

Eigenkomplexe von Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid

VON DR. H. SCHERER UND DR.-ING. G. SEYDEL

FARBWERKE HOECHST AG., VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING,
FRANKFURT/MAIN-HÖCHST

Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid bildet ein Dimeres, das über Chloratome assoziiert ist, und ein Trimeres, bei dem die Assoziation über die Sauerstoffatome der Äthoxygruppen erfolgt. Beide Eigenkomplexe stehen miteinander im temperatur- und konzentrationsabhängigen Gleichgewicht. Sie unterscheiden sich durch ihre IR-Spektren, ihr Reaktionsvermögen und ihre Dichte. Bei der Herstellung aus Diäthylaluminiumchlorid und Äthylalkohol entsteht zunächst das Dimere, welches sich spontan in das Trimere umwandelt. Die Umwandlungsenthalpie beträgt $-2,15 \text{ kcal/Mol}$.

I. Herstellung und Oligomere des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids

Über Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{AlCl}$, ist bisher wenig bekannt. Man erhält die Verbindung durch Umsetzung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Aluminiumpulver mit Diäthyläther bei Temperaturen nahe 200°C unter Druck [1], durch Umsetzung äquimolarer Mengen Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtriäthanolat und Aluminiumtrichlorid [2] oder von Diäthylaluminiumchlorid mit absolutem Äthylalkohol [3] in inerten Kohlenwasserstoffen. Sie wird als Katalysator-Komponente verwendet [1] und diente zur Herstellung von Äthyl-äthoxyaluminiumhydrid, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{AlH}$ [3,4].

Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid entsteht außerdem, wenn das äußerst lufempfindliche Diäthylaluminiumchlorid mit kleinen Mengen Sauerstoff aus der Luft in Berührung kommt. Versucht man, den Oxydationsgrad solcher Proben IR-spektroskopisch zu bestimmen, so stößt man auf überraschende Schwierigkeiten. Starke Absorptionsbanden, deren Intensität im Bereich geringer Sauerstoffaufnahme mit dem Oxydationsgrad ansteigt – und die daher als Schlüsselbanden geeignet erscheinen –, werden schwächer, sobald man die Oxydationsprodukte destillativ anreichert. Gleichzeitig treten, bei Vermeidung weiterer Sauerstoffaufnahme, neue Absorptionsbanden auf. Setzt man definierte Mengen Sauerstoff zu, so findet man für keine der beiden Bandengruppen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Sauerstoffaufnahme und Extinktion; das Lambert-Beersche Gesetz scheint nicht zu gelten.

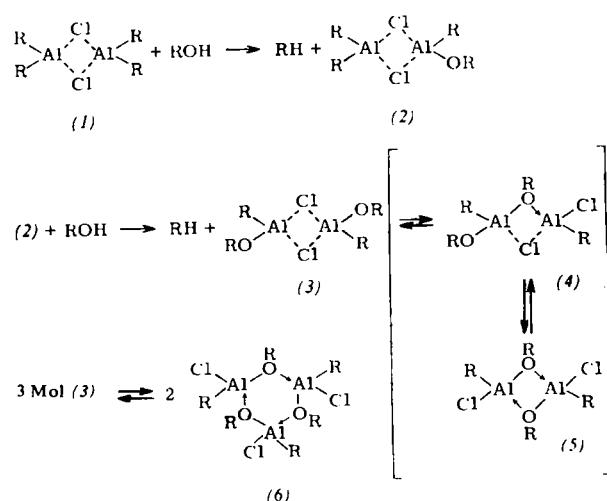
[1] DBP. 1016018 (19. Sept. 1957), BASF, Erf.: H. Mühlbauer u. H. Weber.

[2] DBP. 1070179 (3. Dez. 1959), BASF, Erf.: G. Hamprecht, H. Oertel u. H. Schwarzmann.

[3] G. Schomburg, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1956.

[4] DBP. 1122952 (1. Febr. 1962), BASF, Erf.: G. Hamprecht u. H. Schwarzmann.

Auch reines, aus Diäthylaluminiumchlorid und Äthanol hergestelltes Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid verändert sich mit der Zeit in auffallender Weise: Im IR-Spektrum treten neue Absorptionsbanden auf, andere verschwinden. Molekulargewicht und Dichte steigen an, die Reaktionsfähigkeit wird geringer. Die Geschwindigkeit der Veränderungen und der sich einstellende Endzustand hängen von der Temperatur, der Konzentration und anscheinend auch vom Lösungsmittel ab.



Schema 1. Bildung und Isomerisierung des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid in mehreren Formen vorliegen kann, wobei die aus Diäthylaluminiumchlorid zunächst entstehende Modifikation instabil ist. Die naheliegende Vermutung, daß sich primär monomeres Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid bildet, welches allmählich dimerisiert, steht mit den Meßergebnissen nicht im Einklang. Diese lassen sich dagegen nahezu widerspruchsfrei durch das Reaktionsschema 1 interpretieren, das im folgenden begründet wird.

II. Molekülstruktur von Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid in partiell oxydiertem Diäthylaluminiumchlorid

Diäthylaluminiumchlorid (I) ist bei Normaltemperatur dimer [5]. Setzt man ihm etwas Alkohol zu, so tritt die Äthoxygruppe mit einer normalen kovalenten Bindung an die Stelle einer Äthylgruppe. Bei Einwirkung von Sauerstoff (Luft) entsteht zunächst ein Peroxyd [6], das alsbald mit einer weiteren Äthylgruppe zwei Äthoxygruppen bildet. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt, daß in beiden Fällen das gleiche Endprodukt entsteht. Lösungen von schwach autoxydiertem oder durch kleine Mengen Äthylalkohol partiell äthoxyliertem Diäthylaluminiumchlorid in Kohlenwasserstoffen haben das gleiche IR-

Nun sind Alkoxyaluminium-Verbindungen mehr oder weniger assoziiert, in den Assoziaten der zuletzt genannten Verbindungen ist jedoch mindestens die Hälfte der Alkoxygruppen über einfache Bindungen an ein Aluminiumatom gebunden [5,8]. Da die gleiche Konfiguration für die Äthoxygruppe des schwach oxydierten Diäthylaluminiumchlorids anzunehmen ist, möchten wir die IR-Absorptionen bei $9,6\text{ }\mu$ und $11,15\text{ }\mu$ versuchsweise den C-O-Valenzschwingungen solcher, über einfache kovalente Bindungen am Aluminium stehenden RO-Gruppen zuordnen. Wir sehen daher das primär entstehende Produkt der partiellen Oxydation des Diäthylaluminiumchlorids als einen über Chloratome assoziierten Komplex aus je einem Molekül Diäthylaluminiumchlorid und Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid mit der Strukturformel (2) an.

Tabelle 1. IR-Banden von (I) Diäthylaluminiumchlorid, (II) schwach autoxydiertem oder schwach äthoxyliertem Diäthylaluminiumchlorid, (III) reinem, frisch hergestelltem Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid, (IV) reinem, gealtertem Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid.

Bereich	(I)			(II)			(III)			(IV)		
	λ [μ]	ν [cm^{-1}]	Stärke	λ [μ]	ν [cm^{-1}]		λ [μ]	ν [cm^{-1}]	Stärke	λ [μ]	ν [cm^{-1}]	Stärke
NaCl	7,10	1408	s [b]	7,10 (7,17)	1408		7,09	1410	s	7,10	1408	s
	—						7,17	1395	s	7,18	1393	s
	—						7,68	1302	ss	7,67	1304	ss
	8,15	1227	ss	8,15	1227		8,15	1227	ss	8,15	1227	ss
	8,34	1199	ss	8,35	1198		8,32	1202	s	8,32	1202	s
	—			8,56	1168		8,56	1168	s	8,56	1168	m
	—			9,08	1101		9,08	1101	m	9,14	1094	m
	—			9,55	1047		9,58	1044	st	9,59	1043	s
	—			9,60	—1042							
	10,04	996	m	10,02	998		10,04	996	m	10,00	1000	st
	10,14	986	st	10,15	985	—				—		
	10,48	954	s	10,48	954		10,44	958	s	10,40	962	s
	10,81	925	s	10,82	924		10,84	922	s	10,80	926	s
	—			11,14	898		11,16	896	st	11,16	896	ss
	—			—			11,70	855	m	11,36	880	ss
	—			—			12,36	809	ss	11,70	855	st
	—			—			12,36	809	ss	11,36	880	ss
KBr	14,84	674	sst	nicht gemessen	14,84	674	sst	14,79	676	sst		
	15,92	628	[a]		15,87	630	[a]	15,50	645	[a]		
	—				17,86	560	m	—				
	18,28	547	st	—	—		—	—	—	—		
	—			—	19,72	507	s	18,94	528	m		
	—			—	22,03	454	m	22,27	449	m		
	—			—	—		—	22,94	436	[a]		
	26,04	384	m	—	—		24,51	408	s			

[a] Diese Bande ist möglicherweise einer Veränderung der Oberfläche der Küvettenfenster zuzuschreiben.

[b] sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

Spektrum (Tabelle 1). Es unterscheidet sich vom Spektrum des Diäthylaluminiumchlorids durch einige zusätzliche Absorptionsbanden, deren stärkste im NaCl-Bereich bei $9,58\text{ }\mu$ (1044 cm^{-1}) und $11,14\text{ }\mu$ (898 cm^{-1}) liegen. Sie treten bei anderen alkoxylierten aluminiumorganischen Verbindungen ebenfalls auf, z. B. im IR-Spektrum von Äthyl-diäthoxy-aluminium [3]. Die Bande bei $9,6\text{ }\mu$ zeigt sich auch im IR-Spektrum von Aluminium-triisopropylat [7] und ist vermutlich der C-O-Valenzschwingung zuzuordnen [3].

[5] E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 629, 104 (1960).

[6] H. Hock u. H. Kropf, Angew. Chem. 69, 313 (1957); 71, 541 (1959).

[7] J. v. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum u. I. Goldenson, Analytic. Chem. 25, 1720 (1958).

III. Molekülstruktur von reinem Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid

Aus Diäthylaluminiumchlorid und absolutem Äthylalkohol (Molverhältnis 1:1) in Lösung frisch gebildetes Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid hat im NaCl-Bereich die gleichen IR-Absorptionsbanden, die im Spektrum des Diäthylaluminiumchlorids nach partieller Oxydation neu erscheinen (Tabelle 1). Außerdem zeigt sich eine Bande bei $11,7\text{ }\mu$. Im KBr-Bereich sind die Spektren erheblich verschieden.

Führt man die Umsetzung in Benzol aus und bestimmt sogleich kryoskopisch das Molekulargewicht, so er-

[8] R. C. Mehrotra, J. Indian chem. Soc. 30, 585 (1953).

hält man mit $M = 274$ den Wert für das Dimere. Das gleiche Molekulargewicht und das gleiche IR-Spektrum findet man an Lösungen von reinem, durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Rektifikation im Vakuum isoliertem Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid, die so gleich nach der Destillation angesetzt wurden.

Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß frisch gebildetes Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid, ebenso wie Diäthylaluminiumchlorid, über Cl-Atome dimerisiert ist. Wir schreiben ihm daher die Strukturformel (3) zu. Stark verdünnte Lösungen der Substanz färben sich bei Zusatz von Titan-tetrachlorid sofort gelb [9], vermutlich infolge partieller Alkylierung des Titans [10]. Allmählich – relativ schnell nur in konzentrierteren Lösungen – bildet sich Alkyl-titan-trichlorid.

Nimmt man das IR-Spektrum der Lösungen des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids nach einigen Tagen erneut auf, so stellt man erhebliche Veränderungen fest (Tabelle 1): Die anfangs starken Banden bei $9,6 \mu$ und $11,1 \mu$ haben an Intensität verloren; die Bande bei $11,7 \mu$ hat sich verstärkt; neue Banden sind bei $10,0 \mu$ und $19,0 \mu$ aufgetreten. Am ausgeprägtesten zeigen Lösungen von Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid, das nach der Reindarstellung unverdünnt einige Wochen bei Raumtemperatur unter Luftabschluß aufbewahrt wurde, das veränderte Spektrum. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an solchen Proben lieferten Werte zwischen 357 und 381, entsprechend einem Assoziationsgrad von 2,6 bis 2,8. Aber auch das chemische Verhalten hat sich geändert. Verdünnte Lösungen von gealtertem Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid färben sich bei Zusatz von Titan-tetrachlorid nur sehr langsam gelb [9]. Die über die Dimerisierung hinausgehende Assoziation muß also mit einer tiefergreifenden Änderung der Molekülstruktur verbunden sein. Das ist möglich, wenn sich die Assoziate nicht mehr über Cl-Atome, sondern über die Sauerstoff-Atome der RO-Gruppen bilden, wie das bei Äthyl-äthoxy-Verbindungen des Aluminiums schon mehrfach [5,11] nachgewiesen wurde. Wir nehmen daher an, daß sich das primär entstehende Dimere (3) des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids mit der Zeit spontan in ein Trimeres der Struktur (6) umlagert.

IV. Gleichgewichte der Tautomeren und Assoziate des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids

Das Verhalten des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids lässt sich durch zwei gekoppelte Vorgänge beschreiben:

1. Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid bildet Assoziate aus zwei oder drei Monomer-Einheiten.
2. Die Assoziation kann über die Cl-Atome oder über die Sauerstoffatome der Äthoxygruppen erfolgen.

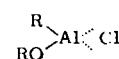
Das (unter Normalbedingungen monomer nicht beständige) Grundmolekül $C_2H_5(C_2H_5O)AlCl$ bildet also zwei tautomere Formen (7a) und (7b). Die unterschiedlichen

[9] C. Beermann, unveröffentlicht.

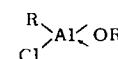
[10] C. Beermann u. H. Bestian, Angew. Chem. 71, 618 (1959).

[11] N. Davidson u. C. A. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 318 (1942).

Bindungsverhältnisse geben sich im IR-Spektrum zu erkennen. Form (7a) absorbiert (im NaCl-Bereich) bei $9,6 \mu$ und $11,15 \mu$, Form (7b) bei $10,0 \mu$ und $11,7 \mu$. Modifikation (7b) ist die stabilere.



(7a)



(7b)

Für unsere weiteren Überlegungen unterstellen wir nun versuchswise, daß die für Form (7a) charakteristischen Absorptionsbanden im IR-Spektrum von Form (7b) nicht auftreten, und umgekehrt, sowie ferner, daß im Dimeren die Form (7a) bevorzugt ist, im Trimeren dagegen nur die Form (7b) vorkommt. Abbildung 1 zeigt, daß sich das Extinktionsverhältnis der IR-Schlüsselbanden von Form (7a) ($9,6 \mu$) und Form (7b) ($11,7 \mu$), $f = E_{9,6}/E_{11,7}$, mit der Gesamtkonzentration an Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid ändert. Dies ist dadurch bedingt, daß die Umlagerung des Dimeren (3) in das Trimer (6) mit einer Änderung der Molzahl verbunden ist.

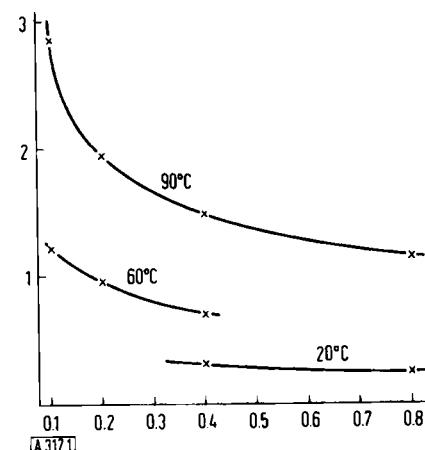


Abb. 1. Extinktionsverhältnis der IR-Banden bei $9,6$ und $11,7 \mu$ in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration an Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid.

Ordinate: $I = E_{9,6}/E_{11,7}$

Abszisse: Konzentration [Mol/l]

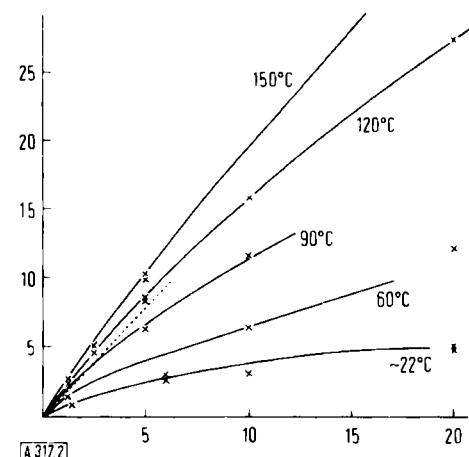


Abb. 2. Extinktion des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids bei $9,6 \mu$ in Abhängigkeit von der Konzentration und der Vorbehandlung.

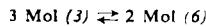
(—) Frisch hergestelltes Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid.

(---) Gealtertes und danach bei der angegebenen Temperatur bis zum Gleichgewicht getempertes Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid.

Ordinate: Extinktion pro mm Schichtdicke bei $9,6 \mu$.

Abszisse: Konzentration [Vol.-%].

Der Quotient f ist außerdem von der Temperatur abhängig (Abb. 1). Beim Erhitzen von gealtertem Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid gehen die beim Altern eingetretenen Veränderungen des IR-Spektrums weitgehend zurück (Abb. 2). Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß die beiden tautomeren Formen (7a) und (7b) des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids als Eigenkomplexe (3) und (5) miteinander im Gleichgewicht stehen:



(a)

Bezeichnet man die molaren Konzentrationen von (7a) und (7b) mit c_a und c_b , so gilt für die molaren Konzentrationen an Dimerem (3) und Trimerem (6)

$$c_{(3)} = c_a/2; c_{(6)} = c_b/3$$

(b)

Für die Gleichgewichtskonstante K_c der Reaktion (a) ergibt sich aus den Gleichungen (a) und (b):

$$K_c = c_{(6)}^2 c_{(3)}^3 = \frac{8}{9} \cdot \frac{c_b^2}{c_a^3}$$

oder logarithmiert

$$\lg c_a = (2/3) \lg c_b - \text{const.}$$

(d)

Wir prüften die Gültigkeit dieser Beziehungen, indem wir c_a und c_b in Lösungen bekannter Konzentrationen an Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid aus der Intensität der für die Formen (7a) und (7b) charakteristischen IR-Absorptionsbändern ($E_{9,6}$ bzw. $E_{11,7}$) bestimmten:

$$E_\lambda = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

E_λ : Extinktion bei der Wellenlänge λ

I_0, I : Intensität vor und hinter der Probe

ε_λ : molarer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ

d : Schichtdicke [cm]

c : Konzentration [Mol/l]

Hierzu benötigten wir die Extinktionskoeffizienten der Schlüsselbanden. Man erhält sie im Prinzip aus den IR-Spektren zweier Lösungen, deren Gesamtkonzentration an Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid (c_0) bekannt ist, und deren Konzentrationen an (7a) und (7b) (z. B. infolge unterschiedlicher Alterung) verschieden sind:

$$c_0 = c_a + c_b = \frac{E_{9,6}}{d \cdot \varepsilon_{9,6}} + \frac{E_{11,7}}{d \cdot \varepsilon_{11,7}}$$

Aus den IR-Spektren von ca. 50 verschiedenen alten und verschiedenen stark verdünnten Proben ermittelten wir $\varepsilon_{9,6}$ und $\varepsilon_{11,7}$ durch Ausgleichsrechnung zu

$$\varepsilon_{9,6} = 358 \pm 20; \quad \varepsilon_{11,7} = 174 \pm 4$$

Außerdem wurden 24 Lösungen eines Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid-Präparates verschieden getempert. Aus ihren Spektren erhielten wir

$$\varepsilon_{9,6} = 361,2 \pm 6; \quad \varepsilon_{11,7} = 210,6 \pm 3 [\ast].$$

Die Summe der mit diesen Werten berechneten Konzentrationen ($c_a + c_b$) stimmt auf $\pm 9,3\%$ bzw. $\pm 3,4\%$ mit der jeweils vorgegebenen Gesamtkonzentration c_0 überein. Dieses

[\ast] Die Schwankungsbreite der beiden Werte liegt außerhalb der Fehlergrenze der Auswertungsmethode. Möglicherweise liegt sie innerhalb der Fehlerbreite unserer experimentellen Untersuchungen, die zunächst nur auf eine qualitative Klärung der auffallenden zeitlichen Veränderungen des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids angelegt waren.

Ergebnis läßt den Schluß zu, daß unsere Annahmen weitgehend zutreffen. Mit der angegebenen Genauigkeit läßt sich aus den IR-Spektren der Lösungen von partiell oxydiertem Diäthylaluminiumchlorid bekannter Konzentration der Sauerstoffgehalt bestimmen.

Die nach Gleichung (c) berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstante K_c im Konzentrationsbereich von 1,25 bis 100 Vol.-% (0,1 bis 8,4 Mol/l) und im Bereich von Raumtemperatur bis 150 °C zeigen nach Abbildung 3, daß die Beziehung (d) bei 60 °C und 90 °C

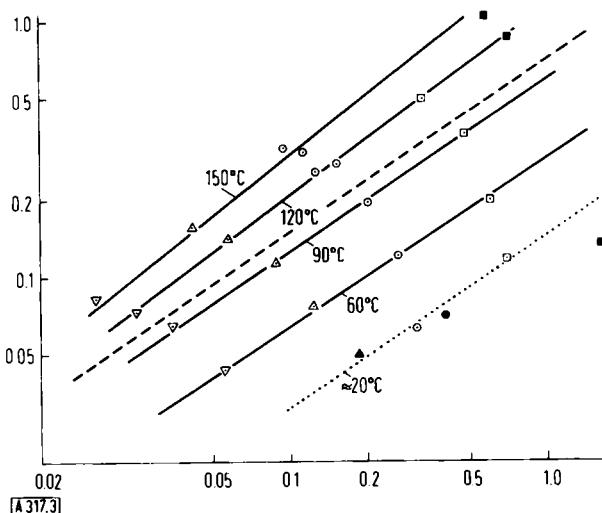


Abb. 3. Graphische Darstellung von $\lg c_a = f(\lg c_b)$ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gesamtkonzentration an Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid.

Gestrichelte Kurve: $\lg c_a = (2/3) \lg c_b$.

Die Gesamtkonzentration betrug:

• 0,1 Mol/l	● 0,48 Mol/l
△ 0,2 Mol/l	□ 0,8 Mol/l
▲ 0,24 Mol/l	■ 1,6 Mol/l
○ 0,4 Mol/l	

Ordinate: Konzentration (c_a) der Form (7a) [Mol/l].

Abszisse: Konzentration (c_b) der Form (7b) [Mol/l].

gut erfüllt ist. Bei 120 °C und 150 °C ist der Anstieg von $\lg c_a = f(\lg c_b)$ steiler als $2/3$. Wir schließen daraus, daß mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße neben dem Trimeren (6) das Dimere (5) auftritt. Für dieses Gleichgewicht mit dem Dimeren (3) gilt:

$$K'_c = c_b/c_a$$

oder logarithmiert

$$\lg c_a = \lg c_b - \text{const.}$$

In dem Maße, wie dieses Gleichgewicht begünstigt wird, geht Gl. (d) mit dem Proportionalitätsfaktor $2/3$ in Gl. (h) mit dem Proportionalitätsfaktor 1 über.

Ob und in welchem Umfang das Assoziat (4) als Zwischenprodukt der Umlagerungen auftritt, sei dahingestellt. Ein Nachweis wird nicht leicht zu erbringen sein. Vielleicht hängen die geringen, aber deutlichen Schwankungen der Lage des Maximums der Bande bei 9,6 μ mit dem Auftreten dieses Komplexes zusammen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_c (Abb. 4) erhält man für die Umwandlungsenthalpie (bezogen auf das Grundmolekül des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids, Molekulargewicht 136,5):

$$\Delta H_U = -2,15 \text{ kcal/Mol.}$$

Sie ist ein Maß für die größere Festigkeit der Bindungen im Trimeren. Während die Assoziation des Dimeren über Chloratome durch Elektronenmangel-Bindungen erfolgt [gestrichelte Bindungen in (1)–(3)], wird die Assoziation des Trimeren durch Wechselwirkungskräfte zwischen dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffs und der Elektronenlücke eines Aluminiumatoms bewirkt [3] [in (5) und (6) für eine der beiden möglichen mesomeren Formen mit → angedeutet], die zu der normalen kovalenten Bindung zwischen Äthoxygruppe und Aluminium hinzukommen.

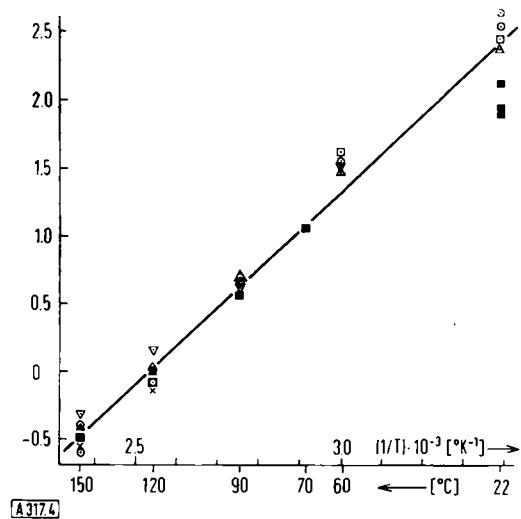


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_c für das Gleichgewicht 3 Mol (3) ⇌ 2 Mol (6).

Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid-Gesamtkonzentration:

▽	0,1 Mol	□	0,8 Mol
△	0,2 Mol	×	1,6 Mol
○	0,4 Mol	■	8,4 Mol (ohne Lösungsmittel)

Ordinate: $\lg K_c$.

Abszisse (oben): reziproke absolute Temperatur.

Die stärker negative Substitution am Aluminium könnte die Ursache für das geringere Alkylierungsvermögen des gealterten, in Form (7b) vorliegenden trimeren Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids sein. Möglicherweise reagiert das Trimere allein mit Titanetrachlorid überhaupt nicht. Die beobachtete, langsam eintretende Gelbfärbung wäre dann auf das im Gleichgewicht vorhandene, in der reaktionsfähigeren Form (7a) vorliegende Dimere zurückzuführen.

V. Geschwindigkeit der Umlagerung

Stellt man Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid in Paraffinkohlenwasserstoffen her, so dauert die Umlagerung bei Normaltemperatur, gemessen an der Veränderung der Extinktion der IR-Schlüsselbanden, 3 bis 4 Tage (Abb. 5. Kurve 1). Im Endzustand liegen 85 % des Produkts in der Form (7b) vor. Die Rechnung ergibt einen Endwert von 80 %.

In unverdünntem Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid geht die Umlagerung viel langsamer vonstatten. Wir verfolgten sie an Hand der Dichte, die während der Umlagerung beträchtlich ansteigt (Abb. 5, Kurve 2). Im Endzustand enthält das Produkt ca. 85 % der Form (7b) (IR-spektroskopisch bestimmt). Die Rechnung ergibt

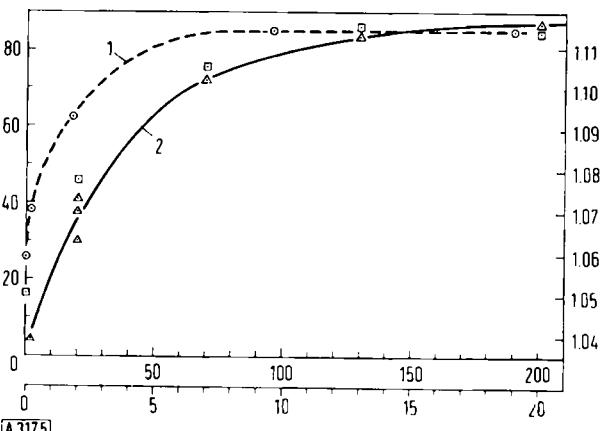


Abb. 5. Geschwindigkeit der Umlagerung (7a) → (7b).

Kurve 1: in Lösung. Obere Abszisse: Zeit [Stunden].

Kurve 2: unverdünnt. Untere Abszisse: Zeit [Tage].

Linke Ordinate sowie Meßpunkte ○ und □: Molenbruch $c_b/(c_a + c_b) [\%]$.

Rechte Ordinate und Meßpunkte Δ: Dichte [g/cm³].

92,5 %. Wir führen die bei Normaltemperatur unvollständige Einstellung des Gleichgewichts im unverdünnten Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid auf eine kinetische Hemmung zurück. Das Produkt wird nämlich im Verlauf der Umlagerung merklich viscoser; gealtertes Äthyläthoxy-aluminiumchlorid hat etwa eine Viscosität wie Paraffinöl. – Die Reaktionsordnung der Umwandlung lässt sich aus den Meßergebnissen nicht entnehmen.

VI. Dichte des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids

Extrapoliert man die zeitliche Dichteänderung auf $t = 0$, so erhält man für die Dichte des frisch hergestellten, vollständig dimeren Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids $\rho_{(3)}$, $20^\circ\text{C} = 1,035$. Als Grenzwert der Dichte bei Normaltemperatur erhält man aus Abb. 5 $\rho = 1,117$. Hieraus ergibt sich für die Dichte des reinen Trimeren $\rho_{(6)} = 1,139$ oder $1,128$, je nachdem ob man für die Konzentration an Form (7b) im gealterten Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid den (IR-spektroskopisch) gemessenen Wert (80 %) oder einen Wert nahe der Gleichgewichtskonzentration (90 %) einsetzt. Mit dem zweiten Wert ist die Dichte-Skala in Abb. 5 der Skala für den Molenbruch $c_b/(c_a + c_b)$ angepasst worden.

VII. Experimentelle Einzelheiten

Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid wurde durch stöchiometrischen Umsatz von Diäthylaluminiumchlorid mit absolutem Äthylalkohol in spektralreinem Heptan (Union Rheinische Braunkohlen-Kraftstoff AG., Köln-Wesseling) dargestellt, durch Abtreiben des Heptans isoliert und durch Rektifizierung im Vakuum ($K_p = 56^\circ\text{C}/0,2$ Torr) rein gewonnen.

Als Lösungsmittel dienten Sinarol® I (Shell; Kohlenwasserstoff-Faktion, $K_p = 230$ bis 240°C) und Benzol (Merck; p. A., kristallisierbar). Diese wurden durch Aufkochen und Abkühlen unter reinem Stickstoff von Luft und Feuchtigkeit befreit.

Die IR-Extinktionen des Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorids wurden – unter Berücksichtigung der Extinktion des zum Vergleich mit aufgenommenen Lösungsmittels und der gesondert bestimmten, allmählich zunehmenden Extinktion der Küvettenfenster – aus der Höhe der Banden ermittelt. – Für die Messung der Gleichgewichte wurden die getemperten Lösungen auf Zimmertemperatur abgeschreckt oder das unverdünnt getemperte Äthyl-äthoxy-aluminiumchlorid mit kaltem Lösungsmittel verdünnt und sogleich spektroskopiert. – Die Molekulargewichte wurden unter Luftabschluß in Benzol kryoskopisch bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Abb. 4

nicht aufgenommen, weil das Tautomeren-Gleichgewicht in diesem Lösungsmittel anscheinend zu höheren Konzentrationen an Form (7a) verschoben ist, und die Gefrierpunkte der Lösungen nicht immer sogleich nach Herstellung der Lösungen bestimmt wurden.

Zur Technik der IR-Spektroskopie lufotempfindlicher Substanzen siehe [12].

Eingegangen am 4. Juni 1963 [A 317]

[12] E. G. Hoffmann u. G. Schomburg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1101 (1957).

Darstellung von N-alkoxylierten Harnstoffen und ihr Einsatz als selektive Herbizide

VON DR. O. SCHERER, DR. G. HÖRLEIN UND DR. K. HÄRTEL

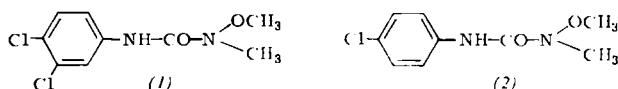
FARBWERKE HOECHST AG., VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING,
FRANKFURT/MAIN-HÖCHST

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

N-(4-Chlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff (Aresin®) und N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff (Afalon®) sind zwei neue Unkrautbekämpfungsmittel, die sich durch selektive Eigenschaften auszeichnen. Über ein einfaches und rationelles Herstellungsverfahren wird berichtet.

Einleitung

N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff (Monuron) und N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff (Diuron) sind seit längerer Zeit als Herbizide bekannt. Obwohl sich N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff (1) [Afalon®] und N-(4-Chlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff (2) [Aresin®] in ihrer chemischen Konstitution von diesen Verbindungen nur wenig unterscheiden, zeigen sich in den allgemeinen biologischen und speziellen herbiziden Eigenschaften große Unterschiede: Monuron und Diuron

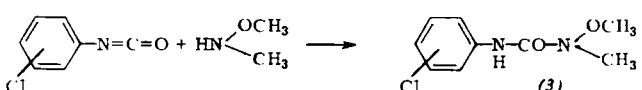


sind sehr wenig selektiv und im Boden über einen langen Zeitraum persistent. Dagegen zeichnen sich die analogen Methoxy-Verbindungen durch sehr selektive Eigenschaften gegenüber wichtigen Kulturpflanzen und durch eine geringe Persistenz im Boden aus.

Zur Darstellung der Alkoxy-alkylharnstoffe bietet sich die Reaktion von Isocyanaten oder Carbaminsäurechloriden mit alkylierten Hydroxylaminen an. Da die letztgenannten Verbindungen in technischem Maßstab jedoch nur schlecht zugänglich sind, ergab sich als brauchbares Herstellungsverfahren die Anlagerung von Hydroxylamin an Isocyanate mit anschließender Alkylierung.

1. Anlagerung von O,N-Dimethylhydroxylamin an substituierte Phenylisocyanate

Diese Reaktion wird in organischen Lösungsmitteln und bei mäßig erhöhter Temperatur ausgeführt [1]. Die Produkte (3) fallen durchweg kristallin an, eine eventuell notwendige Reinigung gelingt durch Umkristallisation aus Petroläther.



2. Alkylierung von substituierten N-Phenyl-N'-alkoxyharnstoffen

O-Alkylhydroxylamine lagern sich unter völlig gleichen Bedingungen an substituierte Phenylisocyanate an. Es entstehen Alkoxyharnstoffe, z. B. (4), die sich durch Umkristallisation aus Essigester reinigen lassen. Einen Überblick der hergestellten Verbindungen gibt die Tabelle 1.

Eine Alkylierung von Harnstoffen am Stickstoffatom ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Nach der vorliegenden Literatur [2] wird stets der Carbonyl-

[1] DBP. 1028986 (17. Jan. 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: O. Scherer u. P. Heller.

[2] E. A. Werner, J. chem. Soc. (London) 105, 927 (1914); P. A. Ongley, Trans. Roy. Soc. New Zealand 77, 10 (1948); Chem. Abstr. 39, 8165 (1945).