

genommen und der Rest der Sterine mit 1-proz. Digitonin-Lösung gefällt. Es konnten aber nur noch 0.3 g Sitosterin isoliert werden.

4.26 g des Öls wurden in 150 ccm Petroläther gelöst und der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd unterworfen. Beim Entwickeln des Chromatogramms konnten sechs Zonen beobachtet werden. Nach der Elution mit Methanol wurden folgende Stoffe isoliert.

1. Zone: 0.15 g, gelbes, dickflüssiges Öl.

5.108 mg Sbst.: 10.390 mg CO<sub>2</sub>, 3.440 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 83.54, H 11.35.

2. Zone: 0.48 g, orangegelbes, dickflüssiges Öl.

5.320 mg Sbst.: 16.020 mg CO<sub>2</sub>, 5.430 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 82.13, H 11.42.

3. Zone: 0.8 g, goldgelbes Öl.

3.023 mg Sbst.: 8.210 mg CO<sub>2</sub>, 3.170 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 74.07, H 11.73.

4. Zone: 0.25 g, gelbes Öl.

4.398 mg Sbst.: 13.500 mg CO<sub>2</sub>, 4.670 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 84.03, H 11.88.

5. Zone: 0.28 g, gelbes Öl.

5.345 mg Sbst.: 16.450 mg CO<sub>2</sub>, 5.520 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 83.94, H 11.55.

6. Zone: 0.8 g, gelbes Öl.

4.989 mg Sbst.: 14.905 mg CO<sub>2</sub>, 5.270 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 81.48, H 11.82.

Aus dem Filtrat (0.7 g) schieden sich beim Eindunsten Krystalle ab, die nach der Reinigung bei etwa 30° schmelzen und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellen.

15.80 mg Sbst.: 50.010 mg CO<sub>2</sub>, 18.80 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 86.5, H 13.4.

## 271. Oskar Stecher und Egon Wiberg: Über einen nichtflüchtigen, polymeren Aluminiumwasserstoff (AlH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> und einige flüchtige Verbindungen des monomeren AlH<sub>3</sub>.

[Aus d. anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität München.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1942.)

Mit dem Nachweis der Existenz eines Zinn-, Blei-, Wismut- und Poloniumwasserstoffs durch F. Paneth und Mitarbeiter<sup>1)</sup> wurde in den Jahren 1918—1920 das System der Wasserstoffverbindungen der Elemente vervollständigt und gezeigt, daß alle bis zu 4 Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente flüchtige Wasserstoffverbindungen zu bilden imstande sind. Seitdem war auf diesem Gebiet keine Fortentwicklung mehr zu verzeichnen. Insbesondere blieb die Frage unbeantwortet, ob die von A. Stock und Mitarbeitern<sup>2)</sup> seit dem Jahre 1912 aufgefundenen Borwasserstoffe lediglich eine Ausnahme der obigen Regel darstellten oder ob diese Regel auf alle bis zu 5 Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente auszudehnen sei, der Gruppencharakter also auch in der 3. Gruppe bis zum letzten Glied hin gewahrt bleibe.

<sup>1)</sup> B. 51, 1704, 1728 [1918]; 52, 2020 [1919]; 53, 1693 [1920].

<sup>2)</sup> A. Stock u. C. Massenez, B. 45, 3529 [1912].

Dabei beanspruchte gerade diese Frage größtes Interesse, da schon das Beispiel der Borwasserstoffe erkennen ließ, daß in der 3. Gruppe unsere normalen Valenzvorstellungen versagen<sup>3)</sup>, so daß man von einer Bearbeitung des genannten Problems eine Verbreiterung der Experimentalgrundlage für eine theoretische Diskussion dieser merkwürdigen Bindungsverhältnisse erhoffen durfte.

Daher haben wir uns seit April 1937 mit der Frage der Existenz flüchtiger Wasserstoffverbindungen der Borhomologen beschäftigt. Die Untersuchungen wurden beim Aluminium begonnen. Sie brachten unter großen experimentellen Schwierigkeiten zunächst einen Teilerfolg durch die Auffindung einer Verbindung  $\text{Al}_2\text{H}_2\text{R}_4$ <sup>4)</sup>, führten dann aber zu so komplizierten Verhältnissen, daß die bis dahin gesammelten Erfahrungen zunächst einmal auf das Gallium übertragen wurden, wo günstigere Darstellungsbedingungen zu erwarten waren. In der Tat gelang hier verhältnismäßig rasch die Entdeckung einer flüchtigen Wasserstoffverbindung  $(\text{GaH}_3)_2$ <sup>5)</sup>, so daß das System der flüchtigen Wasserstoffverbindungen zu jener Zeit (April 1941) wie folgt wiederzugeben war:

Nn	H								He
He	Li	Be	$(\text{BH}_3)_2$	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	HF		
Ne	Na	Mg	Al	$\text{SiH}_4$	$\text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	HCl		Ar
Ar	K	Ca	$(\text{GaH}_3)_2$	$\text{GeH}_4$	$\text{ASH}_3$	$\text{H}_2\text{Se}$	HBr		Kr
Kr	Rb	Sr	In	$\text{SnH}_4$	$\text{SbH}_3$	$\text{H}_2\text{Te}$	HJ		X
X	Cs	Ba	Tl	$\text{PbH}_4$	$\text{BiH}_3$	$\text{H}_2\text{Po}$	—		Rn

Dieser Stand der Dinge bestärkte uns in der Überzeugung, daß ein Aluminiumwasserstoff existieren müsse und daß der Grund für den negativen Ausfall der seitherigen Darstellungsversuche nicht in der prinzipiellen Unmöglichkeit der Gewinnung, sondern in den durch die besonderen Verhältnisse beim Aluminium bedingten außergewöhnlichen experimentellen und apparativen Schwierigkeiten zu suchen sei. Die Überwindung dieser Schwierigkeiten gelang nur schrittweise und erforderte die Ausarbeitung besonderer Arbeitsverfahren und Spezialgeräte. Nach insgesamt 5-jährigem Bemühen fand dann die Arbeit schließlich im Mai 1942 mit der Entdeckung des gesuchten Aluminiumwasserstoffs ihren befriedigenden Abschluß.

Der vorliegende Bericht, der sich auf die Wiedergabe der Ergebnisse beschränkt, wird veranlaßt durch eine kürzlich im Chemischen Zentralblatt referierte Arbeit von H. I. Schlesinger, R. Th. Sanderson und A. B. Burg<sup>6)</sup>, aus der hervorgeht, daß auch auf amerikanischer Seite am oben geschilderten Problem gearbeitet wird. Die ausführlichere Veröffentlichung unserer Untersuchungen samt experimentellem Material erfolgt nach Abschluß einiger noch ausstehender, abrundender Versuche.

<sup>3)</sup> E. Wiberg, B. **69**, 2816 [1936].

<sup>4)</sup> E. Wiberg u. O. Stecher, Angew. Chem. **52**, 372 [1939].

<sup>5)</sup> E. Wiberg u. Th. Johannsen, Die Chemie **55**, 38 [1942].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 3421 [1940]; C. **1942** II, 261.

### I) Arbeitsverfahren und Reaktionsprodukte.

Unter den für die Darstellung von Wasserstoffverbindungen ganz allgemein in Betracht kommenden Möglichkeiten wurde als erfolgversprechendste die Umsetzung von Aluminiummethyl<sup>7)</sup> und Wasserstoff in der Glimmentladung gewählt. Denn einerseits ist zur Erzielung einer Reaktionsbereitschaft der Ausgangsmaterialien eine Aktivierung erforderlich, die wegen der zu erwartenden Zersetzung des Aluminiumwasserstoffs zweckmäßig nicht auf thermischem Wege<sup>8)</sup>, sondern in der Glimmentladung erfolgt. Andererseits haben F. Paneth und Mitarbeiter<sup>9)</sup> gezeigt, daß die Bildung flüchtiger Metallwasserstoffe aus den Elementen in der Glimmentladung nur bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, z. B. Methan, erfolgt, was für die intermediäre Bildung von Metallalkylen spricht.

Die elektrische Behandlung („Durchladung“) der  $Al_2R_6/H_2$ -Gemische erfolgte in einem besonders eingerichteten, außen mit Eiswasser gekühlten Entladungsrohr (Abstand der mit Innenkühlung versehenen Kupferelektroden: 9 cm) und wurde mit Wechselstrom von 10000 Volt, 500 Perioden und 9 Milliampère bei einem Durchladungsdruck von anfangs 10, später bis 15 mm vorgenommen. Das den Entladungsraum durchströmende Gasgemisch hatte bei den ersten Versuchen die molare Zusammensetzung  $Al_2R_6 : H_2 = 1 : 150$ , später eine solche von 1:400. Als Reaktionsprodukte der Durchladung entstanden neben niederen Kohlenwasserstoffen nur schwerflüchtige und nichtflüchtige Stoffe. Die Untersuchung der schwerflüchtigen Produkte, die in einer Ausbeute von etwa der Hälfte der Menge des angewandten Aluminiummethyls erhalten wurden, erfolgte wegen der großen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeitsspuren, Hahnfett und Sauerstoff in einer besonders eingerichteten Stockventilapparatur<sup>10)</sup> nach dem Hochvakuumverfahren und war wegen der geringen Flüchtigkeit der Produkte sehr zeitraubend.

#### 1) Schwerflüchtige Durchladungsprodukte.

Die Verbindung  $Al_2H_2R_4$ : Die schwerflüchtigen Durchladungsprodukte stellten eine je nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder viscose Flüssigkeit dar. Aus dieser ließ sich als schwerflüchtiger und zugleich wasserstoffreichster Anteil eine farblose, hochviscose Flüssigkeit der Zusammensetzung und Molekulargröße  $Al_2H_2R_4$  (100°-Tension: 96 mm) abtrennen<sup>4)</sup>. Die Verbindung lieferte bei der Umsetzung mit Tri-n-propylamin (bearbeitet unter Mitwirkung von Hrn. Dr. A. Bolz) zwei Additionsprodukte: Schwerer flüchtige Krystalle ( $AlR_3 \cdot NR_3$ ) und eine etwas flüchtigere Flüssigkeit ( $AlH_2R \cdot NR_3$ ). Daraus ging hervor, daß sie unsymmetrisch ( $AlR_3 \cdot AlH_2R$ ) und nicht symmetrisch ( $AlHR_2 \cdot AlHR_2$ ) gebaut war:



<sup>7)</sup> Über Darstellung und Eigenschaften des noch wenig untersuchten Aluminiummethyls wird gesondert berichtet werden.

<sup>8)</sup> Vergl. die ergebnislos verlaufenen Versuche zur Darstellung eines Aluminiumwasserstoffs aus Aluminiumalkyl und Wasserstoff von A. Müller u. A. Sauerwald, Monatsh. Chem. **48**, 737 [1927].

<sup>9)</sup> F. Paneth, M. Matthies u. E. Schmidt-Hebbel, B. **55**, 775 [1922]; F. Paneth u. W. Hofeditz, B. **62**, 1335 [1929].

<sup>10)</sup> Die Beschreibung der benutzten Apparatur erfolgt in einer gesonderten Arbeit.

Ihre Auffindung zeigte, daß die bei der Durchladung primär zu erwartenden Reaktionskomponenten  $\text{AlH}_n\text{R}_{3-n}$  ( $n = 1, 2$  und  $3$ ) genau wie das als Ausgangsmaterial dienende — im Dampfzustand weitgehend dimere — Aluminiummethyl ( $n = 0$ ) die Neigung besitzen, wechselseitig zu Polymerisationsprodukten zusammenzutreten. Dementsprechend war mit dem Auftreten sämtlicher gemäß folgendem Schema denkbarer 10 Kombinationen zu rechnen:

$\text{AIR}_3 \cdot \text{AIR}_3$	$\text{AIHR}_2 \cdot \text{AIHR}_2$	$\text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{AlH}_2\text{R}$	$\text{AlH}_3 \cdot \text{AlH}_3$
$\text{AIR}_3 \cdot \text{AIIR}_2$	$\text{AIHR}_2 \cdot \text{AlH}_2\text{R}$	$\text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{AlH}_3$	
$\text{AIR}_3 \cdot \text{AlH}_2\text{R}$		$\text{AIHR}_2 \cdot \text{AlH}_3$	
		$\text{AIR}_3 \cdot \text{AlH}_3$	

Die Frage, welche dieser Kombinationen in dem viscosen Durchladungsprodukt neben der Tetramethyl-Verbindung  $\text{AIR}_3 \cdot \text{AlH}_2\text{R}$  noch enthalten waren, konnte nur durch sorgfältigste Fraktionierung der schwerflüchtigen Flüssigkeit entschieden werden.

Die Verbindungen  $\text{Al}_2\text{HR}_5$  und  $\text{Al}_2\text{H}_3\text{R}_3$ : Dementsprechend wurde das Flüssigkeitsgemisch einer nahezu 100-fach wiederholten, viele Wochen beanspruchenden Fraktionierung in einem eigens hierfür konstruierten Gerät für isotherme Rückflußdestillation im Hochvakuum oberhalb Zimmertemperatur<sup>11)</sup> unterworfen. Dabei gelang es, nur noch die Anwesenheit einer Pentamethyl-Verbindung  $\text{Al}_2\text{HR}_5$ , ( $\text{AIR}_3 \cdot \text{AIHR}_2$ ) wahrscheinlich zu machen, ohne daß dabei ihre Isolierung möglich war, da sie sowohl mit  $\text{Al}_2\text{R}_6$  als auch mit  $\text{Al}_2\text{H}_2\text{R}_4$  konstant übergehende Gemische bildet. Darüber hinaus konnten aus den Zwischenfraktionen kleine Mengen einer nichtflüchtigen Trimethyl-Verbindung  $\text{Al}_2\text{H}_3\text{R}_3$  isoliert werden, die nach dem Ergebnis der Umsetzung mit Trimethylamin — vergl. (1) — die Konstitution  $\text{AIHR}_2 \cdot \text{AlH}_2\text{R}$  besaß und wahrscheinlich sekundär durch Zusammentritt der in der Penta- und Tetramethyl-Verbindung enthaltenen Komponenten  $\text{AIHR}_2$  und  $\text{AlH}_2\text{R}$  während der Fraktionierung entstanden war.

Mit dem Nachweis der drei Verbindungen  $\text{AIR}_3 \cdot \text{AIHR}_2$ ,  $\text{AIR}_3 \cdot \text{AlH}_2\text{R}$  und  $\text{AIHR}_2 \cdot \text{AlH}_2\text{R}$  war das Auftreten der Einzelkomponenten  $\text{AIR}_3$ ,  $\text{AIHR}_2$  und  $\text{AlH}_2\text{R}$  im viscosen Durchladungsprodukt sichergestellt worden. Es wurde daher anschließend versucht, diese drei Komponenten einzeln zu isolieren.

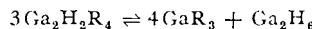
Versuche zur Isolierung der Einzelglieder  $\text{AlH}_n\text{R}_{3-n}$ : Zu diesem Zweck wurde die viscose Flüssigkeit mit überschüssigem Trimethylamin behandelt, um die enthaltenen Komponenten in die Additionsverbindungen  $\text{AIR}_3 \cdot \text{NR}_3$ ,  $\text{AIHR}_2 \cdot \text{NR}_3$  und  $\text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{NR}_3$  überzuführen und in dieser Form zu fraktionieren.<sup>11)</sup> Erwartungsgemäß entstanden auch diese drei Verbindungen; ihre Trennung erwies sich aber als praktisch unmöglich, da ihre Tensionen zu nahe beieinander lagen, da sie weiterhin bei der Fraktionierung unter teilweiser Rückbildung des viscosen Ausgangsmaterials wieder Trimethylamin abgaben und da schließlich neben den Monoaminen  $\text{AlH}_n\text{R}_{3-n} \cdot \text{NR}_3$  offensichtlich auch Diamine  $\text{AlH}_n\text{R}_{3-n} \cdot 2\text{NR}_3$  (vergl. S. 2008) vorlagen. So enthielt beispielsweise das bei der Hydrolyse der wasserstoffreichsten Fraktion ( $\text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{NR}_3$ )

<sup>11)</sup> Über dieses Gerät wird gesondert berichtet werden.

entstehende Gas nur 62.5% (statt 66.7%) Wasserstoff und 37.5% (statt 33.3%) Methan, während umgekehrt die  $AlR_3.NR_3$ -Fraktion nie völlig wasserstofffrei zu erhalten war.

Die Versuche bestätigten das schon bei der direkten Fraktionierung des viscosen Durchladungsprodukts erhaltene Ergebnis, wonach aus diesem Gemisch keine Komponente  $AlH_3$  abzutrennen war. Um zu dieser Komponente zu gelangen, wurden nunmehr im Anschluß an die von uns inzwischen gemachten Erfahrungen bei der Disproportionierung des (in analoger Weise wie  $Al_2H_2R_4$  aus Galliummethyl und Wasserstoff in der Glimmentladung erhältlichen) Tetramethyl-digallans  $Ga_2H_2R_4$ <sup>5)</sup> Versuche zur Disproportionierung des entsprechenden „Tetramethyl-dialuans“  $Al_2H_2R_4$  (S. 2005) unternommen.

Versuche zur Disproportionierung von  $Al_2H_2R_4$ : Setzt man  $Ga_2H_2R_4$  im Molverhältnis 3:4 mit Triäthylamin um, so wird gemäß der Disproportionierungsgleichung



(Auffangen des im Gleichgewicht befindlichen Galliummethylen durch das Triäthylamin:  $GaR_3 + NR_3' \rightarrow GaR_3.NR_3'$ ) in quantitativ verlaufender Reaktion freier Galliumwasserstoff  $Ga_2H_6$  gebildet. Die Übertragung der Reaktion auf  $Al_2H_2R_4$  führte aber nicht zum Ziel, da diese Verbindung zum Unterschied von der Galliumverbindung nicht zur Disproportionierung neigt.

Auch Versuche, die Disproportionierung durch Aluminiumchlorid als Katalysator auszulösen, schlugen fehl. Dafür führten sie zur Auffindung einer Verbindung  $Al_2H_4RCl$ , der wohl die Konstitution  $AlH_2R \cdot AlH_2Cl$  zukommt, die also offensichtlich durch eine Austauschreaktion zwischen dem im  $Al_2H_2R_4$  enthaltenen  $AlH_2R$  und dem  $AlCl_3$  zustande kommt ( $AlH_2R + AlCl_3 \rightarrow AlH_2Cl + AlCl_2R$ ;  $AlH_2R + AlH_2Cl \rightarrow AlH_2R \cdot AlH_2Cl$ ).

## 2) Nichtflüchtige Durchladungsprodukte.

Einfluß des Druckes im Entladungsraum: Im Laufe der vorstehend beschriebenen Untersuchungen war es wiederholt notwendig gewesen, neues viscoses Ausgangsmaterial herzustellen. Dabei wurde gleichzeitig versucht, durch Abänderung der Durchladungsbedingungen die Voraussetzungen für die Bildung wasserstoffreicherer Aluminiumverbindungen günstiger zu gestalten. Als besonders wirksam erwies sich die Erhöhung des Durchladungsdrucks von 10 auf 12—15 mm, da infolge der hierdurch bedingten rascheren Absaugung der flüchtigen Reaktionsprodukte die Strömungsgeschwindigkeit erhöht und eine Wiederzersetzung bereits gebildeter wasserstoffreicher Produkte vermieden wurde. So entstand namentlich die vorher bei der Fraktionierung des viscosen Durchladungsprodukts nur in ganz untergeordnetem Maße beobachtete Trimethylverbindung  $Al_2H_3R_3$  nunmehr in wesentlich größeren Mengen. Die Tatsache, daß diese Substanz praktisch nichtflüchtig war (sie ließ sich im Hochvakuum nur zusammen mit den flüchtigeren Tetra- und Pentamethyl-Verbindungen bewegen) und daß noch wasserstoffreichere Verbindungen unter den schwerflüchtigen Durchladungsprodukten nicht aufgefunden werden konnten, brachte uns dann schließlich zu der Überzeugung, daß jene wasserstoffreicheren Komponenten unter den nichtflüchtigen Durchladungsprodukten zu suchen seien.

Diese während der Durchladung an den Wänden des Entladungsrohrs abgeschiedenen festen Stoffe, die je nach den Durchladungsbedingungen alle Tönungen von braunschwarz bis hellbraun zeigten und gelegentlich — namentlich in den ersten Stunden der Durchladung — fast weiß waren, spalteten beim längeren Stehen im Hochvakuum unter gleichzeitigem Abblättern von der Wand allmählich, rascher beim Erwärmen, Wasserstoff ab und fingen an der Luft leicht Feuer. Die Heftigkeit der Entzündung war hierbei bei den unter höherem Durchladungsdruck gewonnenen Produkten größer als bei den unter niedrigerem Druck erhaltenen.

Zur Überführung der in diesen festen Verbindungen als wechselseitige Polymerisations-Kombinationen (vergl. Tafel, S. 2006) vermuteten Einzelkomponenten  $\text{AlHR}_2$ ,  $\text{AlH}_2\text{R}$  und  $\text{AlH}_3$  in fraktionierbare, flüchtige Verbindungen wurden die nichtflüchtigen Durchladungsprodukte mit überschüssigem Trimethylamin behandelt. Hierbei entstand erwartungsgemäß ein Gemisch der Verbindungen  $\text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{NR}_3$ ,  $\text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{NR}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ , das sich in einen krystallinen (optimale Ausbeute bei 13.5 mm Durchladungsdruck) und einen flüssigen Anteil zerlegen ließ. Die Flüssigkeit, die nicht genauer untersucht wurde, stellte nach orientierenden Versuchen eine Mischung der beiden Verbindungen  $\text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{NR}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  (gegebenenfalls mit höherem Trimethylamingehalt) dar. Die Krystalle besaßen nach Abtrennung einer etwas wasserstoffärmeren Spitzen- und Endfraktion die Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NR}_3$ , wobei  $n$  je nach den Bedingungen der Trimethylbehandlung und der Fraktionierung einen Wert zwischen 1 und 2 besaß. Sie gingen beim Umsublimieren im Hochvakuum (Anwärmen mit der Hand) in prachtvolle, stark lichtbrechende und völlig durchsichtige, einheitliche Kryställchen über und stellten, wie Untersuchungen über ihr Verhalten beim Schmelzen und Erstarren zeigten, Mischkrystalle (feste Lösungen) aus den Verbindungen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  dar.

## II) Der Aluminiumwasserstoff ( $\text{AlH}_3\text{x}$ ).

### 1) Darstellung.

Die Verbindungen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$ : Löst man die Mischkrystalle  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NR}_3$  in flüssigem Trimethylamin auf, so scheiden sich aus der bei Zimmertemperatur klaren Lösung beim Abkühlen Krystalle aus, die nach dem Abpumpen des überschüssigen Trimethylamins bei  $-80^\circ$  die Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$ <sup>12)</sup> besitzen. Beim Entfernen des  $-80^\circ$ -Bades zerfallen diese Krystalle bis zu einem bestimmten Trimethylamin-Zersetzungsdruk gemäß

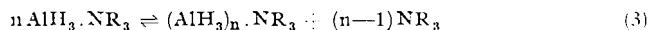


unter Abspaltung von Trimethylamin und Rückbildung von Mischkrystallen  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NR}_3$ . Verwendet man zu den Versuchen ein Gefäß von kleinem Volumen, so daß der Zersetzungsdruk ( $40^\circ$ :  $\sim 200$  mm;  $100^\circ$ :  $\sim 550$  mm) schon nach Abspaltung einer relativ geringen Menge Trimethylamin erreicht wird, der Bodenkörper also annähernd die Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  behält, so liegt der Schmelzpunkt zwischen  $85^\circ$  und  $90^\circ$ . In einem großen Gefäß, in welchem das Gleichgewicht (2) praktisch ganz auf der rechten Seite liegt, beobachtet man einen Schmelzpunkt zwischen  $60^\circ$  und  $65^\circ$ . Die Zersetzung-

<sup>12)</sup> Experimentell gefunden:  $\text{AlH}_{3.02} \cdot 1.96\text{NR}_3$ .

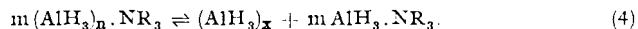
drucke beim Abkühlen liegen unterhalb des Erstarrungspunkts höher als die entsprechenden Werte beim Erwärmen, da die Wiederaufnahme des Trimethylamins gemäß der rückläufigen Reaktion (2) je nach dem Zerteilungsgrad des festen Bodenkörpers mehr oder weniger langsam erfolgt. Im Dampfzustand liegen die Krystalle  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NR}_3$  praktisch nur in Form der Dissoziationsprodukte  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  und  $\text{NR}_3$  vor. So besaß beispielsweise eine Probe der Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot 1.32\text{NR}_3$  bei  $81.0^\circ$  ein Gasvolumen, das nur wenig kleiner war als das für eine Gasmischung der Zusammensetzung  $1\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3 + 0.32\text{NR}_3$  berechnete.

Isotherme Destillation von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ : Das bei der Abspaltung von Trimethylamin gemäß (2) aus den Krystallen  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NR}_3$  gebildete Monoamin  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  kann seinerseits noch Trimethylamin abgeben. Diese weitere Abgabe erfolgt aber viel schwieriger und gemäß dem Schema



unter Bildung  $\text{AlH}_3$ -reicherer Produkte (n z. B. = 3—5). Destilliert man beispielsweise die Mischkrystalle  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NR}_3$  im Hochvakuum am Rückflußkühler ( $78^\circ$ , sd. Alkohol) bei  $85^\circ$  in dem auf S. 2006 erwähnten Destillationsgefäß und entfernt schrittweise den Dampf, der neben  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  ( $100^\circ$ -Tension:  $\sim 75$  mm) das gemäß (2) und (3) abgegebene Trimethylamin enthält, so beobachtet man nach einiger Zeit, wenn der ursprünglich meist über 110 mm betragende Druck auf etwa 48 mm gefallen ist, die plötzliche Bildung einer weißen, nichtflüchtigen, sich rasch vermehrenden Abscheidung aus der aus dem Kühler zurückfließenden Schmelze. Diese weiße Substanz besitzt nach dem Abdestillieren aller noch anhaftenden flüchtigen Reste die Zusammensetzung  $(\text{AlH}_3)_3 \cdot \text{NR}_3$ <sup>13)</sup>. Unter anderen Bedingungen lassen sich aber auch  $\text{AlH}_3$ -reichere Produkte, wie  $(\text{AlH}_3)_5 \cdot \text{NR}_3$ <sup>14)</sup>, gewinnen.

Zur Abspaltung des restlichen Trimethylamins und damit zur Darstellung des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$  selbst wurde nun die Verbindung  $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{NR}_3$  im genannten Destillationsgefäß auf  $100^\circ$  bis schließlich  $135^\circ$  erhitzt. Hierbei gab sie das Trimethylamin hauptsächlich in Form des Monoamins  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  restlos ab:



Gleichzeitig verfärbte sich die bis  $105^\circ$  rein weiße Substanz oberhalb dieser Temperatur nach Grau hin, da sich ein kleiner Teil ( $\sim 15\%$ ) des in der Verbindung  $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{NR}_3$  enthaltenen Aluminiumwasserstoffs in Aluminium und Wasserstoff zersetzte.

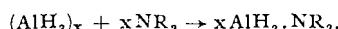
## 2) Eigenschaften.

Der so erhaltene Aluminiumwasserstoff ( $\text{AlH}_3$ )<sub>x</sub> stellt eine weiße, nichtflüchtige und nichtkrystalline, bis  $100^\circ$  thermisch völlig beständige, feste Verbindung von nichtsalzartigem Charakter dar. Oberhalb  $105^\circ$  beginnt er, sich langsam unter Bildung von Aluminium und Wasserstoff zu zersetzen; bei  $140^\circ$  erfolgt der Zerfall etwas lebhafter, bei  $160^\circ$  rasch. Hierbei scheidet sich das Aluminium in silberweißer, lockerer, metallischer Form ab.

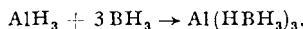
<sup>13)</sup> Die bei zwei Versuchen experimentell gefundenen Zusammensetzungen lauteten:  $(\text{AlH}_3)_{3.22} \cdot \text{NR}_3$  und  $(\text{AlH}_3)_{3.21} \cdot \text{NR}_3$ .

<sup>14)</sup> Experimentell gefunden:  $(\text{AlH}_3)_{4.03} \cdot \text{NR}_3$ .

Bei der Einwirkung von überschüssigem Trimethylamin entstehen letztlich die zur Darstellung verwendeten Ausgangsamine zurück:



Die Einwirkung von Diboran,  $(BH_3)_2$ , führt zur Bildung der schon von H. I. Schlesinger, R. Th. Sanderson und A. B. Burg<sup>6)</sup> beschriebenen und auf anderem Wege (aus Aluminiummethyl und Diboran) erhaltenen flüssigen Verbindung  $Al(BH_4)_3$  ( $0^\circ$ -Tension: 119.5 mm):



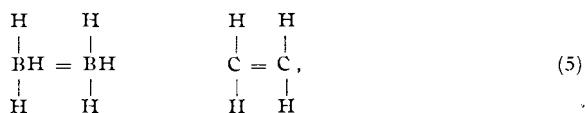
Bei dieser Umsetzung konnte von uns auch das Entstehen der  $BH_3$ -ärmeren Glieder  $AlH_2(HBH_3)$  und  $AlH(HBH_3)_2$  wahrscheinlich gemacht werden.

Die Reaktion mit überschüssigem Bormethyl ergibt eine flüchtige Verbindung der Zusammensetzung  $AlH_3 \cdot BR_3$ .

### 3) Konstitution.

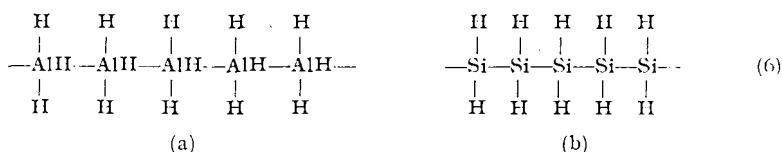
Die Diskussion der Konstitution des Aluminiumwasserstoffs  $(AlH_3)_x$  geht zweckmäßig von der Konstitution des Borwasserstoffs  $(BH_3)_2$ , des Anfangsgliedes in der 3. Gruppe, aus.

Nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz entspricht dem Kohlenstoffatom C' die Atomgruppe BH, die gleich viele Kernladungen ( $5 + 1 = 6$ ) und Außenelektronen ( $3 + 1 = 4$ ) aufweist wie jenes. Dementsprechend ist das Diboran  $(BH_3)_2$  strukturell mit dem Äthylen ( $CH_2$ ) zu vergleichen:



eine Analogie, die in der Tat auch in den physikalischen und chemischen Eigenschaften zum Ausdruck kommt<sup>3)</sup>.

Geht man vom Kohlenstoff zum Silicium über, so findet man kein dem Äthylen  $CH_2=CH_2$  entsprechendes Disilicium  $SiH_2=SiH_2$  mehr, da ganz allgemein die Elemente der zweiten Achterperiode zum Unterschied von denen der ersten keine Neigung zeigen, kovalente Doppelbindungen auszubilden, sondern die erstrebten Edelgasschalen lieber durch Polymerisation zu größeren Gebilden unter Aufrichtung der Doppelbindung erreichen<sup>15)</sup>. Dementsprechend erhält man an Stelle des Disiliciums  $(SiH_2)_2$  ein Polysilicium  $(SiH_x)_x$ , dessen Konstitution durch Formel (6b) wiedergegeben wird<sup>16)</sup>:

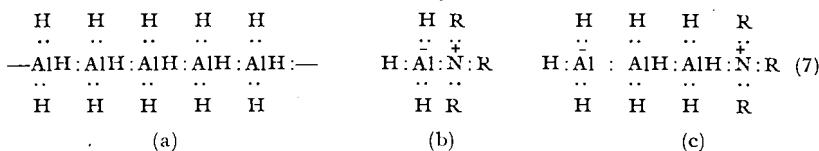


<sup>15)</sup> Näheres über diese — viel zu wenig bekannte — „Doppelbindungsregel“ s. Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 22. u. 23. Aufl. [1943], S. 207, 291, 292, 346.

<sup>16)</sup> R. Schwarz u. F. Heinrich, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 277 [1935].

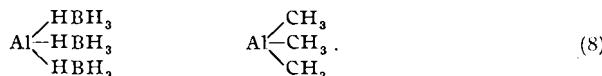
Zweifellos kommt nun dem gefundenen polymeren Aluminiumwasserstoff ( $\text{AlH}_3$ )<sub>x</sub> eine ganz analoge Struktur (6a) zu, indem hier an die Stelle der Siliciumatome Si des Polysilens (6b) die dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz entsprechenden Atomgruppen  $\text{AlH}$  treten. Der beim Kohlenstoff und Silicium zu beobachtende Übergang vom gasförmigen  $(\text{CH}_2)_2$  zum nichtflüchtigen, festen  $(\text{SiH}_2)_x$  spiegelt sich also bei den Gruppennachbarn Bor und Aluminium in dem gleichlaufenden Übergang vom gasförmigen  $(\text{BH}_3)_2$  zum nichtflüchtigen, festen  $(\text{AlH}_3)_x$  genau wieder.

Als Elektronenformel geschrieben, lautet Formel (6a) wie folgt (7a):



Die in dieser Formel (7a) neben den Aluminiumatomen angeordneten Protonen H, welche die Aluminiumkerne zu Pseudo-Siliciumkernen machen, müssen dabei in analoger Weise den Aluminium-Aluminium-Bindungen zugeordnet werden, wie die beiden Sonder-Protonen des Diborans der Doppelbindung zwischen den Boratomen<sup>3)</sup><sup>17)</sup>. Auf diese Weise gelangen auch sie wie die übrigen Wasserstoffatome zu einer Heliumschale. Durch Anlagerung von Trimethylamin kann die Kette (7a) an beliebigen Stellen aufgesprengt werden, wie oben am Beispiel der Verbindungen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  (7b) und  $(\text{AlH}_3)_3 \cdot \text{NR}_3$  (7c) gezeigt ist.

Die bei der Einwirkung von Diboran auf Aluminiumwasserstoff entstehende Verbindung  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  stellt nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz ( $\text{BH} \approx \text{C}$ ) ein Pseudo-Aluminiummethyl  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  dar:



Beide bilden ein Trimethylamin-Additionsprodukt  $(\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NR}_3$ : Schmp. 79°;  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NR}_3$ : Schmp. 92°). Zum Unterschied vom dimeren  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  ist aber  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  im Dampfzustand monomer.

Wie aus der Existenz des polymeren Aluminiumwasserstoffs ( $\text{AlH}_3$ )<sub>x</sub> und der Existenz der Verbindungen  $\text{Al}(\text{HBH}_3)_3$  und  $\text{AlH}_2(\text{HBR}_3)$  — in denen ganz analoge Bindungsverhältnisse anzunehmen sind — hervorgeht, ist die erstmals durch die Entdeckung der Borwasserstoffe nahegelegte Bindung einzelner Protonen durch bereits in Bindung befindliche Elektronenpaare offensichtlich weiter verbreitet, als man ursprünglich annehmen konnte.

#### Zusammenfassung

Aluminiummethyl und Wasserstoff setzen sich in der Glimmentladung zu schwerflüchtigen flüssigen und nichtflüchtigen festen Produkten um. Die schwerflüchtigen Verbindungen stellen Dimersisations-Kombinationen aus den Komponenten  $\text{AlR}_3$ ,  $\text{AlHR}_2$  und  $\text{AlH}_2\text{R}$ , die nichtflüchtigen solche aus den Komponenten  $\text{AlHR}_2$ ,  $\text{AlH}_2\text{R}$  und  $\text{AlH}_3$  dar. Aus den letzteren lässt sich durch Einwirkung von Trimethylamin eine krystalline, flüchtige, niedrig schmelzende Additionsverbindung  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  abtrennen, die beim Er-

<sup>17)</sup> B. Eistert, Ztschr. physik. Chem. [B] 52, 202 [1942].

hitzen über verschiedene Zwischenstufen hinweg das enthaltene Trimethylamin abgibt und in einen Aluminiumwasserstoff der Bruttozusammensetzung  $\text{AlH}_3$  übergeht. Dieser Aluminiumwasserstoff besitzt nicht die nach der Stellung im Periodensystem zwischen  $(\text{BH}_3)_2$  und  $(\text{GaH}_3)_2$  zu erwartende Molekulargröße  $(\text{AlH}_3)_2$ , sondern  $(\text{AlH}_3)_x$ , ist also polymer und deshalb zum Unterschied vom gasförmigen Diboran und flüssigen Digallan fest und nichtflüchtig („Poly-aluan“).

Für die Durchführung der Versuche standen uns Mittel und Einrichtungen der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Reichsamts für Wirtschaftsausbau, der Münchener Universitätsgesellschaft und der Einhundertjahrstiftung der Universität München zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle herzlichst für die gewährte Unterstützung.

## 272. Robert Schwarz: Die pyrogene Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg/Pr.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1942.)

Während dem Menschen von der Natur in reichlichster Menge aliphatische und auch ringförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methane und Cyclohexane oder Naphthene) in Form des Erdöls geliefert werden, ist er betreffs der Aromaten, des Benzols und seiner Homologen fast vollständig auf künstliche Erzeugung angewiesen. Die in geringer Menge in einigen Erdölen Rumäniens, Galiziens und Borneos vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe spielen keine bedeutende Rolle. Nach wie vor sind Teer und Gas, wie sie bei der Verkokung der Steinkohle anfallen, die einzigen praktisch bedeutungsvollen Quellen für cyclische Kohlenwasserstoffe, wobei man sich gegenwärtig halten muß, daß in ihnen auch nur ein wenige Prozent betragender Anteil an Benzol und Toluol vorhanden ist. Die einfachsten Aromaten sind es aber, die heute besonders begehrt sind, Benzol und Toluol als Ausgangsstoffe zahlreicher aromatischer Verbindungen und als Komponenten des Motortreibstoffs, das Toluol ferner als Grundlage eines der wichtigsten Sprengstoffe, des Trinitrotoluols oder „Trotyls“, und das Styrol als Material für die aus den Polystyrolen gebildeten Kunsthärze.

Wenn wir nun heute in der Lage sind, durch Hochdruckhydrierung und durch die Synthese nach Fischer-Tropsch bedeutende Mengen von Benzin-kohlenwasserstoffen als Ergänzung oder Ersatz der natürlichen Erdölparaffine darzustellen, so muß der Wunsch wach werden, auch für die Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe ein ökonomisches synthetisches Verfahren zu besitzen.

Bereits im Jahre 1858 hat M. Berthelot<sup>1)</sup> den prinzipiellen Weg hierzu gewiesen, als er fand, daß viele aliphatische Verbindungen, insbesondere das Acetylen, beim Durchleiten durch glühende Röhren in aromatische Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Diese wichtige Erkenntnis ist fast ein halbes Jahrhundert wenig beachtet geblieben. Erst im Jahre 1912 griff

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **111**, 471 [1890]; Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie **1866**, 516; Ann. Chim. Physique [4] **9**, 446, 469 [1866]; **12**, 54, 64 [1867]; A. **139**, 273 [1866].