

so entsteht nicht das Benzofuroxan (11) \rightleftharpoons (12), sondern (wie das IR-Spektrum zeigt) mit 60 % Ausbeute das Anthranil (13), $F_p = 165-166^\circ C$.

Eingegangen am 24. Juni 1964 [Z 781]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] 3. Mitteilung über Umlagerungen von Heterocyclen. — Die Arbeiten in J. chem. Soc. (London) 1961, 2083 und [3a] gelten als 1. und 2. Mitteilung.

[2] Wir danken dem Department of Scientific and Industrial Research für ein Forschungstipendium (P.B.G.) und den Lederle Laboratories, American Cyanamid, für finanzielle Unterstützung.

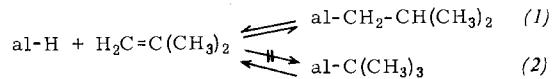
[3] A. J. Boulton u. A. R. Katritzky [a] Proc. chem. Soc. (London) 1962, 257; [b] Revue de Chimie (Bukarest) 7, 691 (1962).

tert.-Butylaluminium-Verbindungen

Von Dr. H. Lehmkuhl

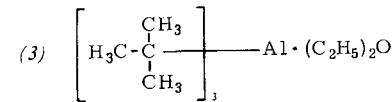
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Die Addition von al-H an Olefine erfolgt überwiegend im Sinne der Regel von Markownikoff [1, 2]; bei der Reaktion von al-H mit Isobuten erhält man daher Triisobutylaluminium (1) und kein Tri-tert.-butylaluminium (2). Es war zu erwarten

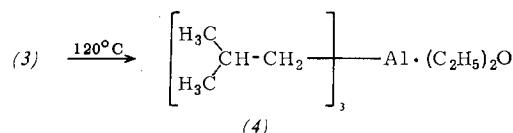


[2], daß (2) unbeständig sein und sich über al-H und Isobuten in (1) umlagern werde. Für Triisopropylaluminium ist die Isomerisierung zu primären Aluminiumalkylen nachgewiesen worden [3]. Wir fanden, daß (2) als Molekülverbindung mit Äther doch eine beträchtliche Stabilität besitzt.

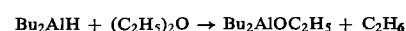
Durch Reaktion von tert.-Butylmagnesiumchlorid mit AlCl_3 (Molverhältnis 3:1) in Äther erhält man (3) mit 75-proz. Ausbeute. Die Verbindung schmilzt ungewöhnlich hoch bei



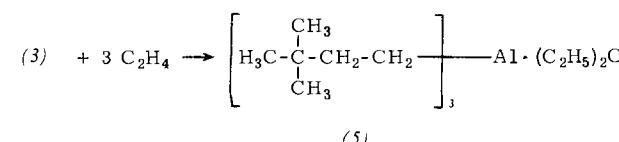
120–124 °C und lässt sich bei 10^{-3} Torr und 50 °C sublimieren. Bei der Hydrolyse mit D_2O erhält man die berechnete Menge $\text{D-C}(\text{CH}_3)_3$. Erst bei längerem Erhitzen (30 Std.) auf 120 °C isomerisiert (3) teilweise (30 %) zu (4).



Nach 24-stündigem Erhitzen auf 170 °C ist die Isomerisierung vollständig. Gleichzeitig werden pro Mol (3) 1 Mol Isobuten und 1 Mol Äthan abgespalten: Das bei der hohen Temperatur durch Isobuten-Abspaltung gebildete Dibutylaluminiumhydrid reagiert offenbar mit dem Äther:

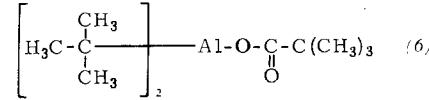


Im Tri-tert.-butylaluminium-ätherat ist die Bindung zwischen Al und tertiarem C-Atom stark aktiviert (ähnlich wie beim tert.-Butyllithium [4]): (3) reagiert bei 100–110 °C mit Äthylen von etwa 60 atm innerhalb von 24 Std. quantitativ zu (5):



Trialkylaluminium-Ätherate mit Bindung zwischen Al und primärem C-Atom reagieren unter gleichen Bedingungen nur zu einem geringen Teil, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Ätherat z. B. gibt nur etwa 14 % $\text{Al}(\text{nC}_4\text{H}_9)_3$ -Ätherat.

Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Propen oder CO_2 ist nicht erhöht. Propen addiert sich nicht an (3), und mit CO_2 reagiert bei 100 °C — genau wie bei anderen Trialkylaluminium-ätheraten [5] — nur eine Al-C-Valenz. Es bildet sich die kristalline, bis 240 °C nicht schmelzende Verbindung (6)



Bei Ersatz einer tert.-Butylgruppe in (3) durch Alkoxyreste erhält man die ätherfreien Di-tert.-butylaluminium-Alkoholate. Sie zeigen gegenüber Äthylen keine besondere Reaktionsfähigkeit mehr.

Eingegangen am 20. Juli 1964 [Z 790]

[1] K. Ziegler, Angew. Chem. 64, 323, 324 (1952).

[2] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll u. W. R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. 629, 121, 144 (1960).

[3] L. J. Zakharkin u. O. Yu. Oklobystin, Nachr. Akad. Wiss. USSR. 1958, 1278; Chem. Abstr. 53, 4115 (1959).

[4] P. D. Bartlett, S. Friedman u. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. 75, 1771 (1953).

[5] K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer, W. Larbig, Liebigs Ann. Chem. 629, 251, 252 (1960).

Herstellung von 3-Hexen-2-on aus 1-Methoxybut-1-en-3-on

Von Prof. Dr. W. K. R. Franke und Dr. W. Ring

Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Werke Hüls, Marl/Kreis Recklinghausen

Die Reaktion von Acetylacetaldehyd-dimethylacetal (1) mit Äthylmagnesiumbromid und anschließende alkalische Hydrolyse führen zu 1,1-Dimethoxy-3-methylpentan-3-ol (2), $K_p = 93^\circ\text{C}/20$ Torr, $n_D^{20} = 1,4270$. Bei der Umsetzung von (1) mit Triäthylaluminium in Benzol und alkalischer Aufarbeitung des Produktes entstehen neben (2) Äthylen und 1,1-Dimethoxybutan-3-ol (3) ($K_p = 84^\circ\text{C}/20$ Torr, $n_D^{20} = 1,4196$). Die Verbindungen (2) und (3) bilden sich unabhängig von der Temperatur etwa im Verhältnis 1:3. Die Ausbeuten sinken mit steigender Temperatur infolge Bildung höhermolekularer Produkte: 0–10 °C: 13 % (2), 43,6 % (3); 15–20 °C: 8,9 % (2), 34,4 % (3); 35 °C: 10,3 % (2), 29,3 % (3) [1].

Triisobutylaluminium reagiert mit (1) zu Isobuten und (3) [56 % Ausbeute bei 35–40 °C]. Ein (2) entsprechendes Produkt konnte nicht nachgewiesen werden. Seine Bildung wird wahrscheinlich sterisch verhindert.

Die Umsetzung von 1-Methoxybut-1-en-3-on (4) mit Triäthylaluminium bei 0–5 °C führt zu 21,4 % trans-3-Hexen-2-on ($K_p = 55,5^\circ\text{C}/28$ Torr, $n_D^{20} = 1,4391$). Methoxybutenon verhält sich also nur teilweise als vinyloger Carbonsäureester: die Methoxygruppe wird zwar durch Alkyl ersetzt, aber die Carbonylgruppe bleibt größtenteils erhalten. Das Reaktionsgemisch enthält nur etwa 4 % ungesättigte, methoxygruppen-freie Alkohole. Außerdem bilden sich höhermolekulare, noch nicht identifizierte Verbindungen (Destillationsrückstand: 52 %).

Stets reagierte nur eine der drei Alkylgruppen der aluminiumorganischen Verbindung mit (1) oder (4). Das entspricht früheren Ergebnissen von K. Ziegler [2].

Eingegangen am 20. Juli 1964 [Z 807]

[1] Infolge der Wasserlöslichkeit der Dimethoxyalkohole haben wir bei der Äther-Extraktion des mit viel wässriger Lauge versetzten Reaktionsproduktes die Verbindungen (2) und (3) nicht vollständig gewonnen.

[2] K. Ziegler, K. Schneider u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 623, 9 (1959)