

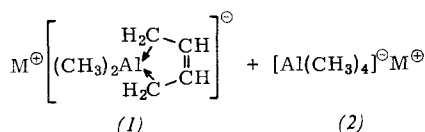
Alkalimetall-butadien-dimethylaluminium [*]

Von Dr. H. Lehmkuhl

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Butadien und seine Homologen reagieren mit Alkalimetallen ($M = \text{Li, Na}$) unter Bildung der Alkalisalze $M_2^+[C_4H_6]^{2-}$, die sofort stufenweise weiteres Diolefin addieren^[1]. Mit genügend aciden Reagentien, z. B. N-Methyl-anilin, kann das Butadien-Dianion als 2-Buten abgefangen werden.

Bei der Reaktion von Butadien in Äthern ($(CH_3)_2O$, THF, $(C_2H_5)_2O$) mit Alkalimetallen in Gegenwart einer dem Alkalimetall äquivalenten Menge Trimethylaluminium-Äther-Verbindung lagert sich wahrscheinlich das Butadien-Dianion $C_4H_6^{2-}$ an das im Dissoziationsgleichgewicht des (dimeren) Trimethylaluminiums vorhandene Dimethylaluminium-Kation^[2,3] zu (1) an. Reaktionsbedingungen: Alkalimetall: $Al(CH_3)_3$: C_4H_6 im Molverhältnis 2:2:1; bei -30 bis $+20^\circ C$.

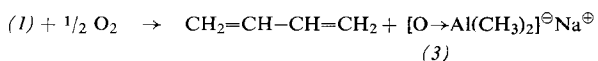


Durch diese Komplexbildung wird das Dianion $C_4H_6^{2-}$ vor weiterer Reaktion mit Butadien geschützt. Beim Arbeiten in Tetrahydrofuran mit Li oder Na fällt (1) als Tetrahydrofuran-Addukt in großen, farblosen Kristallen aus und kann durch Umkristallisieren aus wenig THF rein erhalten werden. Das in äquivalenter Menge gebildete Alkalimetall-aluminium-tetramethyl (2) läßt sich aus dem ersten Filtrat durch Abdestillieren des Lösungsmittels (zuletzt bei $100^\circ C/10^{-3}$ Torr) gewinnen. Die Reaktion mit Butadien-Derivaten gleicht der Bildung von Alkali-(naphthalin)-dialkylaluminat und Alkalimetall-aluminiumtetraalkyl aus Alkalimetall, Naphthalin und Trialkylaluminium in Äthern^[4].

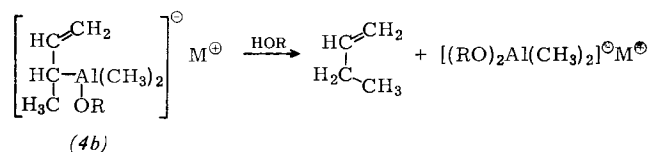
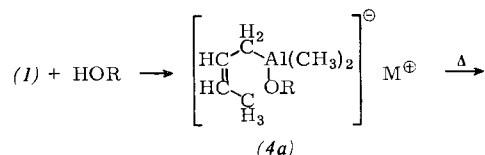
(1)-4THF verliert im Vakuum (10^{-3} Torr) leicht 3 Mol THF; beim Erhitzen unter gleichen Bedingungen auf $90^\circ C$ alles gebundene THF. (1) ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Benzol unlöslich und zersetzt sich oberhalb $150^\circ C$ ohne zu schmelzen. (1) zeigt im IR-Spektrum eine scharfe $C=C$ -Valenzschwingungsbande bei 1580 cm^{-1} , die noch langwelliger liegt als im Butadien (1597 cm^{-1}) und auf eine stark polarisierte Doppelbindung hindeutet.

Das 1H -NMR-Spektrum der Lösung von (1) in THF macht die vorgeschlagene Struktur wahrscheinlich^[5]: Ein sehr gut aufgespaltenes Triplett bei $\tau = 4,86$ für die beiden olefinischen Protonen (a), ein mäßig aufgespaltenes Dublett bei $\tau = 9,46$ für die CH_2 -Protonen (b) (Intensitätsverhältnis $a:b = 2:3,9$) und ein Singlett bei $\tau = 11,21$ für die CH_3 -Protonen (c) (Intensität: 6,5). Bei der analogen Verbindung (1) des 2,3-Dimethylbuta-1,3-diens geht das Signal für (b) in ein Singlett bei $\tau = 9,81$ über ($Si(CH_3)_4$ als innerer Standard: $\tau = 10$).

Die Bindungen^[**] zwischen dem Dianion $C_4H_6^{2-}$ und dem $[(CH_3)_2Al]^-$ -Kation sind sehr reaktionsfähig; bei der Oxydation mit trockenem O_2 werden sie überwiegend vor den $Al-CH_3$ -Bindungen angegriffen, wobei Butadien zurückgebildet wird:



Die Struktur des Oxydationsprodukts (3) konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Bei der Alkoholyse von (1) entstehen bei der Na-Verbindung neben Methan 1-Buten und maximal 1 bis 4 % 2-Buten; bei der Li-Verbindung steigt der 2-Buten-Anteil bis auf 15 %. Hoberg^[6] hat kürzlich über eine Allylumlagerung bei Aluminiumverbindungen vom Typ $R'R''Al-CH_2-CH=CHR$ berichtet, die sich in $R'R''Al-CHR-CH=CH_2$ umlagern. Offenbar findet bei der Alkoholyse von (1) nach dem 1. Reaktionsschritt eine über (4a) und (4b) verlaufende analoge Umlagerung statt:



Für eine Reaktion über (4a) und (4b) gibt es noch folgende Anhaltspunkte:

a) Aus Struktur (1), die NMR-spektroskopisch weitgehend gesichert ist, kann nur dann 1-Buten entstehen, wenn bei der Hydrolyse zwischenzeitlich eine Umlagerung stattfindet. Unter den Reaktionsbedingungen isomerisiert sich 2-Buten nicht zu 1-Buten.

b) Bei der Hydrolyse von (1) mit D_2O entsteht $CH_2=CH-CHD-CH_2D$. Die CH_2D -Gruppe konnte massenspektrometrisch, die CHD -Gruppe infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden. Das NMR-Spektrum bestätigt das Auftreten von 3,4-Deutero-1-buten.

Eingegangen am 22. März 1966 [Z 191]

[*] Die hier verwendete Nomenklatur entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

[1] K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthian u. A. Wenz, Liebigs Ann. Chem. 511, 64 (1934).

[2] E. Bonitz, Chem. Ber. 88, 742 (1955); Angew. Chem. 67, 525 (1955).

[3] H. Lehmkuhl u. H. D. Kobs, Tetrahedron Letters 29, 2505 (1965).

[4] H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 77, 623 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 600 (1965).

[5] Für die Aufnahme des NMR-Spektrums sei Dr. E. G. Hoffmann gedankt.

[**] Die Annahme einer ionischen Bindung scheint gerechtfertigt, weil einerseits gewiß covalent gebundene Gruppen R (z. B. $R = CH_3$) unter Einschub von Sauerstoff zu $>Al-O-R$ reagieren, andererseits mit Sicherheit ionisch zu formulierende Verbindungen wie Naphthalin-Natrium unter Rückbildung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs gespalten werden.

[6] H. Hoberg, Angew. Chem. 78, 492 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 513 (1966).

Bis(N,N-dialkylcarbamoyl)quecksilber-Verbindungen durch Carbonylierung in Aminen

Von Prof. Dr. U. Schöllkopf und cand. chem. F. Gerhart

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Obwohl bei der metallkatalysierten Carbonylierung von Aminen Aminocarbonylmetall-Zwischenstufen mit σ -gebundener Carbonylgruppe eine entscheidende Rolle spielen dürften^[1], konnten solche Verbindungen bislang nicht isoliert werden^[2]. Wir haben nun gefunden, daß stabile Bis-(N,N-dialkylcarbamoyl)quecksilber-Verbindungen (siehe Tab.) gemäß Gl. (a) entstehen, wenn man Quecksilber(II)-acetat und die zehnfache Gewichtsmenge eines sekundären Amins mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur mehrere Tage schüttelt. Dann zieht man im Vakuum das überschüssige Amin ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol, Äther oder Tetrahydrofuran um.

Für die Bis(N,N-dialkylcarbamoyl)-Struktur und gegen π -gebundenes Kohlenmonoxid sprechen neben dem Ergebnis der Brom-Spaltung (vgl. unten) die IR-Carbonyl-Banden und