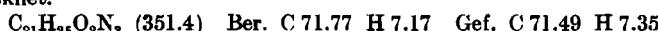


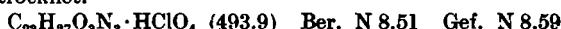
Polyedern vom Schmp. 224° umkristallisiert werden. Zur Analyse wird bei 100° i. Hochvak. getrocknet.



b) Man hydriert 0.23 g (0.5 mMol) Nitrochlorstrychnin wie bei a), wobei in 2½ Std. etwa 60 ccm Wasserstoff aufgenommen werden. Die isolierte Base (0.14 g) stimmt in allen Eigenschaften mit dem nach a) dargestellten Präparat überein.

c) Die Hydrierung von 0.21 g (0.5 mMol) Nitrochlorstrychnin unter den gleichen Bedingungen liefert 0.13 g der unter a) beschriebenen Base.

N-Acetyl-Derivat: Die Acetylierung der Base erfolgt wie beim 3-Amino-strychnin. Das Perchlorat der Acetyl-Verbindung bildet derbe Kristalle, die sich nach dem Umlösen aus Wasser ab 280° verfärbten und gegen 290° zersetzen. Zur Analyse wird bei 100°/15 Torr getrocknet.



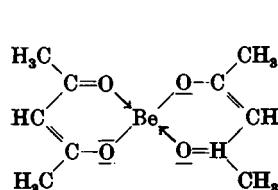
38. Gerhard Bähr und Gerhardt Ernst Müller: Metallorganische Innerkomplexe; I. Aluminiumorganische Innerkomplexe

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]

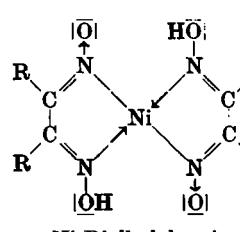
(Eingegangen am 1. Dezember 1954)

Nach einleitender Definition der metallorganischen Innerkomplexe und kurzer Diskussion ihrer Bildungsvoraussetzungen werden Synthesen aluminiumorganischer Innerkomplexe mitgeteilt, Argumente für deren Konstitution beigebracht und ihre Eigenschaften beschrieben.

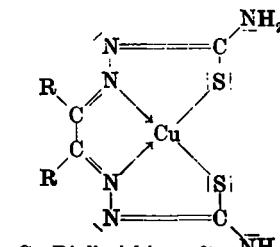
Ein Innerkomplex schlechthin kann definiert werden als eine Verbindung, in welcher ein und derselbe Ligand sowohl substitutiv als additiv einem Zentralatom koordiniert ist; in der Mehrzahl der Fälle enthält der so entstandene Koordinationsring¹⁾ sechs oder fünf Glieder, wie folgende bekannten Beispiele zeigen:



Be-Acetylacetone



Ni-Dialkylglyoxim



Cu-Dialkylthiazon²⁾

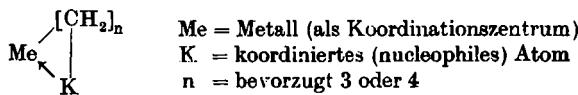
Das additiv koordinierte Ligandenatom ist nucleophil, es besitzt mindestens ein beteiligungsfähiges Elektronenpaar – dasjenige Ligandenatom, an welches das Koordinationszentrum substitutiv gebunden ist (gewissermaßen dort „ein Proton vertritt“), gehört in der Regel einem mehrbindigen Element größerer Elektronegativität an (in obigen Beispielen O, N, S). In zahlreichen Fällen kommt es nach erfolgtem Koordinations-Ringschluß zur Ausbildung

¹⁾ Nach der Terminologie von P. Pfeiffer „Nebenvalenzring 1. Art“.

²⁾ G. Bähr, Z. anorg. allg. Chem. 268 (Hein.-Festheft), 351 [1952] und spätere Arbeiten.

einer Edelgaszwischenschale unter Beteiligung aller bindenden Elektronen, was zu erhöhter Stabilität des Komplexes beiträgt (Durchdringungskomplex-Typ). Die Tendenz zur Bildung von Innerkomplexen ist im allgemeinen so groß, daß selbst von Metallen, die nicht eigentlich zu den ausgesprochenen Komplexbildnern gerechnet werden, Innerkomplexe bekannt sind, z.B. von Erdalkali- und sogar Alkalimetallen.

Es ist deshalb von Interesse zu untersuchen, ob auch echt metallorganische Innerkomplexe existenzfähig sind. Hierunter sollen Komplexe verstanden werden, in denen die substitutive Bindung vom Zentralatom (Metall) an ein Kohlenstoffatom einer solchen organischen Gruppe geht, die in ringgünstigem Abstand vom Bindungsort Me-C ein vom Metall koordinierbares Atom trägt, im einfachsten Falle also der Konstitutionstyp:



Voraussetzungen für die Existenz metallorganischer Innerkomplexe in bezug auf das Metall

Maßgebend für das Zustandekommen und die Stabilität metallorganischer Innerkomplexe werden die gleichen Faktoren sein, welche für die Entstehung metallorganischer Komplexe überhaupt Bedeutung haben, so insbesondere der Bindungs- bzw. Ladungszustand des zentralen Metallatoms sowie dessen Stellung im Periodensystem, außerdem spezifische Bindungstendenzen zwischen dem betreffenden Metall und dem additiv zu koordinierenden Element des Liganden, auch werden sterische Verhältnisse, wie die Größe des zu erwartenden Koordinationsringes, eine Rolle spielen. Als rein formale Voraussetzung gilt selbstverständlich, daß die gewöhnliche Bindigkeit des Metalles gegen Alkylgruppen (seine „Alkylvalenz“; beim Al z.B. gleich 3) kleiner sein muß als seine maximale Koordinationszahl. Wir wollen nun metallorganische Verbindungen eines m-bindigen, an sich zur Komplexbildung befähigten Metalls betrachten und sie einteilen in a) partiell-metallorganische, d.h. solche, worin das Metall außer Alkylgruppen³⁾ noch Atome oder Gruppen größerer Elektronegativität (anionische Gruppen wie Halogen, Pseudohalogen, Hydroxyl) trägt, und b) total-metallorganische Verbindungen, die nur organische, über C gebundene Reste am Metall enthalten:

R_2SnX_2	R_3PbX	R_4Pb	R_3Al
a) partiell-metallorganische Verbindungen	b) total-metallorganische Verbindungen		
	$(\text{R} = \text{organ. Rest}; \text{X} = \text{Halogen})$		

In den Fällen a) ist das Metall wegen der größeren Elektronegativität von X mehr oder weniger weitgehend in Richtung auf ein Kation polarisiert⁴⁾,

³⁾ „Alkylgruppen“ hier ganz allgemein für (C-radikalische) Kohlenwasserstoffreste (auch in sich substituierte).

⁴⁾ Dies zeigen die elektrischen Momente derartiger Verbindungen; vergl. G. L. Lewis, P. F. Oesper u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 62, 3243 [1940]; C. P. Smyth, J. org. Chemistry 6, 421 [1941].

wodurch die Anlagerung nucleophiler Liganden begünstigt bzw. überhaupt erst ermöglicht wird. So sind auch von derartigen Verbindungen einfache Komplexe mit Pyridin, Ammoniak und anderen Aminen seit langem bekannt. Hier dürften also auch Versuche zur Synthese metallorganischer Innerkomplexe Erfolg haben⁵⁾. In den Fällen b) ist das Metall ausschließlich an den Kohlenstoff der Reste R gebunden – diese Bindung ist nur dann stärker polarisiert, wenn entweder stark elektropositive Metalle vorliegen oder die Reste R stark elektronenanziehend sind. Verbindungen wie SnR_4 oder PbR_4 bieten demzufolge nucleophilen Liganden kaum noch Additionsmöglichkeiten – man kennt auch weder Hydrate noch Aminate von ihnen. Anders wird die Sachlage, wenn am Zentralatom eine Oktettlücke auftritt, wie z. B. bei Bor, Aluminium, Gallium. Dann macht sich die Tendenz zur Auffüllung dieser Lücke unter Ausbildung einer Edelgaskonfiguration geltend, und infolgedessen sind hier beständige Ätherate und Aminate wohlbekannt. Dies gab uns Veranlassung, die Untersuchungen über metallorganische Innerkomplexe zuerst, und wie sich zeigte mit Erfolg, beim Aluminium in Angriff zu nehmen.

Bevor näher hierauf eingegangen wird, sollen noch die

Voraussetzungen für die Existenz metallorganischer Innerkomplexe in bezug auf die Liganden

betrachtet werden. Mit wenigen Ausnahmen erfolgt die Alkylierung komplexfähiger Metalle auf dem Wege über Grignardsche bzw. lithiumorganische Verbindungen, die man mit dem betreffenden Metallhalogenid oder einer bereits partiell-metallorganischen Verbindung desselben, $\text{R}_{m-k} \text{MeX}_k$, (das Metall sei m-bindig) umsetzt. Hinsichtlich der Synthese metallorganischer Innerkomplexe beginnt bereits hier sich eine Kluft aufzutun zwischen einer unübersehbaren Vielzahl theoretischer Möglichkeiten und ihrer praktischen Durchführbarkeit, denn derartige Synthesen verlangen, wie es zunächst scheint, die Grignardierung von Halogenalkylen mit funktionellen, das nucleophile Ligandenatom enthaltenden Gruppen, etwa vom Typ:



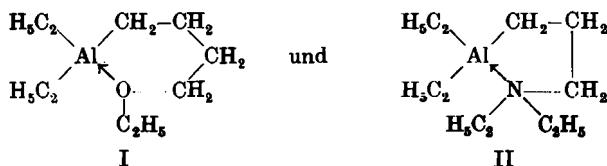
Die koordinierbare Gruppe K ist somit als „grignardfest“ vorauszusetzen, sie darf beispielsweise keinen „aktiven“ Wasserstoff enthalten, dessen Vorhandensein den angestrebten Zweck durch Eintreten innerer Zerwitterionen vereiteln würde. Das schließt zunächst die Einbeziehung gerade so komplexaffiner Reste wie Primäramin-, Hydroxyl-, Sulfhydryl-, Keto- und Thiketogruppen aus und beschränkt die experimentellen Möglichkeiten auf die Anwendung ringgünstig halogenierter Äther, Thioäther, Tertiäramine und ihrer Varianten:



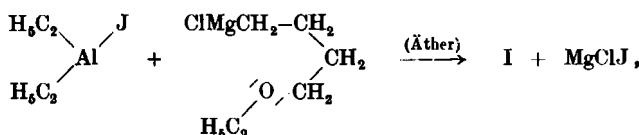
Trotz dieser vorläufig notwendigen Einschränkungen bleibt eine Fülle von organischen Verbindungen mit den geforderten konstitutiven Voraussetzungen übrig, wenn jene auch bisher erst zum kleinsten Teile beschrieben sind. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, daß derartige Verbindungen der Grignardschen Reaktion zumeist nicht ohne weiteres zugänglich sind; ihr Halogen verhält sich oft auffallend träge, vielfach völlig indifferent gegen Magnesium, auch treten zuweilen anomale Umsetzungen mit diesem Metall ein. Aus dem folgenden wird ersichtlich werden, wie das Halogen solcher Verbindungen dennoch gegen Magnesium aktiviert werden kann.

⁵⁾ Über diesbezügliche Untersuchungen wird von uns später berichtet.

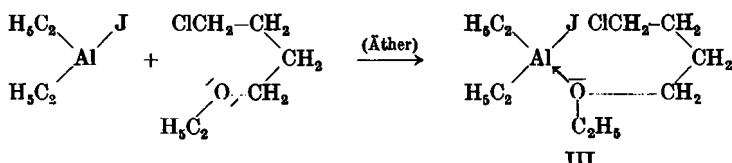
Es erschien uns nun, wie gesagt, aussichtsvoll, Synthesen metallorganischer Innerkomplexe vorerst beim Aluminium in Angriff zu nehmen; hier gelang zunächst die Darstellung der Verbindungen I und II.



Synthese: Zur Verbindung I führten zwei Wege, die identische Produkte ergaben und für die Betrachtung des Zustandekommens metallorganischer Innerkomplexe grundsätzlich bemerkenswert sind: Weg a) ging aus von Diäthylaluminiumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlJ}$, das nach Grignard neben Äthylaluminijodid bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Aluminium als farblose, luftentzündliche Flüssigkeit gewonnen wurde. Wir setzten es mit der ätherischen Lösung der Grignard-Verbindung des δ -Chlorbutyl-äthyl-äthers in reiner Stickstoffatmosphäre um:



erreichten durch Zugabe von reinstem Isooctan leichtere Abscheidung der Magnesiumsalze und schonende Verdünnung des Komplexes während der destillativen Entfernung des Äthers. Die Reinigung des Endproduktes: δ -Äthoxybutyl-diäthyl-aluminium erfolgte durch mehrfache Vakuumfraktionierung. Weg b) nahm gleichfalls seinen Ausgang von Diäthylaluminiumjodid, das wir zunächst mit δ -Chlorbutyl-äthyl-äther in exothermer Reaktion zum offenen Vorkomplex III vereinigten:

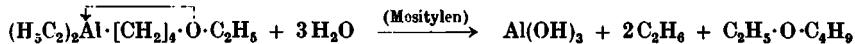


Diesen gleichfalls flüssigen, farblosen Vorkomplex lässt man nun – selbstverständlich in Stickstoffatmosphäre – zu ätherbedecktem Magnesium tropfen, das dabei unter den äußeren Erscheinungen einer mustergültigen Grignard-Reaktion das Halogen aus der Molekel herausnimmt und den Koordinationsring schließt:



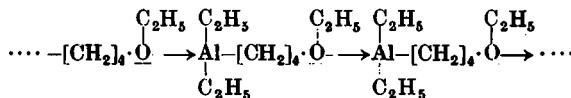
Charakteristisch für Weg b) ist also die primäre Koordination zum Vorkomplex, ein Vorgang, der zeigt, daß der Ablauf der Bildung metallorganischer Innerkomplexe mit der additiven Bindung, der Koordination, zumindest beginnen kann. Als Methode erwies sich dieser Weg recht verallgemeinerungsfähig, er erspart den Arbeitsgang vorheriger Grignardierung des Liganden, indem er gestattet, diese Grignardierung und den Koordinations-Ringschluß in einem Zuge durchzuführen. Das Magnesium spricht auf das endständige Halogen des Vorkomplexes besonders gut an, gerade in den Fällen der für metallorganische Innerkomplex-Synthesen benötigten Halogenalkyle mit funktionellen Gruppen, die für sich allein zumeist nur schwierig mit dem Metall reagieren. Es spielt dabei anscheinend keine Rolle, ob die Gliederzahl der Kette gerade oder ungerade ist. Wir beabsichtigen, diesen Weg insbesondere zur Synthese metallorganischer Innerkomplexe der Übergangsmetalle zu erproben, deren Halogenide zufolge ihrer Komplexfähigkeit den ersten Schritt, die Bildung der Vorkomplexe, als sehr wahrscheinlich und den weiteren Ringschluß als nicht unwahrscheinlich vermuten lassen.

Konstitutionsargumente: Zuerst haben wir durch möglichst sorgfältige Analysen die Elementarzusammensetzung des Innerkomplexes ermittelt (siehe Versuchsteil). Der nächste Schritt bestand im Nachweis, daß die δ -Äthoxybutyl-Gruppe unverändert am Aluminium sitzt und nicht etwa eine Ätherspaltung bzw. Alkylgruppenwanderung stattgefunden habe. Hierzu wurden gewogene Mengen der Verbindung in reinstem Mesitylen gelöst und unter Stickstoff durch tropfenweise Wasserzugabe zersetzt. So konnte der bei Ablauf der Spalthydrolyse nach



zu erwartende Äthyl-n-butyläther in über 80 % Ausbeute gefaßt und identifiziert werden. Mesitylen wählten wir als Verdünnungsmedium wegen seiner für eine weitgehende destillative Abtrennung des Äthyl-n-butyl-äthers (Sdp. 91.6°) günstigen Siedepunktslage (164.6°).

Weiterhin stellten wir durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol fest, daß der Komplex monomer vorlag, also nicht etwa eine an sich denkbare lineare „Koordinations-Polymerisation“ im Sinne des folgenden Formelbildes eingetreten war:



Hiergegen sprachen übrigens von vornherein der leichtbeweglich-flüssige Zustand des Komplexes sowie die Lage seines Siedepunktes.

Nun bleibt noch zu zeigen, daß der Äthersauerstoff tatsächlich dem Aluminiumatom koordiniert ist. Obwohl ein deutlicher Hinweis hierfür schon in der Bildungsweise nach Weg b) zu sehen ist, hielten wir einen direkten Beweis dieses Sachverhaltes an der fertigen Verbindung für nicht überflüssig. Bekanntlich addieren alle Verbindungen R_3Al , R_2AlX sowie $RAIX_2$ (R = organi-äther Rest, X = Halogen) in exothermer Reaktion unter Entdimerisierung Diäthyl-äther; diese Bindung übersteht vielfach sogar eine Destillation. Wir brachten nun Diäthyläther in mehr als doppelmolarem Überschuß zu ge-

wogenen Mengen unserer Verbindung, wobei keinerlei Temperaturerhöhung wahrzunehmen war, und bliesen bei gewöhnlicher Temperatur reinsten Stickstoff durch diese Lösung. Nach etlichen Stunden war der Äther quantitativ entfernt, der Rückstand zeigte nach Ausweis vorgenommener Analysen die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsprodukt:

Äther-Abblasversuche mit $(H_5C_2)_2Al \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (I)

Nr.	Einwaage	Äther	Temp.	Dauer	gefund. Auswaage	zu erwarten bei Addition 1:1
1 ⁶⁾	4.02 g	5 ccm	22°	6 Stdn.	4.03 g	5.6 g
2 ⁶⁾	4.95 g	6 "	20°	5 "	4.94 g	6.9 g
3 ⁶⁾	3.67 g	4 "	20°	9 "	3.64 g	5.1 g
4 ⁷⁾	5.803 g	5 "	24°	4 "	5.802 g	8.113 g

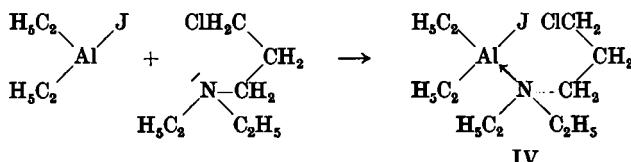
Analyse des Rückstandes vom Äther-Abblasversuch berechnet für

%	I	I + $(C_2H_5)_2O$	gefunden
C	64.50	64.60	64.47
H	12.45	12.78	12.43
Al	14.49	10.36	14.46

Die Ergebnisse der Äther-Abblasversuche zeigen, daß das Aluminiumatom in der Verbindung bereits koordiniert ist – mithin ist die Ringstruktur des inneren Ätherates und damit seine Konstitution als metallorganischer Innerkomplex evident.

Eigenschaften des Innerkomplexes: δ-Äthoxybutyl-diäthyl-aluminium ist farblos, flüssig, raucht stark und entzündet sich sogar zuweilen an der Luft, es ist im ganzen deutlich weniger reaktionsfähig als nichtringförmige Aluminiumorganyle und siedet bei 99.5°/5.5 Torr. Die Mindestausbeute bei der Darstellung kann zu etwa 60 % angegeben werden; sie läßt sich vor-aussichtlich noch erheblich steigern.

Zur Verbindung II (vergl. S. 254) gelangten wir am bequemsten über den entsprechenden offenen Vorkomplex IV, z.B. durch Addition von γ-Chlor-propyl-diäthylamin an Diäthylaluminiumjodid:

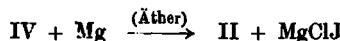


Dieser Vorkomplex entsteht als in Äther schwerlösliches, weiß-kristallines Produkt in exothermer Reaktion. Für die weitere Umsetzung erwies sich ein

⁶⁾ Der Komplex war auf Weg a) dargestellt.

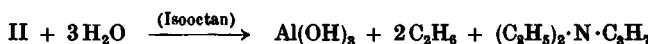
⁷⁾ Der Komplex war auf Weg b) dargestellt.

kleiner Überschuß an Diäthylaluminiumjodid, das als Lösungsvermittler wirkt, und wie wir fanden, selbst unter den Versuchsbedingungen gegen Magnesium indifferent ist, vorteilhaft. Man gibt zu dem unter seiner gesättigten Lösung in Äther befindlichen Vorkomplex Magnesiumspäne oder Gilman-Legierung und überläßt den Ansatz im stickstoffgefüllten Kolben einige Tage sich selbst. Während dieser Zeit verschwindet der kristalline Vorkomplex mit langsam wachsender Geschwindigkeit unter Bildung des ringförmigen, ätherlöslichen, metallorganischen Innerkomplexes γ -Diäthylaminopropyl-diäthyl-aluminium:

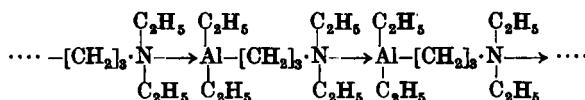


Das Herausarbeiten des Komplexes erfolgt in entsprechender Weise wie beim vorher beschriebenen sauerstoffhaltigen Innerkomplex. Der halogenfreie, stickstoffhaltige Innerkomplex ist farblos und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, was im Vergleich mit den offenen Aminkomplexen aluminiumorganischer Verbindungen, die in der Regel fest sind – auch unser Vorkomplex macht hier keine Ausnahme –, beachtlich erscheint. Ferner verdient die gute Löslichkeit der ringförmigen Verbindung in Äther und Isooctan – im Gegensatz zur Schwerlöslichkeit des offenen Vorkomplexes – hervorgehoben zu werden. Das γ -Diäthylaminopropyl-diäthyl-aluminium kristallisiert erst nach lokaler Unterkühlung im Aceton/Kohlendioxyd-Bad im Eis/Kochsalzgemisch in glasklaren, zentimeterlangen, prismatischen Säulen (Abbild. 6) und schmilzt (vorläufige Angabe!) bei -2° . Unter 2 Torr geht die Verbindung bei 97° über und zersetzt sich bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit sofort unter eigentümlicher Bräunlichfärbung.

Konstitutionsargumente: Um in die Konstitution der Verbindung Einblick zu nehmen, gingen wir nach Durchführung der quantitativen Elementaranalyse in analoger Weise vor wie beim sauerstoffhaltigen Innerkomplex: Die Spalthydrolyse der mit Isooctan verdünnten Probe unter Stickstoff führte zur Bildung des zu erwartenden Diäthyl-n-propylamins, das z.B. als Hydrobromid bequem isoliert und analysiert werden konnte:



Hieraus folgt, daß eine Aminspaltung bzw. Alkylwanderung während der Synthese nicht in nennenswertem Umfange vor sich gegangen war. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigte weiter, daß die Verbindung monomer vorlag und nicht als Produkt einer „Koordinations-Polymerisation“:



anzusehen ist. Nun bedarf es noch des Nachweises, daß in dieser monomeren Verbindung sowohl das Stickstoff- als das Aluminiumatom koordiniert sind. Dieser Sachverhalt wurde mittels zweiseitiger Abblasversuche sichergestellt:

Während das freie γ -Chlorpropyl-diäthylamin bei Raumtemperatur in stark exothermer Reaktion Methyljodid sogleich zum quartären Ammoniumsalz addiert, das sich binnen Sekunden kristallin abscheidet, verhält sich der Komplex (vergl. die Tafel) unter gleichen Umständen indifferent gegen Methyljodid – dies zeigt die bereits vollzogene Koordination des Stickstoffatoms an. Aber auch Diäthyläther wird von der Verbindung nicht aufgenommen – mit hin ist auch das Aluminiumatom als koordiniert anzusehen, und es bleibt nichts weiter übrig, als das γ -Diäthylaminopropyl-diäthyl-aluminium als ringförmig konstituiert, eben als metallorganischen Innerkomplex, aufzufassen.

Methyljodid- und Äther-Abblasversuche mit $(H_5C_2)_2Al \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ (II)

Nr.	Einwaage	zugesetzt CH_3J	Temp.				
1	3.64 g	5 ccm	21°				
2	3.72 g	3 „	20°	2 „	3.76 g	6.36 g	
3	4.23 g	4 „	20°	4 „	4.28 g	7.23 g	
		Äther					
4	3.72 g	5 ccm	20°	4 Stdn.	3.75 g	5.10 g	
5	3.36 g	8 „	22°	3 „	3.33 g	4.61 g	
6	4.178 g	5 „	19°	2 „	4.172 g	5.733 g	

Es liegt hier eines der nicht häufigen Beispiele für eine unzersetzt destillierbare Verbindung mit vierfach koordiniertem Stickstoff vor, und es wird interessant sein, die Eigenschaften dieses Innerkomplexes mit denen des strukturanalogen reinen Kohlenwasserstoffs 1.1.2.2-Tetraäthyl-cyclopantan zu vergleichen; die Valenzelektronensumme der beiden im Koordinationsring benachbarten Atome Al und N ist gleich der von zwei C-Atomen. Wir überzeugten uns schließlich noch durch Analysen, daß Proben, mit denen hintereinander Abblasversuche mit Methyljodid und Diäthyläther vorgenommen worden waren, keine Änderung ihrer Zusammensetzung erfahren hatten.

Durch die mitgeteilten Ergebnisse erachten wir die Existenz metallorganischer Innerkomplexe des Aluminiums als hinlänglich bewiesen und sind im Begriffe, das hier eröffnete Gebiet nach allen Richtungen hin zu studieren, insbesondere im Hinblick auf Variation des Metalles, der Art des Liganden und der Ringgröße. Auch verspricht die physikalische Untersuchung von Vertretern der aufgefundenen Verbindungsklasse wissenswerte Ergebnisse, nicht zuletzt hinsichtlich der Natur der Bindung Al-N im metallorganischen Innerkomplex.

Für die gewissenhafte und umsichtige Ausführung von Analysen sprechen wir dem Leiter unseres mikroanalytischen Laboratoriums, Hrn. H. Bieling, für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit dem Zentralamt für Forschung und Technik der DDR unseren besten Dank aus.

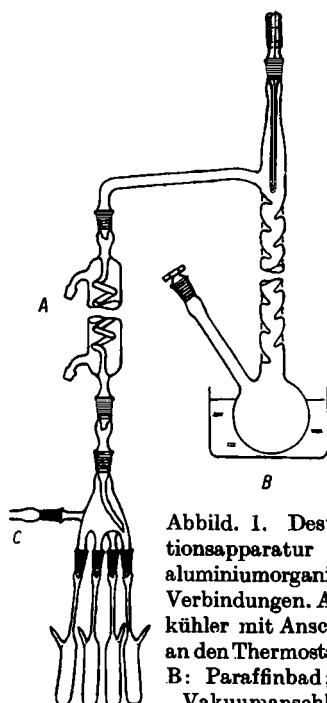
Beschreibung der Versuche

δ -Äthoxybutyl-diäthyl-aluminium (I)

1. Darstellung. Weg a) Umsetzung von Diäthyl-aluminium-monojodid mit δ -Äthoxy-butylmagnesiumchlorid: Diäthyl-aluminium-monojodid stellten wir

nach Grignard⁸⁾ aus Aluminiumpulver und Äthyljodid her⁹⁾). Das 1-Chlor-4-äthoxybutan (δ -Chlorbutyl-äthyl-äther) wurde aus 1,4-Butandiol nach einer Methode, die A. Noyes¹⁰⁾ zur Darstellung der um eine CH_2 -Gruppe ärmeren Verbindung angegeben hat, gewonnen; durch Anwendung eines kräftigen Rührwerks, Zugabe des Natriums in kleinen Stücken statt in Drahtform sowie durch Zugabe überschüss. Butandiols ließ sich die Darstellung noch etwas verbessern.

In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührwerk versehenen Dreihals-Schliffkolben (1 l) wurde eine Grignard-Lösung aus 136.5 g 1-Chlor-4-äthoxybutan, 500 ccm Äther und 50 g Magnesium-Spänen unter Stickstoff¹¹⁾ in der üblichen Weise bereitet¹²⁾. Hierzu setzten wir unter Kühlung des Kolbens mit Wasser langsam 122 g Diäthyl-aluminium-monojodid (die Grignard-Lösung blieb damit in gerinem Überschuß). An der Eintropfstelle trat unter Aufsieden des Äthers vorübergehend eine feste, weiße Substanz auf, die sofort wieder in Lösung ging. Nach beendetem Zugeben von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlJ}$ wurde der Rückflußkühler im strömenden Stickstoff gegen eine Widmer-Kolonne mit Liebig-Kühler ausgetauscht. Nun setzten wir zur Reaktionslösung 300 ccm reinstes Isooctan, wonach sich die Flüssigkeit trübe und in zwei flüssige Phasen schied (obere, leichtbewegliche: Isooctan und aluminiumorganischer Innerkomplex; untere, dickflüssige: überschüssige Grignard-Lösung und in Äther gelöste Magnesiumsalze). Unter kräftigem Rühren wurde der Äther über die Kolonne abdestilliert¹³⁾. Dabei nahm die untere Phase mehr und mehr teigige Beschaffenheit an und verfestigte sich schließlich, so daß die Isooctanphase nach dem Erkalten vom festen Bodensatz (unter Stickstoff!) dekantiert werden konnte. Zur Ausbeutesteigerung kann der weiße, salzartige Bodensatz erneut mit Isooctan ausgezogen werden. Die Isooctanlösung wurde sodann einer Kolonnendestillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen, wobei anfänglich noch wenig Äther und anschließend die Hauptmenge des Isooctans bei 99.5° (Ölbadtemp. bis 140°) überging. Die im Kolben verbliebene, ölige Flüssigkeit wurde nun unter sorgfältigem Luftaus schluss von wenig weißem Bodensatz in eine Spezial-Destillationsapparatur (Abbild. 1) dekantiert. Die Apparatur war vorher unter Abpumpen ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gefüllt worden. Aus Sicherheitsgründen speisten wir den Kühler nicht mit Wasser, sondern mit Paraffinöl, das durch die Umlaufpumpe eines Höppler-Thermostaten in Bewegung gesetzt wurde. Zur Vermeidung von Undichtigkeiten waren



Abbild. 1. Destillationsapparatur für aluminiumorganische Verbindungen. A: Ölkuhler mit Anschluß an den Thermostaten; B: Paraffinbad; C: Vakuumanschluß

⁸⁾ V. Grignard u. R. L. Jenkins, Bull. Soc. chim. France [4] 87, 1376 [1925].

⁹⁾ Das nebenher entstehende Monoäthyl-aluminium-dijodid benutzten wir zur Synthese eines nichtkomplexen Fünfringes mit Aluminium als Ringglied, worüber später berichtet wird.

¹⁰⁾ Amer. chem. J. 19, 767 [1897]; zur Darstellung analoger Bromäther vergl. auch G. Kon, R. Linstead u. C. Simons, J. chem. Soc. [London] 1937, 814.

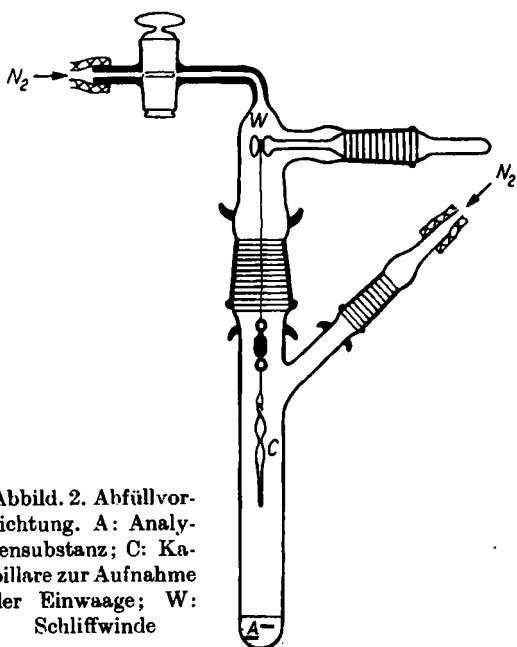
¹¹⁾ Wir benutzten Lampenstickstoff, der noch ein Reinigungsaggregat nach Fricke-Meyer-Ronge passierte.

¹²⁾ Beim Abkühlen kristallisierte ein Teil der Magnesiumverbindung in glasklaren, großen, stark lichtbrechenden, anscheinend hexagonalen Tafeln aus.

¹³⁾ Wurde die Kolonne weggelassen, so enthielt das Destillat stets etwas aluminium-organische Substanz.

alle beheizten Teile der Apparatur miteinander verblassen; Einfüllstutzen und Thermometeransatzrohr wählten wir ungewöhnlich lang, um dem Erweichen des Schliffdichtungsfettes (Apiezon) vorzubeugen. Zur Erleichterung des Vorlagewechsels diente das in zwei Schlitften drehbare Durchlaufrohr zwischen Kühler und Vorlage – wir vermieden so das Drehen des gesamten Vorlagensatzes während der Destillation; statt einer Siedekapillare benutzten wir Siedesteine, deren Poren nach dem Evakuieren mit Stickstoff gefüllt worden waren. Die Kolonne sowie ein Teil des Überganges wurden mit Asbest isoliert. Die mit Destilliergut beschickte Apparatur evakuierten wir vorsichtig, wobei der Kolbeninhalt unter Aufschäumen die letzten Reste Isooctan abgab. Bei 150° Ölbadtemperatur begann die Destillation; nach Übergehen weniger Tropfen Vorlauf stellte sich unter 5.5 Torr die praktisch bis zum Schluß konstant bleibende Siedetemperatur von 99.5° ein, nur wenige ccm einer dickflüssigen Substanz blieben zurück. Bei obigem Ansatz erhielt man 63 g Destillat, entspr. rund 60% d.Th., bez. auf eingesetztes $(C_2H_5)_2AlJ$. Das halogenfreie, wasserklare Destillat zerstzte sich an Luft unter starker Rauchentwicklung, gelegentlich unter Feuererscheinung, auch mit Wasser trat heftige, aber nicht explosionsartige Reaktion ein. Selbst nach Abkühlen auf -80° erstarrte das Destillat nicht, es wurde nur sehr zähflüssig¹⁴⁾. Zur weiteren Reinigung unterwarf man die Hauptfraktion einer zweiten Vakuumdestillation; von deren Mittelfraktion entnahmen wir Proben zur Analyse und für Versuche zur Konstitutionsermittlung (s. w. u.).

Abbildung 2. Abfüllvorrichtung. A: Analy-sensubstanz; C: Kapillare zur Aufnahme der Einwaage; W: Schliffwinde



aluminium-monoiodid wurden unter Stickstoff in einen mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Zweihalskolben eingebracht. Bei sehr langsamem Zutropfen von insgesamt 40 g (Überschuß!) 1-Chlor-4-äthoxy-butan reagierten beide Komponenten unter starker Erwärmung miteinander, so daß gekühlt werden mußte. Die Umsetzung wurde unter zeitweiliger Umschütteln zu Ende geführt, wonach eine homogene, etwas ölige Flüssigkeit vorlag¹⁵⁾. Wir ließen nun 87 g des flüssigen Vorkomplexes langsam zu 12 g unter 300 ccm Äther befindlichen Magnesiumspänen zutropfen. Ohne daß aktiviert zu werden brauchte, begann sogleich eine lebhafte Grignard-Reaktion, nach deren Ablauf das Reaktionsprodukt, wie beschrieben, mit Isooctan extrahiert und durch mehrfache Vakuumdestillation gereinigt wurde; es erwies sich in allen Stücken eigenschaftsgleich mit dem auf Weg a) erhaltenen.

¹⁴⁾ Dies entspricht dem Verhalten bereits bekannter, nichtringförmiger Aluminium-alkyl-Ätherate, die im Gegensatz zu den ätherfreien Verbindungen extrem tief erstarrten.

¹⁵⁾ Eine Reindarstellung dieses Vorkomplexes durch Vakuumdestillation ist uns wegen dabei auftretender Zersetzungerscheinungen noch nicht gelungen; jedenfalls zeigte der Siedeverlauf, daß die Komponenten nicht unverbunden nebeneinander vorgelegen hatten, was übrigens schon an der erheblichen Wärmeabgabe bei ihrer Vereinigung zu erkennen war.

2. Durchführung der Analysen. Aluminiumbestimmung: Eine Kapillare, in ihrer Mitte dünnwandig aufgeblasen und mit einem Häkchen versehen, wurde genau gewogen, mit Stickstoff gefüllt und in die aus Abbild. 2 ersichtliche Abfüllapparatur im strömenden Stickstoff eingehängt. Vorher war die Apparatur mit der zu analysierenden Substanz beschickt worden. Durch Drehen des Schieffes wurde die an einem Perlonaufnadel mit Beschwerungskörper aufgewundene Kapillare soweit gesenkt, bis ihre Spitze in die Flüssigkeit eintauchte. Durch sehr vorsichtiges Evakuieren saugte man etwas Stickstoff aus der Kapillare; beim erneuten Zuleiten von Stickstoff füllte sich die Kapillare mit der hinreichenden Menge Substanz. Gegen Ende des Abfüllvorganges wurde die Kapillaren spitze über die Flüssigkeitsoberfläche gehoben, so daß etwas Stickstoff in die Spitze eindrang und die Substanz beiderseits an Stickstoff grenzte. Die Kapillare wurde wieder gewogen und unter Benzol mit einer spitzen Glasgabel zerdrückt. Die in Benzol gelöste aluminiumorganische Verbindung zersetzen wir mit Alkohol und Wasser, lösten das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd in Salzsäure und verjagten das Benzol. Nach Abfiltrieren der Glassplitter wurde das Aluminium als Hydroxyd gefällt und im Platintiegel zu Al_2O_3 verglüht. Ergebnisse:

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{OAl}$ (186.3) Ber. Al 14.49 Gef. Darst. Weg a) Al 14.50, 14.51

Darst. Weg b) Al 14.44, 14.57

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff: Die quantitative Verbrennung der flüssigen, hochempfindlichen Substanz erforderte besondere Vorkehrungen. Trotz der heftigen Reaktion der aluminiumorganischen Verbindung mit unverdünntem Sauerstoff verbrannten wir sie in diesem Gase, um Crackungen mit Abscheidung schwerverbrennlichen Kohlenstoffs zu vermeiden. Zur Verbrennung im Zentigramm-Maßstabe bedienten wir uns folgender Einrichtungen: In der Abfüllapparatur (Abbild. 2) wurde eine kleine Quarzkapillare (Abbild. 3) derart beschickt, daß die in Raumteil A befindliche Einwaage beiderseits (Raum B und Kapillaren spitze) von Stickstoff umgeben war. Die An-



Abbild. 3. Einwäge-Kapillare für die Elementaranalyse. A: Substanzbehälter; B: Stickstoff-Behälter



Abbild. 4. Verbrennungsrohr für C-H-Bestimmung aluminiumorganischer Verbindungen. A: Quarzkörper, der die Rückdiffusion von Wasser und Kohlendioxyd verhindern soll. B: Schutzrohr mit Kapillare; C: Die übliche C-H-Rohrfüllung

B: Schutzrohr mit Kapillare; C: Die übliche C-H-Rohrfüllung

ordnung zur Verbrennung gibt Abbild. 4 wieder; die Kapillare mit Einwaage (Spitze zeigt in Richtung des Gasstromes) befindet sich in einem Schutzrohr aus Quarz. Zur Einschränkung rückwärtiger Diffusion des entstehenden Wassers und Kohlendioxys brachten wir noch einen allseitig geschlossenen Quarzhohlkörper an die in Abbild. 4 bezeichnete Stelle. Bei vorsichtigem Erwärmen dehnte sich der in Raum B der Kapillare befindliche Stickstoff langsam aus und trieb die Einwaage tropfenweise aus Raum A durch die Kapillaren spitze in den Verbrennungsraum. So verlief die Verbrennung sauber und vollständig; die Kapillare war innen völlig blank, und in der Verbrennungszone schied sich reinweißes Al_2O_3 ab. Ergebnisse:

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{OAl}$ (186.3) Ber. C 64.48 H 12.45 Gef. Darst. Weg a) C 64.47, 64.50 H 12.41, 12.45
Darst. Weg b) C 64.45, 64.35 H 12.47, 12.44

3. Molekulargewichtsbestimmung: Hierzu benutzten wir eine Apparatur nach Beckmann mit elektromagnetischem Rührer. Reinstes, thiophenfreies Benzol, zwei Wochen lang mit flüssiger Kalium/Natrium-Legierung getrocknet, diente als Lösungs-

mittel. Die Substanz wurde in eine bauchige Kapillare mit langer, etwas gebogener Spitze eingewogen, die Spitze durch ein Stück paraffinierten Vakumschlauch so in die Apparatur eingeführt, daß sich der Auslauf dicht oberhalb der Benzoloberfläche befand (alle Operationen unter Stickstoff). Durch Anwärmen des stickstoffgefüllten, bauchigen Kapillarenraumes hinter der Einwaage drückten wir die Substanz in das Benzol und wogen die Kapillare zurück. Ergebnisse:

Einwaage		Δt	Mol.-Gew.	
Benzol	Substanz		ber.	gef.
31.486 g	0.8744 g	0.726°	186.25	194
31.367 g	0.7970 g	0.660°	186.25	196

4. Die Spalthydrolyse: In einen 100-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler geben wir 10 g des metallorganischen Komplexes sowie 40 g reines Mesitylen (Sdp. 164.6°) und ließen zu dieser verdünnten Lösung sehr langsam Wasser eintropfen. Durch Kühlen des Kolbens mit Eisswasser konnte die Reaktion noch weiter gemäßigt werden. Wir setzten noch etwas Kalilauge zu, um zu verhindern, daß unveränderte Substanz von entstehendem Aluminiumhydroxyd eingeschlossen würde. Nach öfterem kräftigem Umschütteln erhielten wir schließlich zwei wasserklare, leicht trennbare, flüssige Phasen. Die obere Mesitylenphase wurde abgetrennt, mit entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert. Dabei gingen 4.6 g einer farblosen Fraktion bei 90–91° über; dies entspricht einer Ausbeute an zu erwartendem Äthyl-n-butyläther (Sdp. 91.6°) von 83%. Das Destillat war indifferent gegen Natrium (also kein Alkohol) und erwies sich auf Grund seines Siedepunktes und der Analyse als Äthyl-n-butyläther. Analysenergebnisse:



Gef. Darst. Weg a) C 70.60 H 13.80

Darst. Weg b) C 70.63 H 13.76

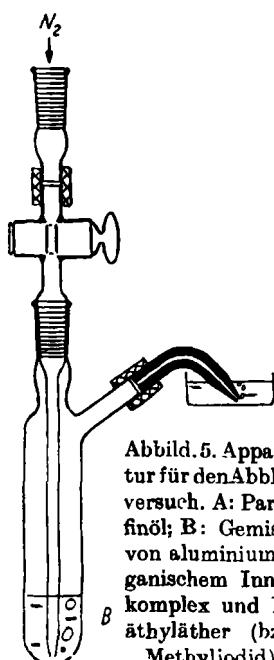


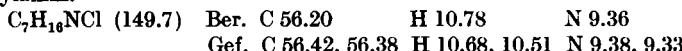
Abbildung 5. Apparatur für den Abblasversuch. A: Paraffinöl; B: Gemisch von aluminiumorganischem Innerkomplex und Diäthyläther (bzw. Methyljodid)

geleitet; das Ableitungsrohr endete in eine Kapillare, deren Austrittsöffnung ca. 1 cm tiefer unter reinem Paraffinöl lag – hier konnten wir übrigens den vom Stickstoff mitgeführten Äther deutlich am Geruch wahrnehmen. Dem Augenschein nach war bereits nach 2 Stdn. keine merkliche Volumenabnahme mehr zu beobachten, doch setzten wir den Versuch noch einige Stunden fort, um die letzten Reste Äther herauszublasen. Die Substanz blieb dabei wasserklar, nach ihrer Rückwägung wurde sie analysiert. Ergebnisse siehe S. 256.

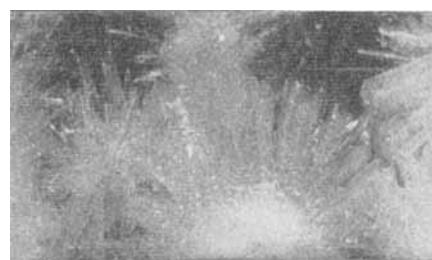
γ -Diäthylaminopropyl-diäthyl-aluminium (II)

1. Darstellung: Zunächst wurde aus Diäthyl-aluminium-monoiodid⁸⁾ und γ -Chlorpropyl-diäthylamin der feste Vorkomplex hergestellt. Das γ -Chlorpropyl-diäthyl-

amin gewannen wir nach der Vorschrift von A. Marxer¹⁶⁾ aus 1-Chlor-3-brom-propan und Diäthylamin.

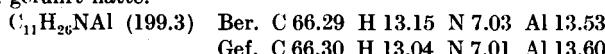


In einem Zweihals-Schliffkolben (1 l) mit Rückflußkühler und Tropftrichter ließ man zu 48 g Diäthylaluminiumjodid unter Stickstoff langsam etwa $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge von 33.8 g γ -Chlorpropyl-diäthylamin zutropfen¹⁷⁾. Beide Verbindungen reagierten unter so starker Erwärmung miteinander, daß gekühlt werden mußte. Die erhaltene klare, viscose Flüssigkeit begann nach dem Abkühlen langsam zu ersticken, sie war so gut wie unlöslich in Isooctan oder Äther. Man ließ nun die noch warme Schmelze des Vorkomplexes zu 10 g Spänen aus Gilman-Legierung (Mg + 9.71% Cu) unter 300 ccm Äther zutropfen. Sobald die Flüssigkeit mit Äther in Berührung kam, erstarrte sie zu einer weißen Masse, die auch bei mehrstündigem Erwärmen nicht sichtbar mit der Gilman-Legierung reagierte. Nach einigen Tagen Stehenlassens bei Raumtemperatur war zu beobachten, daß die Menge des Bodenkörpers abgenommen hatte; nach 10 Tagen war der weiße krist. Bodensatz aufgezehrt. Das Reaktionsgemisch wurde in der weiter oben angegebenen Weise mit Isooctan extrahiert und nach Abtrennung ausgeschiedener Magnesiumsalze und destillativer Entfernung von Äther und Isooctan durch wiederholte Vakuumfraktionierung in der bereits beschriebenen Apparatur (S. 259) gereinigt. Wir erhielten aus obigem Ansatz schließlich ca. 30 ccm eines wasserklaren Destillates, das unter 2 Torr konstant bei 97° überging (Ölbadtemperatur 160°). Um den Innerkomplex zur Kristallisation zu bringen, wurden einige ccm davon in ein kleines Schlenk-Gefäß gebracht und dessen Boden durch Eintauchen in ein Aceton/Kohlendioxyd-Bad solange gekühlt, bis die Kristallisation einsetzte. Beim anschließenden Vertauschen des Tiefkühlbades gegen eine Eis/Kochsalzmischung kristallisiert der Innerkomplex in kurzer Zeit in Gestalt prächtiger, zentimeterlanger, glasklarer Stäbe (Abbild. 6).



Abbild. 6. Aufkristallisieren des γ -Diäthylaminopropyl-diäthyl-aluminium (2fach; unter Stickstoff; -3°)

2. Analysen: Die Analysen wurden in gleicher Arbeitstechnik durchgeführt wie beim sauerstoffhaltigen Innerkomplex. Die Stickstoffbestimmung wurde nach vorsichtiger Zersetzung der Einwaage (wie zur Aluminiumbestimmung) nach der Kjeldahl-Methode vorgenommen, weil die Proben in stickstoffgefüllten Kapillaren eingewogen werden müssen, was bei Anwendung der Dumas-Methode zu umständlichen Berechnungen und Ungenauigkeiten geführt hätte.



3. Molekulargewichtsbestimmungen: Ausführung s. S. 26!. Ergebnisse:

Einwaage		Δt	Mol.-Gew.	
Benzol	Substanz		ber.	gef.
32.311 g	1.1747 g	0.904°	199.3	205
31.450 g	1.2286 g	0.995°	199.3	199.5

4. Spalthydrolyse: Die Spalthydrolyse wurde in der auf S. 262 beschriebenen Weise durchgeführt, statt Mesitylen benutzten wir Isooctan als Lösungsmittel. Die Iso-

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta **24**, 209 E [1941].

¹⁷⁾ Der geringe Überschuß an Diäthylaluminiumjodid wirkte als Lösungsvermittler.

octanphase, hydrolytisch abgespaltenes Diäthyl-n-propylamin enthaltend, wurde abgetrennt, erst mit entwässertem Magnesiumsulfat, dann mit Natriummetall getrocknet. Nach Entfernen des Trocknungsmittels leitete man trockenen Bromwasserstoff (aus Tetralin und Brom entwickelt) zu, worauf das Diäthyl-n-propyl-ammoniumbromid als blendend weißes Salz ausfiel. Beim Zuleiten eines größeren Überschusses von Bromwasserstoff beobachteten wir ein Verklumpen des anfänglich ausgesprochen „trocken“ ausfallenden Salzes, dessen Ursache wir noch feststellen müssen. Wir haben 60–70% an reinem Salz isoliert und fanden nach dem Trocknen folgende Analysenwerte:

$C_7H_{17}N \cdot HBr$ (196.1)	Ber. C 42.87	H 9.25	N 7.14	Br 40.74
	Gef. C 42.82, 42.80	H 9.26, 9.23	N 7.14, 7.15	Br 40.67, 40.74

5. Abblasversuche mit Methyljodid und Diäthyläther: Die Abblasversuche wurden in dem in Abbild. 5 dargestellten Gefäß durchgeführt. Auf die Einwaage des γ -Diäthylaminopropyl-diäthyl-aluminiums (II) wurde Methyljodid, das mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und über Blattsilber aufbewahrt war, kondensiert. Die geringsten Spuren Feuchtigkeit zeigten sich sofort durch eine geringe, weiße Trübung an, die sich jedoch während der Abblasversuche nicht vermehrte und nicht ins Gewicht fiel. Nach dem Abblasen des Methyljodids und Gewichtskontrolle wurde Diäthyläther (getrocknet und aufbewahrt über K/Na-Legierung) einkondensiert (alles unter Stickstoff) und auch dieser durch Hindurchblasen von Stickstoff quantitativ wieder entfernt. Nach durchgeführten Abblasversuchen wurde Verb. II zurückgewogen (siehe die Tafel S. 258). Schließlich zeigte die quantitative Analyse des Abblasrückstandes, daß Verb. II weder Methyljodid noch Diäthyläther addiert hatte:

Analyse einer Probe von II

nach daran vorgenommenem Methyljodid- und Äther-Abblasversuch

$C_{11}H_{26}NAL$	(199.3)	Ber. C 66.29	H 13.15	N 7.03	Al 13.53
		Gef. C 66.22, 66.22	H 13.14, 13.09	N 7.02, 7.02	Al 13.59, 13.59
$C_{11}H_{26}NAL + CH_3J$	(341.2)	Ber. C 42.23	H 8.57	N 4.11	Al 7.90
$C_{11}H_{26}NAL + (C_2H_5)_2O$	(273.4)	Ber. C 65.89	H 13.27	N 5.12	Al 9.86

39. Hans-Jürgen Nitzschke und Heinz Budka¹⁾: Über Ringschlußreaktionen bei Stickstoffheterocyclen, II. Mitteil.: Cyclisierung von *N*-Cyan-*N*-[ω -cyan-*n*-hexyl]-anilin nach dem Ziegler-Ringschlußverfahren²⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 8. Dezember 1954)

N-[ω -Cyan-*n*-hexyl]-*N*-cyan-anilin (III) wurde mit Hilfe des Ringschlußverfahrens nach Ziegler in 1-Phenyl-2-imino-1-aza-cyclooctan (IV) übergeführt.

In der I. Mitteil.²⁾ war gezeigt worden, daß sich *N*-[ω -Cyan-*n*-amyl]-*N*-cyan-anilin, wenn man es unter Anwendung des Verdünnungsprinzips dem Ringschlußverfahren von K. Ziegler³⁾ unterwirft, ebenso cyclisieren läßt wie Dinitrile mit nur an C-Atomen gebundenen Cyangruppen; es entsteht ein

¹⁾ Auszug aus der Diplomarb. H. Budka, Technische Universität Berlin-Charlottenburg, 1953.

²⁾ I. Mitteil.: H.-J. Nitzschke u. G. Faerber, Chem. Ber. 87, 1635 [1954].

³⁾ K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 [1953]; weitere Literatur s. I. Mitteil.²⁾.