

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 Nutzenanwendung 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 Phenylisopropylkaliums — $C_5H_5(CH_3)_2CK$ — durch die Reaktion der Äther-Spaltung (K. Ziegler und B. Schnell²⁰⁾) mit Kalium-Metall. Denn dieser Stoff diene — 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 Isopren sowie Abschnitt VII 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. 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. Crössmann, 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. Wollthian, ebenda 511, 13 [1934].

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

¹⁵⁾ K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthian 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. Eimers, 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].

und an ihm, nicht an den Lithiumalkylen, wurde die Additionsfähigkeit gegenüber einer C=C-Doppelbindung (im Stilben) zuerst gefunden¹⁰).

Inwiefern bedeutete die Entdeckung der Addition einer (zunächst ausschließlich alkali-)metallorganischen Verbindung an eine C=C-Bindung gegenüber den zahlreichen anderen bekanntgewordenen (von E. A. Braude¹) muster-gültig zusammengestellten) z.T. höchst interessanten Reaktionen solcher Stoffe etwas wesentlich und entscheidend Neues? Diese Additionsreaktion ist die einzige echte (d. h. unter Aufbau von Kohlenstoff-Gerüsten verlaufende) metallorganische Synthese, bei der die Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff nach der Reaktion erhalten bleibt.

Das gibt für etwa sich anschließende Folgereaktionen eine größere Mannigfaltigkeit grundsätzlicher Möglichkeiten als bei den wohlbekannten Additionen an >C=O, >C=N-, -C≡N, etc. Gruppen.

1. Man kann durch zugefügte weitere Reagentien die typische Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff zerstören. Grundsätzlich unterscheiden sich solche Reaktionen im Endresultat nicht von anderen metallorganischen Synthesen.

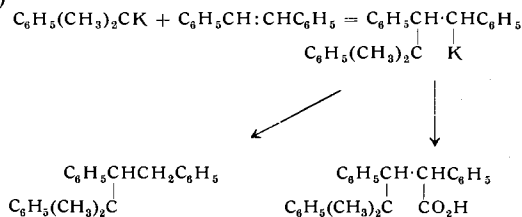
2. Man kann — wenn es auch nicht in allen Fällen möglich ist — die Addition der ungesättigten Komponente wiederholen. Dies führt zum Aufbau längerer Kohlenstoffketten und hat Beziehungen zu bestimmten Polymerisationsreaktionen^{10, 12–15, 17}).

3. Man kann aus den Additionsprodukten das Metall eliminieren unter Erhalt der echten Metall-Kohlenstoff-Bindung, insbes. unter Rückbildung des zu Beginn verwandten Metallalkyls. Das eröffnet die Möglichkeit, Metallalkyle als echte Katalysatoren zu verwenden, wobei sich dann die metallorganische Synthese im Zuge eines Cyclus der Zwischenreaktionskatalyse abspielt.

Durch Kombination von (1) und (2) und von (2) mit (3) kommt man zu weiteren Varianten.

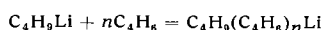
Diese Möglichkeiten sind im Prinzip sämtlich schon seit etwa 25 Jahren bekannt. Sie wurden im Zuge der Ausweitung der Chemie der alkaliorganischen Verbindungen zwischen 1925 und 1930 gefunden.

Als Beispiel zu (1) diene die Addition von Phenylisopropyl-kalium an Stilben¹⁰ mit nachträglichem Umsatz mit Wasser oder CO₂ (zuerst gefundene Reaktion dieser Art)

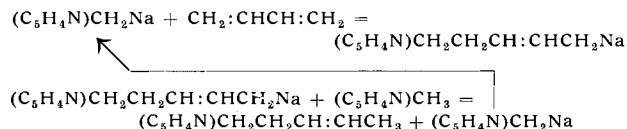


sowie aus jüngster Zeit die Addition von Lithiumalkylen an Cyclooctatetraen²¹) (A. C. Cope und Mitarb.) und die Einführung von Substituenten in das Azulen in die 4- bzw. 4- und 8-Stellung nach K. Hafner und H. Welde²²) über Additionsprodukte von organischen Alkali-Verbindungen hinweg.

Als Beispiel zu (2) die — stufenweise mögliche — Zusammenlagerung von 1 Mol Lithiumbutyl mit mehreren Molekeln Butadien¹³):



Als Beispiel zu (3) die durch Natrium-picolyl katalysierte Anlagerung von α-Picolin an Butadien, wie sie R. Wegler und G. Pieper²³) 1950 beschrieben haben:



Die Rückbildung des Katalysators erfolgt hier durch den bei Alkalialkylen wohlbekannten Austausch von Metall und Wasserstoff.

Das Reaktionsschema ist im Prinzip schon 1929 von K. Ziegler und H. Kleiner am Beispiel Cumol und Butadien bei Gegenwart von Phenylisopropyl-kalium nachgewiesen worden²⁴).

Die Bedeutung dieser Reaktionen blieb beschränkt, weil es zunächst den Anschein hatte, daß sie sich nur mit alkaliorganischen Verbindungen einerseits und bestimmten, besonders aktiven Olefinen wie Butadien, Styrol, Stilben u. a. andererseits verwirklichen ließen.

Heute kann man feststellen, daß es sich in allen beschriebenen Fällen um die ersten Beispiele sehr viel allgemeiner gültiger Reaktionen, um Vorläufer wichtigerer Prozesse gehandelt hat, deren Entdeckung und Weiterentwicklung zu den jüngsten Fortschritten der metallorganischen Synthese gehören.

III. Die neuen „Landmarks“

Dabei wird der Übergang vom Bekannten zum jüngsten Fortschritt durch ein Triplett zeitlich nahe beieinanderliegender „landmarks“ im Sinne von E. A. Braude bestimmt.

1. Durch die Entdeckung der Reaktionsfähigkeit auch des Äthylens (und später auch der Olefine) mit (Alkali-)Metallalkylen¹⁹).

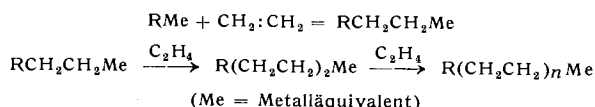
2. Durch den überraschenden Befund, daß die Additionsfähigkeit an C=C-Doppelbindungen keineswegs eine Domäne der organischen Alkalimetall-Verbindungen ist, sondern daß sie sich bei Verbindungen von Metallen der 3 ersten Gruppen des Periodensystems nachweisen läßt mit einem offensichtlichen Optimum der Auswertbarkeit bei den Verbindungen des Aluminiums^{2–7}).

3. Durch die Auffindung der Beziehungen zwischen Metall-Wasserstoff- und Metall-Kohlenstoff-Bindungen bzw. der Wechselwirkung zwischen Olefinen und gewissen Metallhydriden^{2–7}).

Hierbei darf jedoch nicht übersehen werden, daß (2) und (3) 1947 entscheidend vorbereitet worden sind durch die auf rein anorganischem Gebiet liegende Entdeckung des Lithium-aluminiumhydrids durch H. J. Schlesinger, A. E. Finholt und A. C. Bond²⁵).

IV. Die Addition von Metallalkylen an Äthylen

Diese Reaktionen verlaufen nach dem Schema



führen also zu geradkettigen aliphatischen Verbindungen mit einem reaktionsfähigen Metall-Atom am Ende, das dann leicht gegen andere funktionelle Gruppen ausgetauscht werden kann. Zuerst bei Lithiumalkylen gefunden¹⁹), ist die Reaktion weiter auf Beryllium- und Alu-

²¹) A. C. Cope u. M. R. Kinter, J. Amer. chem. Soc. 72, 630 [1950]; ebenda 73, 3424 [1951]. A. C. Cope u. H. O. Van Orden, ebenda 74, 175 [1952].

²²) K. Hafner u. H. Welde, diese Ztschr. 67, 302 [1955].

²³) R. Wegler u. G. Pieper, Chem. Ber. 83, 6 [1950].

²⁴) K. Ziegler u. H. Kleiner, Liebigs Ann. Chem. 473, 57, 62–65 [1929].

²⁵) A. E. Finholt, A. C. Bond jr. u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1199 [1947].

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 — $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — die Verbindung der zwei gegen Äthylen reaktionsfähigen Verbindungen LiC_2H_5 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, addiert Äthylen viel schwieriger als jede der 2 Komponenten allein²⁹⁾. Ebenso ist die Komplexverbindung $\text{NaF} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ ³⁰⁾ 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 $(\text{AlR}_3)_2 \rightleftharpoons 2 \text{AlR}_3$ 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 Aluminiumtrialkyle.

Als praktische Regel folgt hieraus, daß sich zum Aufbau ungeradzahligter 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 $2 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 1 \text{ Al}(\text{CH}_3)_3$, 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. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) 20 %, bei einer 1:2-Mischung (mit 40 Vol.Proz. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) 10 %.

Mischassoziationen bzw. veränderte Assoziationsverhältnisse von gemischten Äthyl-methyl-aluminium-Verbindungen wie $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ und $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ mögen hier eine Rolle spielen.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, wie sich Aluminiumtrialkyle 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- $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$. 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-(biphenyl)-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 $2 \text{ RMg} \cdot \text{Hal} \rightleftharpoons$

^{25 a)} Später haben P. D. Bartlett, S. Friedmann u. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. 75, 1771 [1953], gefunden, daß Isopropyl- und Tertiärbutyl-lithium 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. Mitarb., unpublishiert.

³⁰⁾ K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster u. H. Lehmkuhl, diese Ztschr. 67, 213 [1955]. DBP. 925 348, eingereicht am 26. 9. 1952, Erfinder K. Ziegler u. R. Köster. DBP. 931 107, eingereicht am 25. 7. 1953, Erfinder K. Ziegler, R. Köster u. H. Lehmkuhl.

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

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

³³⁾ K. Ziegler u. M. Söll, unpublishiert.

³⁴⁾ G. Wilke und H. Müller, Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung, unpublishiert. 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 u. 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].

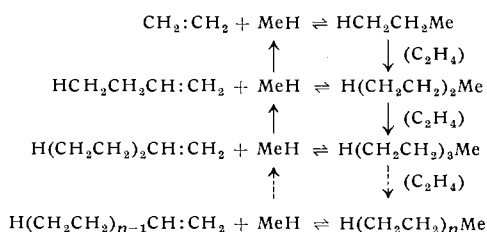
$\text{Mg}(\text{Hal})_2 + \text{MgR}_2$ nicht so entscheidend wichtig ist. (Beim Aluminium disproportioniert R_2AlCl nicht und es addiert sich auch nicht an Äthylen). Die Fähigkeit der Addition an Äthylen verrät sich dann dadurch, daß Suspensionen von Magnesiumdialkyl in Kohlenwasserstoffen Äthylen 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 Magnesiumdialkyle (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 ± 0 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 = 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-

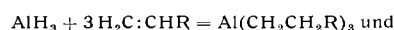
vollkommen und andeutungsweise, weit besser indessen mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumhydrid selbst möglich. Diese Beobachtung brachte den Übergang von den Organo-lithium- zu den Organo-aluminium-Verbindungen und sie bewies, daß es 1. eine Reaktion $\text{AlH}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_4 = 3 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 2. die schon oben ausführlich beschriebene Reaktion $\text{C}_2\text{H}_5\text{Al} + n\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Al}$ geben mußte, die dann beide auch sofort (unter milderen 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

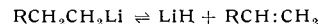


kommt⁴¹), worauf unter nochmaliger LiH -Abspaltung ein Diolefin entsteht, das sich polymerisiert. Über die gewünschte reine Polymerisationskatalyse hinaus treten also Wasserstoff-Verschiebungen ein und das klare Reaktionsbild des obigen Schemas ist gestört.

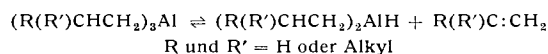
Die Reaktion $\text{AlH}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_4 = \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sowie die ebenfalls möglichen Reaktionen



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 bestimmend. Der Unterschied zu den bei den Lithium- und allgemein den Alkali-alkylen 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 °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 $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen bevorzugt das Aluminium das primäre Kohlenstoff-Atom. Diese in ihren praktischen Auswirkungen wichtige Regel ist, wenn man den Polarisationszustand des al-H al-H

schreibt, wegen der Analogie zu H-Br nach Markownikoff selbstverständlich⁴⁴). Die inverse Anlagerung ist dabei nicht ausgeschlossen, sie tritt aber anteilmäßig (1% für

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-Chem. 33, 193 [1952].

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

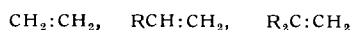
⁴³) K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 33, 193, 196 [1952].

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 sagen²⁹⁾:

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).

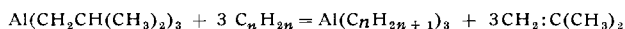
Folgende Beobachtungen bestätigen diese Ausführungen: In allen Aluminiumtrialkylen — sofern sie nicht unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßnahmen hergestellt wurden — lassen sich gewisse — häufig allerdings nur kleine — Anteile von Dialkyl-aluminiumhydriden nachweisen: Schon beim Destillieren geht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

Aluminiumtrialkyle mit nicht zu kleinen normalen Alkyl-Resten (etwa vom Aluminiumtrihexyl 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:



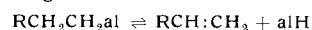
Bedingung ist dabei lediglich, daß das Olefin C_nH_{2n} keine mittelständige Doppelbindung enthalte⁴⁵⁾. Hierher gehört aber auch die Möglichkeit der Freisetzung höherer α -Olefine aus höheren Aluminiumtrialkylen, wie sie im Zuge der katalytischen Polymerisation des Äthylens eine Rolle spielt und wie 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-

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



schon 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 Isobutyl-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 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{al}$.

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

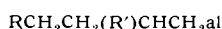
⁴⁶⁾ K. Ziegler, ebenda 64, 323, 326 [1952].

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

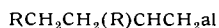
Solche Verbindungen bilden sich nur ziemlich schwer und man braucht mit ihrem Entstehen in der Regel nicht zu rechnen. (Mit Berylliumalkylen ist die Addition leichter möglich). Auszuschalten ist zunächst auch der Typ der Olefine mit mittelständiger Doppelbindung. Die Addition von R-al an $\text{CH}=\text{CH}$ -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 Äthylene 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:

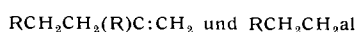
Die Anlagerung von $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{al}$ an $\text{R}'\text{CH}:\text{CH}_2$ muß (vgl. Abschnitt V und ⁴⁵⁾) ganz überwiegend zu



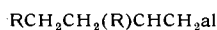
führen. Dies ist ein α -verzweigtes Aluminiumalkyl, das sich leicht unter Abspaltung von al-H zersetzt, also Verdrängungs- und Austauschreaktionen ganz besonders leicht zugänglich ist. D. h. die Grenze der thermischen Beständigkeit ist im Vergleich zu den Aufbauprodukten von $\text{C}_2\text{H}_5\text{-al}$ 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 Gesamtverlauf ist bei Verschiedenheit der C-Gerüste von Olefin und Aluminium-Verbindung recht komplex. Betrachtet man zur Vereinfachung nur den Fall, daß $\text{R} = \text{R}'$ 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.

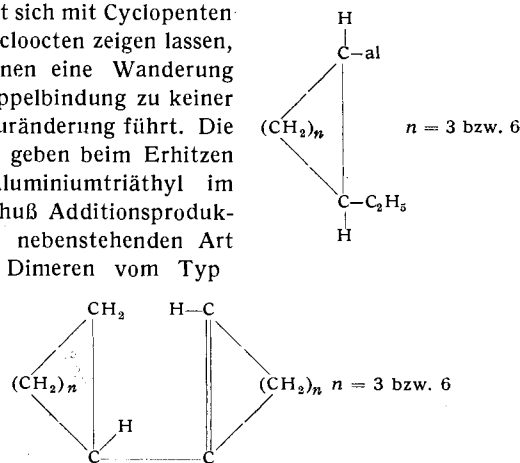
Es hat hiernach keinen Sinn, auch nur den Versuch zu machen, in dieser Weise einheitliche Additionsprodukte von Aluminiumalkylen und α -Olefinen herzustellen. Glatte geht hier jedoch die rein katalytische Dimerisation. Denn man braucht zu der eben beschriebenen Reaktionsmischung nur wiederholt weiteres α -Olefin zuzugeben und zu erhitzen um den gleichen Reaktionscyclus immer wieder in Gang zu bringen⁴⁶⁾. 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.

⁴⁵⁾ 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) — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ —, 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 Mitarbb. 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 ($=(\text{C}_2\text{H}_4)_2$), n-Penten (aus $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{al} + \text{C}_2\text{H}_4$) und 2-Methyl-penten-(1) ($=(\text{C}_3\text{H}_6)_2$) 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.

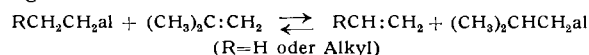
Olefine relativ niedriger Molekulargröße mit mittelständiger Doppelbindung (wie Buten-(2), Penten-(2), Hexen-(3)) liefern — schwieriger — mit Aluminiumalkylen die gleichen Reaktionsprodukte wie die entsprechenden α -Olefine, da die Doppelbindung unter den Reaktionsbedingungen wandern kann. Daß aber auch 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 Umfang auch die Verdrängung



möglich, wobei dann durch sekundäre Veränderungen der Olefine $\text{RCH}:\text{CH}_2$ im Sinne der oben besprochenen Reaktionen Komplikationen eintreten: Die Additionen der Aluminiumalkyle an Isobutylen im Sinne der Bildung von

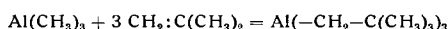
⁴⁹⁾ F. W. Stavely und Mitarb., Ind. Engng. Chem. 48, 778 [1956] (The Firestone Tire & Rubber Co.); S. E. Horne jr., J. P. Kiehl, J. J. Shipman, V. C. Folt u. C. F. Gibbs, ebenda 48, 784 [1956], (Goodrich Gulf Chemicals, Inc.); Goodrich-Gulf Chemicals Inc.: Belg. P. 543292 vom 2. Dezember 1954; Vortrag 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.

$R(CH_3)_2CCH_2al$ 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. Pfohl*⁵³⁾ im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung gefunden hat, die Synthese des einheitlichen Aluminium-trineopentyls aus Isobutylen und Aluminium-trimethyl möglich:



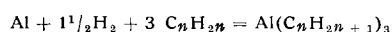
Das Aluminium-trineopentyl ist im Vakuum destillierbar. Erhitzt man es aber bei Atmosphärendruck, so zerfällt es glatt wieder in die Komponenten Aluminium-trimethyl und Isobutylen.

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.

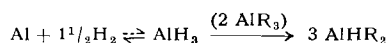
Die Reversibilität der aluminiumorganischen Synthese an C=C-Doppelbindungen kann auch noch aus anderen Beobachtungen gefolgert werden, worauf nicht näher eingegangen werden soll.

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 °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 über treffen. Es macht aus jedem Kohlenwasserstoff mit der Endgruppe =CH₂ 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-

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:

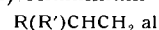
1. Unmittelbare Herstellung aus vorgegebenen Kohlenwasserstoffen. (Beispiele: $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(CH_2CH(CH_3)_2)_3$ aus Äthylen, bzw. Propylen, bzw. Isobutylen, langkettige primäre Aluminiumalkyle aus α -Olefinen, hydroaromatische Aluminium-Verbindungen und Aluminium-Verbindungen mit Arylalkyl-Resten).

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

3. Aufbau aus $(C_2H_5)_3Al$ oder $(C_3H_7)_3Al$ mit Äthylen (Wachstumsreaktion) $(C_2H_5)_3Al$ und $(C_3H_7)_3Al$ gemäß (1).

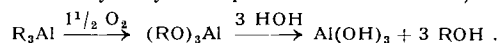
4. Polymerisation von Äthylen zu α -Olefinen (vgl. Abschnitt V und VI), mit diesen weiter wie bei (1) oder (2).

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 SO₂ (zu Sulfinsäuren^{57a)}), mit BF₃⁵⁸⁾ (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 –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].

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

^{57a)} K. Ziegler u. F. Krupp, unpubliziert.

⁵⁸⁾ E. Wiberg, *FIAT Review* Bd. 23, 228 nach J. Goubeau;

R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

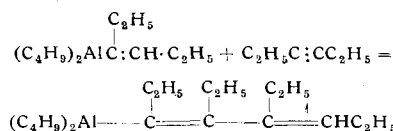
⁵⁹⁾ *Kalichemie*, Belg. P. 540135; R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

⁵³⁾ W. Pfohl, Dissert. Aachen 1956.

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

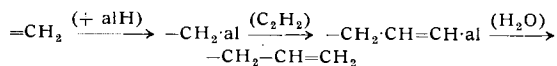
$$\begin{array}{ccc} \text{R}_3\text{Al} & \text{R}_2\text{Al}-\text{O}- & \text{R}-\text{Al} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{R}_3\text{Al} & \text{R}_2\text{AlHalogen} & \text{RAl(Halogen)}, \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{Al und O}=\text{C} \diagup \diagdown \\ \text{R}_2\text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \diagup \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{R} \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 3\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CO}_2 = \\
 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\
 \downarrow \text{HOH} \\
 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{OH}
 \end{array}$$

X. Aluminiumalkyle und Acetylene

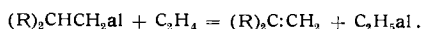
$$\begin{array}{ll} \text{R}_2\text{AlH} \rightarrow \text{R}_2\text{AlCH:CH}_2 & (\text{R}_2\text{Al})_2\text{CHCH}_3 \\ \text{R}_2\text{AlH} \rightarrow \text{R}_2\text{AlCH:CHR}' & (\text{R}_2\text{Al})_2\text{CHCH}_2\text{R}' \end{array}$$
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{Isostilben.}$$
$$((C_2H_5)_2Al)_2CHCH(C_2H_5)_2,$$
$$\text{C}_2\text{H}_5$$


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

In dieser Addition von Aluminiumalkylen an Acetylen besitzen wir eine Möglichkeit, um beliebige Olefine mit der Gruppe =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 Acetyls 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

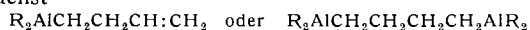


Deshalb kann man derartige verzweigte Reste am Aluminium mit Äthylen nicht weiter „aufbauen“. Mit Acetylen dagegen tritt (wenn auch nur mit $\frac{1}{3}$ der Reste am Aluminium) die normale Addition ein. So konnte z. B. aus Methylstyrol — $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C:CH}_2$ — ohne jede Schwierigkeit 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

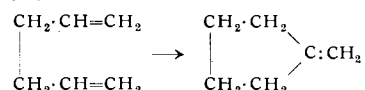
Im vorigen Abschnitt sind eine Reihe zweiwertiger Aluminium-Verbindungen erwähnt worden, deren Struktur allerdings eine Verwendung zur Synthese echter bifunktioneller Verbindungen nicht zuließ. Ein — bisher hypothetisches — Additionsprodukt von Acetylen an Aluminium-

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 ausginge, 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 Molekelforschung

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 Anwendungsgebiete. Die Verwendung von Kernquadrupol-Resonanz-Messungen zur Lösung von chemischen Problemen ist noch weniger weit fortgeschritten.

Einleitung

Für die Untersuchung der Struktur von Molekeln 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-Niveaux 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