

Auch aromatische Halogenverbindungen können derart und zwar präparativ vorteilhaft umgesetzt werden.

U. a. wurden hergestellt:

$\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)]$,
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_4\text{H}_9)]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})(\text{OC}_4\text{H}_9)]$,
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{CH}_3) \text{ (sek OC}_4\text{H}_9)_3]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)]$,
 $\text{Na}[\text{B}(\text{CH}_3)_4]$, $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$, $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$.

Eingegangen am 17. März 1961 [Z 83]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ J. B. Honeycutt jr. u. J. M. Riddle, J. Amer. chem. Soc. 83, 369 [1961].

Solvolyse von Aluminiumtrialkylen durch tertiäre Alkohole

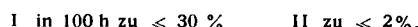
Von Dr. E. G. HOFFMANN und Dr. W. TORNNAU

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei kalorimetrischen Titrationen¹⁾ des sog. aktiven²⁾ Aluminiums in Aluminiumtrialkylen fanden wir, daß tert.-Butanol aus AlR_3 nur eine Alkylgruppe abspaltet. Von den entstehenden Verbindungen $\text{R}'\text{R}''\text{R}''' \text{CO} \cdot \text{AlR}_2$ sublimiert z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{CO} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (I) ab 100 °C und erstarzt von 162–135 °C glasig ohne Temperaturhaltepunkt. $(\text{CH}_3)_3\text{COAl}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ (II) siedet bei ca. 110 °C (ca. 10⁻³ Torr) und erstarzt feinkristallin bei 67,2 °C scharf. Beide besitzen sehr große Schmelzpunktsdepressionen.

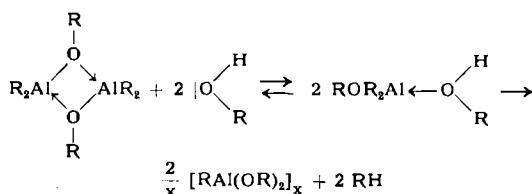
Die Verbindungen sind besonders bemerkenswert, weil sie die für AlC-Bindungen typische Empfindlichkeit gegen Solvolyse durch Alkohole und Wasser sowie gegen Oxydation durch O_2 bei Raumtemperatur in ungewöhnlichem Maße eingebüßt haben.

Während durch 2-Äthylhexanol-(1) bei 25 °C die erste Alkylgruppe in n-Butoxy-aluminiumdiäthyl in weniger als 0,5 min zur Hälfte abgespalten wird, beträgt die Halbwertszeit der entspr. Alkoholyse bei I 20 min und bei II 2000 min. Noch langsamer geht die Autoxydation durch reines, trockenes O_2 . Die Geschwindigkeiten verhalten sich etwa wie 1000:10:1, wobei II nach 300–400 h erst zu 20 % umgesetzt ist. Selbst mit konz. Mineralsäuren wie H_2SO_4 reagiert II deutlich sichtbar unter Gasentwicklung erst, wenn durch Erwärmen vollständige Lösung eingetreten ist. Der freien Atmosphäre ausgesetzt reagieren I und II sehr langsam (im feinpulverisierten Zustand) praktisch nur mit dem Wasserdampfgehalt der Luft:



Äthoxy-aluminiumdiäthyl dagegen verändert sich an der Luft sehr rasch, wenn es auch nicht so selbstentzündlich ist wie Aluminiumtriäthyl.

Kryoskopische Messungen in Benzol (zur Methode s. E. G. Hoffmann³⁾) ergaben, daß I und II, wie die entspr. Mono-äthoxy- und -n-butoxy-Verbindungen auch³⁾, bimolekular assoziiert sind. Wir schließen aus all dem, daß der solvolytische und oxydative Angriff in Organoaluminium-Verbindungen im wesentlichen über die Elektronenlücke (4. Orbital) am Aluminiumatom erfolgt. Im Falle der Aluminiumalkoxy-Verbindung geschieht dies als Mischassoziation (Solvatation), die in Konkurrenz mit der Assoziation über die Sauerstoff-Brücken der Alkoxygruppen steht:



Die Beständigkeit der t-Alkoxy-aluminiumdialkyl-Verbindungen erklärt sich dann durch eine sehr wirksame, sterische Abschirmung der Assoziationsbrücken in den dimeren Alkoxy-Verbindungen, vorwiegend durch die Trialkylmethyl-Gruppen am O-Atom, gegen den Angriff des einsamen Elektronenpaars am O-Atom des Alkohols.

Die neuen Tertiäralkyloxy-aluminiumdialkyle lassen sich als Hilfsmittel für bestimmte Abarten der aluminiumorganischen Synthese verwenden. Dies bedeutet eine erhebliche Herabminde rung der sonst im allgemeinen mit der Handhabung von Organoaluminium-Verbindungen verknüpfter Gefahren.

Eingegangen am 27. Januar 1961 [Z 68]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

¹⁾ E. G. Hoffmann u. W. Tornau, Z. analyt. Chem., in Vorbereitung. — ²⁾ K. Ziegler u. H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 629, 20 [1960]. — ³⁾ E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 629, 104 [1960].

Darstellung von „Rosenoxyden“ und anderen Hydropyran-Derivaten über Photohydroperoxyde

Von Dr. G. OHLOFF, Dr. ERICH KLEIN

und Prof. Dr. G. O. SCHENCK

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

Wir fanden einen ergiebigen Weg zur Synthese der im bulgarischen Rosenöl und Geraniumöl Bourbon vorkommenden stereoisomeren „Rosenoxyde“^{1–3)}. β -Citronellol (I) liefert durch photosensibilisierte O_2 -Übertragung mittels Rose Bengal in praktisch quantitativer Umsetzung ein Gemisch von Hydroperoxyden und hieraus durch Reduktion mit Na_2SO_3 ⁴⁾ 2,6-Dimethyl-3-octen-2,8-diol (II, Ausb. 60 %) und 2,6-Dimethyl-1-octen-3,8-diol (III, Ausb. 35 %). II bildet in saurer Lösung schon in der Kälte unter Allyl-Umlagerung und Wasserabspaltung das „Rosenoxyd“-Gemisch IV und V. Die gleiche Umwandlung erfolgt während der Wasserdampfdestillation des Glykolgemisches II und III. Dabei fallen cis- und trans-„Rosenoxyd“ im Verhältnis von etwa 55:45 an. Bei Zimmertemperatur wird III durch Säuren nicht verändert. Daher ist der Übergang von II in IV und V auch in Gegenwart von III ohne Störung möglich.

Alle Stufen der Synthese verlaufen unter Erhaltung der Konfiguration. So gewannen wir aus hochaktivem ($-$)- β -Citronellol ($\alpha_D^{20} = -4,08^\circ$)⁵⁾ ein linksdrehendes Gemisch von „Rosenoxyden“, dessen Aktivität ($\alpha_D^{20} = -43,8^\circ$) die des natürlichen „Rosenoxyd“-Gemisches ($\alpha_D^{20} = -41,5^\circ$) sogar übertrifft.

Das aus I zu II führende Hydroperoxyd kann auch direkt in IV und V übergehen (z. B. bei Wasserdampfdestillation: Ausb. 20 %). Da ($-$)- β -Citronellol (I) zu den Hauptbestandteilen des Rosenöls gehört, vermuten wir, daß die natürliche Bildung der „Rosenoxyde“ auf einer unserem Syntheseprinzip entsprechenden, durch Chlorophyll (oder andere Blattpigmente) sensibilisierten Photobiosynthese beruht.

Die Abtrennung des aus (+)- β -Citronellol⁶⁾ synthetisierten rechtsdrehenden cis-„Rosenoxyds“ ($d_4^{20} = 0,8703 \text{ g/cm}^3$; $n_D^{20} = 1,4548$; $\alpha_D^{20} = +29,19^\circ$) gelang (Reinheit 99 %) durch Chromatographie²⁾ an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Woelm}$ eines destillativ auf ca. 80 % cis-angereicherten Oxydgemisches. trans-„Rosenoxyd“ konnte durch Feindestillation auf 95 % gereinigt werden ($d_4^{20} = 0,8872 \text{ g/cm}^3$; $n_D^{20} = 1,4585$; $\alpha_D^{20} = +27,20^\circ$). Konstanten, IR-Spektren und absolute Drehwerte der rechtsdrehenden⁶⁾ synthetischen „Rosenoxyde“ stimmen mit denen der Naturstoffe überein.

III kann bei höherer Temperatur mittels starker Säuren über Dehydro-citronellol (2,6-Dimethyl-1,3-octadien-8-ol) in 40-proz. Ausbeute in ein Oxydgemisch überführt werden, das neben den Oxyden mit der Isopropyliden-Gruppe (IV und V) hauptsächlich aus seinen Isomeren mit der Isopropenyl-Gruppe¹⁾ bestand.

Unser Syntheseweg ist technisch gangbar, auch zur Herstellung neuer, besonders substituierter Hydropyran-Derivate. Ausgehend von homologen Citronellolen könnten wir beide H-Atome am C₆ durch Methyl-Gruppen oder ein H-Atom durch Methyl-, Äthyl-, Vinyl- oder Isoprenyl-Gruppen ersetzen.

Eingegangen am 20. Juni 1961 [Z 117]

¹⁾ C. F. Seidel, D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Palluy u. M. Stoll, Helv. chim. Acta 44, 598 [1961]. — ²⁾ Y. R. Naves, D. Lamparsky u. P. Ochsner, Bull. Soc. chim. France 1961, 645; Y. R. Naves u. E. Melera, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 252, 1937 [1961]. — ³⁾ C. F. Seidel u. M. Stoll, Helv. chim. Acta 42, 1830 [1959]. — ⁴⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 313 [1942]. — ⁵⁾ R. Rienäcker u. G. Ohloff, Angew. Chem. 73, 240 [1961]. — ⁶⁾ Optische Aktivität des zur Synthese eingesetzten (+)-Citronelols $\alpha_D^{20} = +2,56^\circ$.

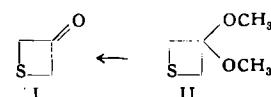
Synthese von Thia-cyclobutanon-(3)

Von Prof. Dr. ROLAND MAYER

und Dipl.-Chem. K. F. FUNK

Institut für Organische Chemie der T. H. Dresden¹⁾

Wir haben Thia-cyclobutanon-(3) (I) auf einfacher Weise in hoher Ausbeute synthetisiert.



1,3-Dibromoceton-dimethylketal²⁾ bildet mit geringem Überschuß von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 150 °C während 24 h in 75–80 % Ausbeute Thiacyclobutanon-(3)-dimethylketal (II). Diese farblose, bei 62–63 °C/12 Torr siedende Flüssigkeit ($n_D^{25} 1,4760$) wird von verd. Mineralsäuren schon bei Zimmertemperatur rasch hydrolysiert, wobei das schwach nach