich einfach um eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung



handeln, worauf dann, wie oben dargelegt, die „Verdrängung“ durch Wegfangen des alH durch das zugesetzte Olefin zustande käme. Oder aber, es gibt eine von diesem Mechanismus unabhängige Verdrängungsreaktion, bei der die zwei, wenige Zeilen vorher beschriebenen Verdrängungsgleichungen nicht mehr nur als Bruttogleichungen, sondern als Beschreibung echter bimolekularer Prozesse aufzufassen wären. Diese neue Reaktion würde dann durch das Nickel katalysiert. Daß es die oben näher erläuterte „indirekte Verdrängung“ über die spontane Hydrid-Abspaltung gibt, ist sicher. Ob es außerdem noch eine „direkte Verdrängung“ gibt, und ob diese durch Nickel spezifisch katalysiert wird, müssen spätere Untersuchungen entscheiden.

Die Bedeutung der durch Nickel katalysierten Verdrängung liegt darin, daß man mit ihrer Hilfe die katalytische Polymerisation des Äthylens besser in die Hand bekommt. Man kann das Wachstum und die Abspaltung der Olefine in 2 Operationen trennen, wobei die zweite dann bei ganz milden Bedingungen möglich ist. Sekundäre Veränderungen der α -Olefine durch die im folgenden Abschnitt beschriebenen Reaktionen werden so vermieden.

VI. Aluminiumalkyle und höhere Olefine

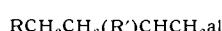
Das vorletzte Kapitel war „Äthylen und Metallalkyle“ überschrieben. In der Überschrift des jetzt zu besprechenden Abschnitts erscheinen in Kombination mit den höheren Olefinen nur noch die Aluminiumalkyle. Das hat einen rein äußerlichen, aber auch einen tieferen sachlichen Grund. Der äußerliche ist, daß es Reaktionen zwischen höheren Olefinen und Berylliumalkylen zwar ganz sicherlich gibt, diese aber bisher nicht ausführlich untersucht wurden. Der sachliche ist, daß über Reaktionen der Lithiumalkyle mit höheren Olefinen im hier gegebenen Zusammenhang (Additionen!) tatsächlich nichts zu berichten ist. Die höheren Olefine sind ohne Ausnahme reaktionsträger als Äthylen. Bereits bei der Anlagerung von Lithiumalkylen an Äthylen muß man Temperaturen bis nahe an die Beständigkeitsgrenze der Lithiumalkyle einhalten. Bei den höheren Olefinen würde man in Temperaturgebiete gehen müssen, bei denen die Lithium-Verbindungen längst in Olefine und Lithiumhydrid zerfallen sind. Außerdem kämen dann die in Abschnitt V beschriebenen Komplikationen durch Austausch von Metall gegen Wasserstoff des Olefins noch hinzu. So bleiben allein die Aluminiumalkyle als spezifische Mittel zur Umwandlung höherer Olefine übrig.

Aber nicht alle höheren Olefine reagieren gleich leicht. Wir wollen zunächst den Isobutylen-Typ ausschalten. Nach der weiter vorn gegebenen Regel gibt er bei der Anlagerung eines R-al eine Aluminium-Verbindung mit einem quartären Kohlenstoff-Atom, etwa $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{al}$.

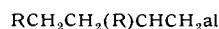
Solche Verbindungen bilden sich nur ziemlich schwer und man braucht mit ihrem Entstehen in der Regel nicht zu rechnen. (Mit Berylliumalkylen ist die Addition leichter möglich). Auszuschalten ist zunächst auch der Typ der Olefine mit mittelständiger Doppelbindung. Die Addition von R-al an -CH=CH-Gruppen ist zwar nicht unmöglich — sie läßt sich unter geeigneten Bedingungen nachweisen (vgl. weiter unten) — sie verläuft aber so langsam, daß man praktisch mit ihr nicht zu rechnen hat. Es bleiben somit die monosubstituierten Äthylen oder α -Olefine.

Beim Äthylen ließ sich die aluminiumorganische Synthese in beiden möglichen Abarten bei 150–200 °C katalytisch unter Bildung höherer Olefine (vgl. Abschnitt V) und bei 100 °C nicht katalytisch unter Bildung höherer Aluminiumalkyle verwirklichen. Bei den α -Olefinen ist diese klare Trennung der zwei Reaktionswege nicht mehr möglich. Man kann das nach den Darlegungen des letzten Abschnitts ohne weiteres verstehen:

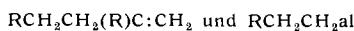
Die Anlagerung von RCH_2CH_2al an $R'CH:CH_2$ muß (vgl. Abschnitt V und⁴⁵) ganz überwiegend zu



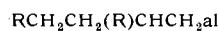
führen. Dies ist ein α -verzweigtes Aluminiumalkyl, das sich leicht unter Abspaltung von al-H zersetzt, also Verdrängungs- und Austauschreaktionen ganz besonders leicht zugänglich ist. D. h. die Grenze der thermischen Beständigkeit ist im Vergleich zu den Aufbauprodukten von C_2H_5 -al durch Äthylen mit ausschließlich primär gebundenem Aluminium wesentlich herabgesetzt. Andererseits macht die im Vergleich zum Äthylen verminderte Reaktionsfähigkeit der α -Olefine eine gewisse Erhöhung der Versuchstemperatur notwendig. Daher überlagern sich regelmäßig alle überhaupt denkbaren, in den beiden voranstehenden Kapiteln beschriebenen Reaktionen und der Gesamtablauf ist bei Verschiedenheit der C-Gerüste von Olefin und Aluminium-Verbindung recht komplex. Betrachtet man zur Vereinfachung nur den Fall, daß $R = R'$ ist, so ist es klar, daß bei Gegenwart des (noch nicht verbrauchten) α -Olefins das Additionsprodukt



nicht als solches erhalten bleiben wird, sondern daß sich statt dessen überwiegend



bilden müssen. Das ist aber nichts anderes als der rein katalytische Reaktionsverlauf in der Abart der reinen Dimerisation. Nimmt dann im Laufe der Umsetzung die Konzentration an α -Olefin stark ab, die des Dimeren entsprechend zu, so bleibt schließlich eine gewisse Menge auch der Aluminium-Verbindung



erhalten.

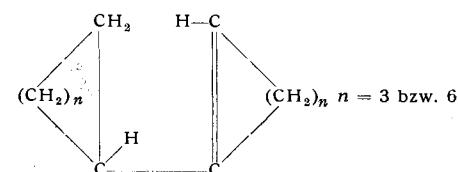
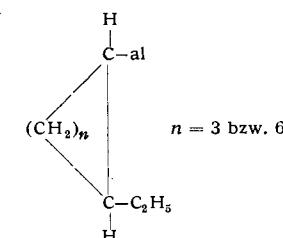
Es hat hiernach keinen Sinn, auch nur den Versuch zu machen, in dieser Weise einheitliche Additionsprodukte von Aluminiumalkylen und α -Olefinen herzustellen. Glatt geht hier jedoch die rein katalytische Dimerisation. Denn man braucht zu der eben beschriebenen Reaktionsmischung nur wiederholt weiteres α -Olefin zuzugeben und zu erhitzen um den gleichen Reaktionszyklus immer wieder in Gang zu bringen⁴⁸. Will man die Aluminium-Verbindungen vom Typ der hier in Rede stehenden ersten Additionsprodukte in Substanz haben, so lassen sie sich natürlich durch Aluminiumhydrid — insbes. in der in Abschnitt VIII zu beschreibenden Modifikation — oder durch doppelten Umsatz mit Aluminiumtriisobutyl leicht herstellen.

⁴⁸ K. Ziegler, ebenda 33, 193, 198 [1952]; diese Ztschr. 64, 323, 327 [1952].

Ein gewisses Interesse besitzt die Mischdimerisation von Äthylen mit Propylen zum 2-Methylbuten-(1) — $CH_3CH_2C(CH_3)=CH_2$ —, da sich dieses Olefin zum Isopren dehydrieren läßt und eine Isopren-Synthese heute wieder aktuell ist, nachdem neuerdings auf verschiedenen Wegen⁴⁹ — u. a. mit den von K. Ziegler und Mitarb. entdeckten Titan-haltigen metallorganischen Mischkatalysatoren⁵⁰ — eine Umwandlung von Isopren in Poly-cis-Isopren, praktisch identisch mit Naturkautschuk, möglich gewesen ist. Hierbei besteht das Problem darin, die Bildung von Butylen ($=C_2H_4)_2$, n-Penten (aus $CH_3CH_2CH_2al + C_2H_4$) und 2-Methyl-penten-(1) ($=C_3H_6)_2$) möglichst zu unterdrücken. Das ist in einem erheblichen Ausmaße bereits gelungen⁵¹.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß die durch Aluminiumalkyle katalysierte Dimerisation und Mischdimerisation aus Olefinen die gleichen Kohlenstoff-Gerüste aufzubauen gestatten, wie sie im Zuge der Aldolisierung von Aldehyden entstehen.

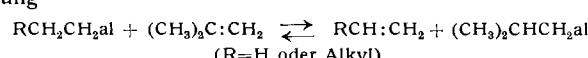
Olefine relativ niedriger Molekulargröße mit mittelständiger Doppelbindung (wie Buten-(2), Penten-(2), Hexen-(3)) liefern — schwieriger — mit Aluminiumalkylen die gleichen Reaktionsprodukte wie die entsprechenden α -Olefine, da die Doppelbindung unter den Reaktionsbedingungen wandern kann. Daß aber auch Olefine dieses Typs grundsätzlich dieselben Reaktionen eingehen können wie die α -Olefine, hat sich mit Cyclopenten und Cycloocten zeigen lassen, bei denen eine Wanderung der Doppelbindung zu keiner Strukturänderung führt. Die Olefine geben beim Erhitzen mit Aluminiumtriäthyl im Überschuß Additionsprodukte der nebenstehenden Art neben Dimeren vom Typ



die den dimeren α -Olefinen entsprechen⁵²).

VII. Die aluminiumorganische Synthese als reversibler Vorgang

Kohlenwasserstoffe vom Isobutylen-Typ waren oben zurückgestellt worden. Sie addieren tatsächlich auch Aluminium-trialkyle, jedoch muß man mit der Versuchstemperatur auf etwa 200 °C heraufgehen. Unter diesen Umständen ist in einem gewissen Umfange auch die Verdrängung



möglich, wobei dann durch sekundäre Veränderungen der Olefine $RCH:CH_2$ im Sinne der oben besprochenen Reaktionen Komplikationen eintreten: Die Additionen der Aluminiumalkyle an Isobutylen im Sinne der Bildung von

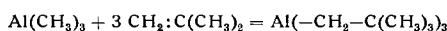
⁴⁹ F. W. Stavely und Mitarb., Ind. Engng. Chem. 48, 778 [1956] (The Firestone Tire & Rubber Co.); S. E. Horne jr., J. P. Kiehl, J. Shipman, V. C. Folt u. C. F. Gibbs, ebenda 48, 784 [1956], (Goodrich Gulf Chemicals, Inc.); Goodrich-Gulf Chemicals Inc.: Beig. P. 543292 vom 2. Dezember 1954; Vortrag von Dr. I. D. D'Ianni, Goodyear Tire and Rubber Company, Akron/Ohio, gehalten am 15. Dezember 1955 in der „Brücke“ Köln.

⁵⁰ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, diese Ztschr. 67, 541 [1955].

⁵¹ K. Ziegler u. P. W. Larbig, M. P. I. für Kohlenforschung, noch nicht publiziert.

⁵² K. Ziegler u. J. Schneider, unpubliziert.

$\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{Al}$ lassen sich zwar nachweisen, sie verlaufen aber nicht glatt. Beim Aluminium-trimethyl fällt diese Komplikation fort und bei 200°C ist es auch reaktionsfähig genug zur Addition an Isobutylen. Daher ist, wie neuerdings W. Pfohl⁵³⁾ im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung gefunden hat, die Synthese des einheitlichen Aluminium-trineopentyls aus Isobutylen und Aluminium-trimethyl möglich:



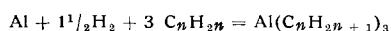
Das Aluminium-trineopentyl ist im Vakuum destillierbar. Erhitzt man es aber bei Atmosphärendruck, so zerfällt es glatt wieder in die Komponenten Aluminium-trimethyl und Isobutylen.

Dieser Zerfall hat eine gewisse grundsätzliche Bedeutung. Der Verfasser hat früher²⁾ auf die Analogie zwischen Al-H- und Al-C-Bindung mit Bezug auf ihr Verhalten gegenüber C=C-Bindungen hingewiesen. Die Addition von Al-H an C=C war schon bald nach ihrer Entdeckung als reversibler Vorgang erkannt. Es war daher zu vermuten, daß auch die Addition von Al-C an C=C umkehrbar sein müsse. Bildung und Zerfall des Aluminium-trineopentyls bestätigen das.

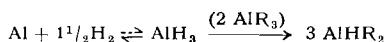
Die Reversibilität der aluminiumorganischen Synthese an C=C-Doppelbindungen kann auch noch aus anderen Beobachtungen gefolgt werden, worauf nicht näher eingegangen werden soll.

VIII. Die Vereinfachung der präparativen Grundlagen: Aluminiumalkyle aus Aluminium, Wasserstoff und Olefinen

Die in den voranstehenden Abschnitten beschriebenen neuen metallorganischen Synthesen sind durch die Beobachtung außerordentlich vereinfacht worden, daß sich Aluminiumalkyle unmittelbar aus Aluminium, Wasserstoff und Olefinen (Äthylen, mono- und 1,1-disubstituierten Äthylenen) herstellen lassen⁵⁵⁾.



Aluminiumhydrid ist bisher direkt aus den Elementen noch nicht gewonnen worden. Der auf einem Umweg zu erhaltende sehr labile Stoff zersetzt sich schon bei $70-80^\circ\text{C}$ unter Energieabgabe. Bei Gegenwart eines gewissen Anteils an Aluminiumalkyl kann sich das Aluminiumhydrid durch eine (schwach exotherme) Reaktion



stabilisieren. Diese Reaktion vermittelt offenbar die Aufnahme des Wasserstoffs. Mit Olefin geht das gebildete Dialkyl-aluminiumhydrid dann in Aluminiumtrialkyl über und das Spiel beginnt von neuem. Die neue Synthese der Aluminiumalkyle setzt daher regelmäßig zu Beginn das Vorhandensein einer kleinen Menge (zweckmäßig des gewünschten) Aluminiumtrialkyls voraus. Sie läßt sich, was nach dem Gesagten ohne weiteres einleuchtet, sowohl auf Aluminium-dialkylhydride als auch auf Aluminiumtrialkyle als Endprodukte hinlenken.

Dieses Herstellungsprinzip metallorganischer Verbindungen ist neu und in seiner Einfachheit nicht mehr zu übertreffen. Es macht aus jedem Kohlenwasserstoff mit der Endgruppe $=\text{CH}_2$ die entsprechende primäre Aluminium-Verbindung ganz leicht zugänglich. Das Prinzip ist, soweit bisher bekannt, nur auf Aluminium-Verbindungen anwendbar. Die Übertragung auf andere Metallalkyle ist in-

⁵³⁾ W. Pfohl, Dissert. Aachen 1956.

⁵⁵⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, H. Lehmkuhl u. W. Pfohl, diese Ztschr. 67, 424 [1955].

direkt über elektrolytische Prozesse möglich. Man macht das Aluminiumalkyl, z. B. Aluminiumtriäthyl, durch einen geeigneten Zusatz (z. B. Natriumfluorid) elektrolytisch leitend und elektrolysiert mit einer Anode aus einem geeigneten Metall, z. B. Blei⁵⁶⁾ oder Antimon. Hierauf soll im Rahmen dieses Aufsatzes nicht eingegangen werden.

Das neue Herstellungsprinzip gewinnt seine volle Bedeutung erst in Kombination mit den verschiedenartigen weiter vorn geschilderten Verfahren zur Umformung von Olefinen durch Aluminiumalkyle als Katalysatoren, wobei die Katalysatoren selbst nach dem neuen Prinzip viel leichter als früher zugänglich sind.

Insgesamt hat man jetzt für Herstellung aluminiumorganischer Verbindungen die folgenden Möglichkeiten:

1. Unmittelbare Herstellung aus vorgegebenen Kohlenwasserstoffen. (Beispiele: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ aus Äthylen, bzw. Propylen, bzw. Isobutylen, langkettige primäre Aluminiumalkyle aus α -Olefinen, hydroaromatische Aluminium-Verbindungen und Aluminium-Verbindungen mit Arylalkyl-Resten).

2. Aus Aluminium-triisobutyl durch Verdrängung. Aluminium-triisobutyl nach (1).

3. Aufbau aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ oder $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Al}$ mit Äthylen (Wachstumsreaktion) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ und $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Al}$ gemäß (1).

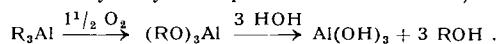
4. Polymerisation von Äthylen zu α -Olefinen (vgl. Abschnitt V und VI), mit diesen weiter wie bei (1) oder (2).

5. Dimerisation der (gegebenenfalls nach (4) gewonnenen) α -Olefine zu 1,1-disubstituierten Äthylenen, aus diesen nach (1) oder (2) Aluminium-Verbindungen der Art



IX. Die Einführung funktioneller Gruppen

Die Herstellung reaktionsfähiger metallorganischer Verbindungen ist nur bedingt Selbstzweck. Aluminiumalkyle haben zwar — anders als etwa *Grignard*-Verbindungen — ihre selbständige Bedeutung als Katalysatoren, sie sind jedoch durch die soeben geschilderten Fortschritte ihrer Synthese ähnlich den *Grignard*-Verbindungen auch wichtige Zwischenprodukte geworden. Die leichte Zugänglichkeit aus Olefinen läßt dabei gewisse Umformungen höchst interessant erscheinen, deren Auswertung — auch bei glattem Verlauf — im Falle der Magnesium- oder auch Lithium-Verbindungen keinen Vorteil bietet. Dahin gehört vor allem die Autoxydation zu Aluminiumalkoholaten mit anschließender Hydrolyse zu primären Alkoholen⁵⁷⁾.



Vom Olefin aus betrachtet handelt es sich in der ganzen Reaktionsfolge um eine indirekte Wasseranlagerung im anti-*Markownikoff*-Sinne. Die Grundstoffe der Magnesium- und Lithiumalkyle sind in der Regel Alkohole. Die Rückoxydation ist daher uninteressant.

Andere Reaktionen, die mit Aluminiumalkylen glatt gehen, sind z. B. der mit Umsatz mit SO_2 (zu Sulfinsäuren^{57a)}), mit BF_3 ⁵⁸⁾ (zu Bortrialkylen), mit Siliciumhalogeniden⁵⁹⁾, insbesondere Fluoriden, zu Siliconzwischenprodukten.

Zu einer „Entthronung“ der *Grignard*-Verbindungen werden die Aluminiumalkyle trotz ihrer leichten Zugänglichkeit nicht führen, da ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber $-\text{C=O}$ und manchen anderen Gruppen begrenzt ist. In vielen Fällen verhält sich nur das 1. Alkyl am Aluminium

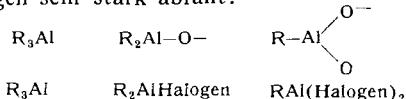
⁵⁶⁾ K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, ebenda 67, 424 [1955].

^{57a)} K. Ziegler, F. Krupp u. K. Zosel, ebenda 67, 425 [1955].

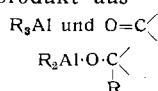
⁵⁸⁾ E. Wiberg, FIAT Review Bd. 23, 228 nach J. Goubeau; R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

⁵⁹⁾ Kalichemie, Belg. P. 540135; R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

wie das Alkyl einer *Grignard*-Verbindung. Das hängt damit zusammen, daß die Reaktionsfähigkeit der Al-C-Bindungen in der Reihe der folgenden Gruppierungen bzw. Verbindungen sehr stark abfällt:

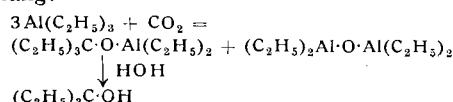


Nur die echten Aluminiumtrialkyle geben die ausführlich besprochenen Reaktionen mit Olefinen. Die anderen Typen reagieren gar nicht oder — wie RAI(Halogen)₂ — ganz anders (ähnlich AlCl₃). In den 4 rechtsstehenden Gruppierungen hat die Al-C-Bindung auch die Fähigkeit verloren, sich an eine Carbonyl-Gruppe anzulagern. Da das erste Reaktionsprodukt aus



bereits dem reaktionsträgen Typ angehört, bleibt die Umsetzung stehen und nur $\frac{1}{3}$ der Reste R wird ausgenutzt. Allerdings kann, wenn das Grundolefin mit endständigem =CH₂ leicht zugänglich ist und man anders an die betreffenden Strukturen nicht herankommt, die Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen trotz der niedrigen Maximalausbeute von 33 $\frac{1}{3}$ % sinnvoll erscheinen.

Die Einwirkung von CO₂ auf Al(C₂H₅)₃ verläuft nach der Gleichung:

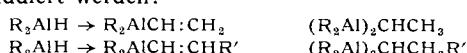


Einziges Reaktionsprodukt ist schließlich Triäthylcarbinol, aber 6 Äquivalente der metallorganischen Komponente gehen verloren. Zu Carbonsäure-Synthesen eignen sich also Aluminiumalkyle nicht.

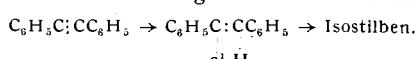
Wegen dieser Beschränkung in der Weiterverarbeitung ist der Aufbau langkettiger aliphatischer Verbindungen aus Äthylen vom Aluminiumtriäthyl her als synthetische Methode dem Aufbau vom Lithiumäthyl her (wo man z. B. primäre Alkohole¹⁸⁾ in hohen Ausbeuten auch mit Formaldehyd herstellen kann) an sich unterlegen. Der Nachteil wird jedoch durch viele naheliegende Vorteile aufgehoben.

X. Aluminiumalkyle und Acetylene

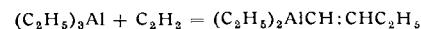
Ein interessantes und mannigfaltiges Gebiet neuer Reaktionen hat nach Untersuchungen von G. Wilke³⁴⁾ das Studium der Einwirkung von Aluminiumalkylen auf Acetylene erschlossen. Zunächst wurde überraschenderweise gefunden, daß Acetylen oder mono-Alkylacetylene weder mit Dialkyl-aluminiumhydriden Wasserstoff noch mit Aluminiumtriäthyl Äthan entwickeln. Phenylacetylen setzt mit Aluminiumhydrid-Bindungen in einer Nebenreaktion etwas (etwa 10%) Wasserstoff frei. Die beherrschende Reaktion ist stets eine glatte (und sehr leicht eintretende) Addition. Dialkyl-aluminiumhydride können im Verhältnis 1:1 oder 2:1 addiert werden:



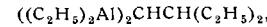
Für die 2:1-Additionsprodukte ist die Struktur mit 2 Aluminium-Atomen am gleichen Kohlenstoff-Atom wahrscheinlich, aber noch nicht sicher bewiesen. An zweifach substituierte Acetylene kann nur eine Molekel des Dialkyl-aluminiumhydrids addiert werden. Nach der Zersetzung mit Wasser entstehen reine cis-Olefine³⁴⁾, ein sehr bequemer und einfacher Weg zu deren Herstellung, z. B.:



Aluminiumtrialkyle reagieren analog z. B.:

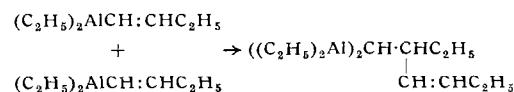


Läßt man das Reaktionsprodukt langsam bei 120 °C in überschüssiges Aluminiumtriäthyl eintropfen, so geht die Addition weiter zu



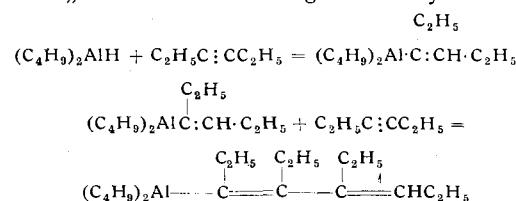
das mit Wasser neben Äthan den Kohlenwasserstoff CH₃-CH(C₂H₅)₂ (3-Methylpentan) liefert, womit hier die angegebene Konstitution der zweiwertigen⁶⁰⁾ Aluminium-Verbindung eindeutig bewiesen ist.

Erwärmt man das 1:1-Additionsprodukt von Acetylen und Aluminiumtriäthyl für sich, so tritt eine analoge Reaktion ein, bei der aber die Bindung zwischen Aluminium und dem ungesättigten Rest bevorzugt reagiert:



Das Dimerisationsprodukt gibt mit Wasser neben Äthan eindeutig nur den Kohlenwasserstoff H₃C-CH(C₂H₅)CH:CHC₂H₅, womit wiederum die Richtung der Addition bewiesen ist.

Die gleiche bevorzugte Reaktionsfähigkeit der Bindung zwischen Aluminium und dem ungesättigten Rest zeigt sich, wenn man auf Dialkyl-alkenyl-aluminium-Verbindungen, wie sie gemäß den oben beschriebenen Reaktionen erhalten werden können, Acetylene im Überschuß (bei höheren Versuchstemperaturen) einwirken läßt. Beim Acetylen selbst und mono-Alkylacetylen erhält man allerdings kein klares Reaktionsbild, da Polymerisationsprozesse eintreten. Jedoch kann man das Wesen der Vorgänge bei Verwendung von Dialkylacetylenen aufklären: es handelt sich ganz einfach um eine zunächst noch sehr primitive Form der „stufenweisen metallorganischen Synthese“, z. B.



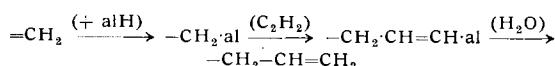
Das Reaktionsprodukt liefert mit Wasser 1,2,3,4-Tetraäthylbutadien. Im Falle des Acetylens und der Monoalkylacetylene geht die Reaktion offenbar im gleichen Sinne unter Verlängerung der ungesättigten Kette weiter: daher die Polymerisation. Dies wird noch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß Tolan mit Aluminium-diisobutylhydrid je nach den Bedingungen nach Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Wasser Isostilben, 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien oder schließlich Hexaphenylbenzol liefern kann, wobei das letzte offenbar durch nachträgliche Cyclisation aus einem 3:1-Additionsprodukt hervorgeht. Das oben angeführte 2:1-Additionsprodukt des Hexins-(3) kann ähnlich mit einer dritten Molekel Hexin-(3) in Hexaäthylbenzol umgewandelt werden.

Aus diesen Reaktionen geht klar hervor, daß die Aluminiumtrialkyle, wenn sie mehr als ein Molekül Acetylen aufnehmen, dies jedenfalls nicht im Sinne von Reaktionen wie $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH:CHC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH:CHC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Al}(\text{CH:CHC}_2\text{H}_5)_3$

tun. Von den Alkyl-Resten der Aluminiumtrialkyle wird bei der Reaktion mit dem Acetylen jeweils nur einer ausgenutzt. Dieser allerdings reagiert glatt, da sich trotz der eben geschilderten Sekundärreaktion bei geeigneten Bedingungen zunächst nur die 1:1-Additionsprodukte bilden.

⁶⁰⁾ „Zweiwertig“ im Sinne von „zweiwertigen“ Alkoholen.

In dieser Addition von Aluminiumalkylen an Acetylen besitzen wir eine Möglichkeit, um beliebige Olefine mit der Gruppe $=\text{CH}_2$ am Ende auf dem Wege



in homologe Olefine mit 2 C-Atomen mehr überzuführen, allerdings nur mit der Maximalausbeute von $33\frac{1}{3}\%$. Der Rest der Olefine wird hydriert. Die Reaktionsfolge könnte wenig sinnvoll erscheinen, da man mit Äthylen in Kombination mit der durch Nickel katalysierten Verdrängung dasselbe (wenn auch nur unter Bildung statistischer Mischungen mehrerer Homologer) erreicht. Die Reaktion des Acetylens ergänzt aber die des Äthylens sehr glücklich: Aluminium-Verbindungen der Form $(\text{R})_2\text{CHCH}_2\text{al}$ addieren ja, wie in Abschnitt V beschrieben, Äthylen nicht, sondern geben die Verdrängungsreaktion

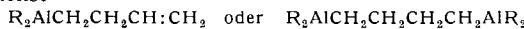


Deshalb kann man derartige verzweigte Reste am Aluminium mit Äthylen nicht weiter „aufbauen“. Mit Acetylen dagegen tritt (wenn auch nur mit $\frac{1}{3}$ der Reste am Aluminium) die normale Addition ein. So konnte z. B. aus Methylstyrol — $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C:CH}_2$ — ohne jede Schwierigkeit der Kohlenwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH:CH}_2$ hergestellt werden. Von diesem ausgehend könnte man dann (nach Addition von alH) wieder den normalen Aufbau mit Äthylen vornehmen.

XI. Das Problem der aluminiumorganischen Synthese bifunktioneller Verbindungen

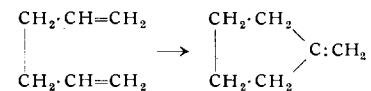
Im vorigen Abschnitt sind eine Reihe zweiwertiger Aluminium-Verbindungen erwähnt worden, deren Struktur allerdings eine Verwendung zur Synthese echter bifunktioneller Verbindungen nicht zuließ. Ein — bisher hypothetisches — Additionsprodukt von Acetylen an Aluminium-

hydrid der Form $(\text{CH}_2:\text{CH})_3\text{Al}$ würde bei normaler Reaktionsfähigkeit mit Äthylen Aluminiumalkyle der allgemeinen Formel $(\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n)_3\text{Al}$ liefern, woraus dann nach den ausführlich beschriebenen Prinzipien Diolefine der Art $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH:CH}_2$ oder ungesättigte Alkohole $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ werden könnten. Etwas derartiges ist bisher noch nicht gelungen. Auch die naheliegende Idee, aus Butadien und Dialkyl-aluminiumhydriden zunächst



herzustellen und diese bifunktionellen Verbindungen dann mit Äthylen zu verlängern, hat sich nicht verwirklichen lassen.

Diallyl lässt sich nicht in eine zweiwertige Aluminium-Verbindung umwandeln, sondern gibt mit Dialkyl-aluminiumhydriden sehr rasch das intramolekulare Analogon der Olefindimerisation:



Methylen-cyclopentan ist auf diesem Wege leicht zugänglich. Wahrscheinlich würden sich aber derartige Reaktionswege beschreiten lassen, wenn man von höheren Homologen des Diallyls ausgeinge, für die jedoch eine einfache Synthese bisher fehlt. Auch andere denkbare Wege (z. B. über die Addition von alH an Alkoholate des Allylalkohols) sind durch mancherlei Komplikationen verbaut. So ist den Versuchen, die aluminiumorganische Synthese auf bifunktionelle Verbindungen anzuwenden, vorläufig der Erfolg versagt geblieben.

Trotz dieser Einschränkung haben die in diesem Aufsatz beschriebenen Reaktionen die metallorganische Synthese erheblich erweitert und ihr Gebiete erschlossen, die ihr bisher unzugänglich waren.

Eingegangen am 28. Mai 1956 [A 746]

Elektronen- und Kernresonanz als Methode der Molekforschung

Von Doz. Dr. K. H. HAUSSER, Heidelberg

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Apparative Fortschritte der letzten Jahre haben die Messung von Elektronen-Resonanzen und magnetischen Kernresonanzen zu Verfahren werden lassen, deren Bedeutung gerade für den Chemiker rasch wächst. Mit Hilfe der Elektronen-Resonanzmessung ist es z. B. möglich, Bindungsfragen, Elektronenverteilungen in komplizierten organischen Verbindungen sowie Fragen des Reaktionsgeschehens nachzugehen. Die Anwendungsmöglichkeiten der kern-magnetischen Resonanz sind noch vielseitiger. Die „chemische Verschiebung“ macht die Kernresonanz zu einem wirkungsvollen Werkzeug für den Analytiker. Strukturaufklärung, Wasserstoff-Brücken, chemischer Austausch und das Auftauchen innerer Freiheitsgrade in Kristallen und Kunststoffen sind einige der wichtigsten Anwendungsbereiche. Die Verwendung von Kernquadrupol-Resonanz-Messungen zur Lösung von chemischen Problemen ist noch weniger weit fortgeschritten.

Einleitung

Für die Untersuchung der Struktur von Molekülen haben schon seit langer Zeit physikalische Methoden wie z. B. die Spektroskopie, die Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen, Messungen des Dipolmomentes, der Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften große Bedeutung erlangt. Eine der ältesten und wichtigsten Methoden, die Spektroskopie, hat im letzten Jahrzehnt durch die technische Entwicklung neue Impulse bekommen, — der Ausbau der Mikrowellentechnik während des Krieges er-

möglichte ein Vordringen in dieses für die Rotationsspektren so wichtige Frequenzgebiet. Aber darüber hinaus konnten, aufbauend auf der von I. I. Rabi und Mitarbeitern entwickelten Hochfrequenzspektroskopie an Atom- und Molekularstrahlen die Übergänge zwischen Zeemann-Niveaus bei festen Körpern und Flüssigkeiten direkt gemessen werden. Man bezeichnet diese magnetischen Dipolübergänge zwischen Feinstrukturtermen, die auf der Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen paramagnetischer Verbindungen mit einem äußeren Magnetfeld beruhen, als