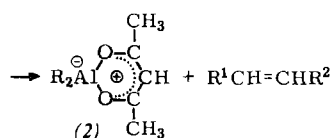
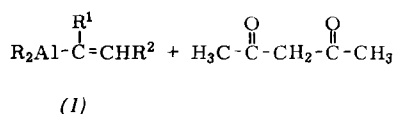


## Selektive Protolyse ungesättigter aluminium-organischer Verbindungen

Von Dr. B. Bogdanović

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus Vinyl-alkyl-zinn-Verbindungen lassen sich mit elektrophilen Reagentien bevorzugt die Vinylreste abspalten [1]. Im gleichen Sinne werden Vinylborane leichter als Alkylborane durch Säuren gespalten [2]. Wir fanden, daß auch aluminium-organische Verbindungen des Typs (1), die durch Addition von Dialkyl-aluminium-hydriden an Acetylene gewonnen werden [3], einer selektiven Protolyse zugänglich sind. Aus (1) und Acetylaceton erhält man ausschließlich Olefin und Dialkyl-aluminium-acetylacetonat (2), obwohl Al-Alkyl-Bindungen sehr leicht protolytisch gespalten werden.

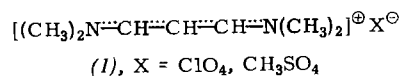


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl}$

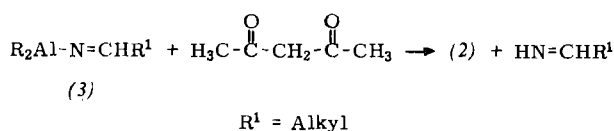
$\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

Eine Lösung von Acetylaceton in einem Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol, wird langsam bei 0 bis  $-30^\circ\text{C}$  in eine Lösung der aluminium-organischen Komponente getropft (Molverhältnis 1:1). Das Verschwinden einer gelben Färbung, die durch eine Wechselwirkung zwischen den während der Reaktion anwesenden Verbindungen (1) und (2) zustande kommt, zeigt das Ende der Reaktion an. Das Olefin wird durch Destillation von der metallorganischen Komponente abgetrennt. Wird bei der stereospezifischen Reduktion von Acetylenen zu cis-Olefinen mit Hilfe von Dialkyl-aluminiumhydriden [3] diese Spaltungsmethode angewendet, so kann man die übliche hydrolytische Spaltung aller Metall-Kohlenstoff-Bindungen vermeiden.

Die durch die Addition von Dialkyl-aluminium-hydriden an Nitrile zugänglichen Aluminium-imide (3) [4] können eben-



falls mit Acetylaceton selektiv an der Al-N-Bindung gespalten werden, wobei wiederum (2) und Aldimine entstehen. Diese Reaktion hat für die Synthese von Aldiminen [5], Bedeutung, weil sie bei sehr tiefen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ ) durchgeführt werden kann, bei denen die Aldimine noch nicht polymerisieren.



Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{Al}-\text{NR}_2$ ,  $\text{R} = \text{Alkyl}$ , werden durch Acetylaceton nicht selektiv an der Al-N-Bindung gespalten. Das weist darauf hin, daß die  $\text{H}^+$ -Ionen bei der Protolyse nicht am Elektronenpaar des Stickstoffatoms, sondern am  $\pi$ -Elektronenpaar der Doppelbindung angreifen. Gleiches gilt für die Verbindungen (1).

Die bisher nicht beschriebenen Dialkyl-aluminium-acetylacetonate [6] sind luftempfindliche, monomere, fast farblose und im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten, deren Zusammensetzungen, IR- und  $\text{H}^1$ -NMR-Spektren mit der Struktur (2) im Einklang stehen. Diäthyl-aluminium-acetylacetonat:  $\text{Kp} = 55-56^\circ\text{C}/1-2 \text{ Torr}$ ; Diisobutyl-aluminium-acetylacetonat:  $\text{Kp} = 40-45^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$ .

Eingegangen am 9. September 1965 [Z 67]

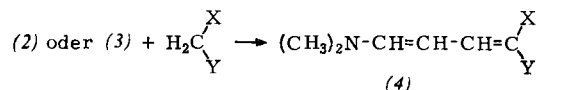
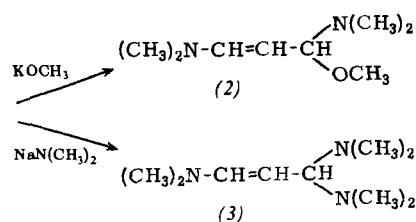
- [1] D. Seyferth, Progr. inorg. Chem. 3, 129 (1962).  
 [2] H. C. Brown u. G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. 81, 1512 (1959).  
 [3] G. Wilke u. H. Müller, Chem. Ber. 89, 444 (1956); Liebigs Ann. Chem. 618, 267 (1958); 629, 222 (1960).  
 [4] L. J. Zakharkin u. J. M. Khorlina, Proc. Acad. Sci. USSR, chem. Sect. (engl. Transl.) 116, 422 (1957).  
 [5] Ähnlich lassen sich Ketimine durch Anlagerung von Grignard-Verbindungen an Nitrile und anschließende Protolyse erhalten: P. L. Pickard u. T. L. Tolbert, J. org. Chemistry 26, 4886 (1961).  
 [6] Dialkyl-bor-acetylacetonate sind kürzlich beschrieben worden: M. F. Hawthorne u. M. Reintjes, J. Amer. chem. Soc. 86, 5016 (1964).

## Synthese und Reaktionen von 1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen und 1,3,3-Trisdimethylaminopropen

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger, Dr. R. Gleiter und cand. chem. K. A. Hirsch

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

N,N,N',N'-Tetramethyl-3-aminopropenylideniminium - perchlorat oder -methylsulfat (1) [1,2] läßt sich mit Kaliummetholat oder vinylogem Aminalester 1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen (2) und mit Natriumdimehylamid zur vinylogem Trisdimethylamino-Verbindung 1,3,3-Trisdimethylamino-propen (3) umsetzen. Beide Produkte sind noch reaktionsfähiger als das vor kurzem beschriebene [1] vinyloge Amidacetal 1-Dimethylamino-3,3-dimethoxypropen und geben mit CH-aciden Verbindungen Derivate (4) des Butadiens.



(4)	X	Y	Fp [ $^\circ\text{C}$ ]	Ausb. [%]	
(a)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	H	117	70	[a]
(b)	$\text{C}_6\text{H}_5$	CN	102	74	[a]
(c)	$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	H	177	4	[b]
(d)	$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	H	177	32	[c]

[a] Aus (2) oder (3); [b] aus (2); [c] aus (3).

Beispiele:

1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen (2): In 200 ml wasserfreiem Benzol werden 19,95 g (0,5 Mol) Kalium auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt und mit einem Vibrator fein verteilt. Nach dem Ab-