

Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd wurde mit wäßrig-methanol. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zu *p*-Tolyl-quecksilberchlorid umgesetzt.

140.3; 149 bzw. 145.4 mg Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd ergaben 448.2 mg = 98.16%; 480.3 mg = 99.05% bzw. 460 mg = 97.25% d. Th. an *p*-Tolyl-quecksilberchlorid.

Beim Vorliegen von Di-*p*-tolylborsäure müßten bei gleichen Einwaagen die theoret. Auswaagen an *p*-Tolyl-quecksilberchlorid betragen: 429.9; 456.6 bzw. 452.9 mg.

Bei Einwaagen von 0.1414 und 0.149 g Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd wurden nach dem Umsetzen mit Quecksilber(II)-chlorid und nach dem Titrieren mit 1*N* KOH (Bromkresolpurpur)

gef. 51.78 mg und 53.71 mg Salzsäure, ber. 51.29 mg und 54.04 mg Salzsäure.

Nach Zusatz von Sorbit „zur Borsäure-Bestimmung“ (Fa. E. Merck, Darmstadt) wurden bei der Titration mit 1*N* KOH

gef. 24.43 mg und 25.53 mg Salzsäure, entspr. 41.43 mg und 43.29 mg Borsäure,

ber. 25.64 mg und 27.00 mg Salzsäure, entspr. 43.49 mg und 45.83 mg Borsäure.

(CH₃·C₆H₄)₄OB₂ (402.2) Ber. CH₃·C₆H₄ 90.62 B 5.38

Gef. CH₃·C₆H₄ 91.49, 90.06 B 5.13, 5.08

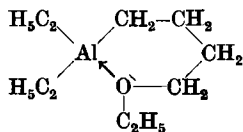
253. Gerhard Bähr und Gerhardt Ernst Müller: Metallorganische Innerkomplexe; II. Mitteil.¹⁾: γ -Äthylmercaptopropyl-diäthyl-aluminium

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

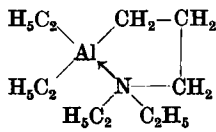
(Eingegangen am 30. Juli 1955)

Als weiterer Vertreter metallorganischer Innerkomplexe wurde das γ -Äthylmercaptopropyl-diäthyl-aluminium auf zwei Wegen synthetisiert und seine Konstitution ermittelt. Kurze quantitative Angaben über den Komplex Trimethylaluminium-dimethylsulfid.

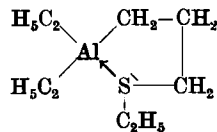
Den unlängst beschriebenen aluminiumorganischen Innerkomplexen I und II¹⁾ stellen wir in vorliegender Untersuchung einen Vertreter III mit Thioäther-Schwefel im Koordinationsring an die Seite:



I



II



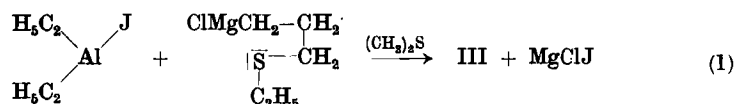
III

Synthese: Die Darstellung von III erfolgte, ausgehend von Diäthylaluminiumjodid und γ -Äthylmercapto-propylchlorid, auf zwei Wegen, von denen indessen der zweite aus weiter unten erörterten Ursachen kein absolut formelreines Produkt lieferte. Weg a) führte zum Innerkomplex III durch Umsetzung von Diäthylaluminiumjodid mit γ -Äthylmercapto-propylmagnesiumchlorid in Stickstoffatmosphäre. Es zeigte sich nun, daß die koordinative Bindung Al→S der Einwirkung des anfänglich als Reaktionsmedium verwendeten Diäthyläthers offenbar nicht völlig standhält²⁾, so daß wir die

¹⁾ I. Mitteil.: G. Bähr u. G. E. Müller, Chem. Ber. 88, 251 [1955].

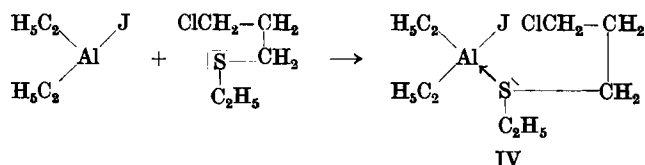
²⁾ Vergl. hierzu die Bemerkungen von G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] 1951 2003.

Umsetzung in Dimethylsulfid, worin sich reines γ -Äthylmercapto-propylchlorid recht gut grignardieren ließ, durchführten:



Wurde Umsetzung (1) in Diäthyläther vorgenommen, so resultierte ein Produkt, das offenbar kleine Mengen nur äußerst schwierig abtrennbaren Äthers enthielt, worauf Minderwerte im Aluminiumgehalt hindeuten.

Weg b) führte durch Vereinigen von Diäthylaluminiumjodid mit γ -Äthylmercapto-propylchlorid in exothermer Reaktion zunächst unter Knüpfung der koordinativen Bindung zum flüssigen Vorkomplex IV:

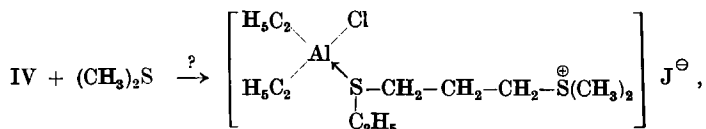


Während sich nun die zu III führende Eliminierung des Halogens aus IV mittels Magnesium nach Art einer Grignard-Reaktion in Diäthyläther weitgehend vollziehen läßt:



gelingt dies in Dimethylsulfid beachtlicherweise nicht.

Wir vermuten, daß hier vor dem Angriff des Metalls auf das Halogen von IV ein Sulfoniumsalz entsteht:

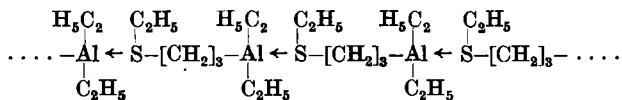


dessen Halogen(ion) dann mit Magnesium keine Grignard-Reaktion mehr einzugehen vermag. In Diäthyläther hingegen, dessen Tendenz zur Oxoniumsalzbildung viel geringer als die des Dimethylsulfides zur Sulfoniumsalzbildung ist, kann die Umsetzung (2) – im Einklang mit den Beobachtungen – ohne weiteres (wenn auch nicht quantitativ) vor sich gehen. Bei der glatt verlaufenden Synthese von III nach Weg a) in Dimethylsulfid kommt γ -Äthylmercapto-propylchlorid zur Umsetzung, dessen Chloratom für eine rasche Sulfoniumsalzbildung zu fest sitzt – hier entsteht ganz normal die Grignard-Verbindung, die rascher zu III als zu einem Sulfoniumsalz weiterreagiert.

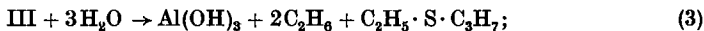
Das auf beiden Wegen erhaltene III ist eine farblose, sehr luftempfindliche, völlig halogenfreie und mit Isooctan in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit vom Sdp.₈ 92°. Sie erstarrt nicht bis –80°.

Konstitutionsargumente (vergl. hierzu¹⁾): Nach quantitativer Vollanalyse ermittelten wir zunächst das Molekulargewicht von III kryoskopisch in Benzol;

es entsprach dem einfachen Formelgewicht, so daß Produkte einer möglichen Koordinationspolymerisation allenfalls in den Destillationsrückständen, deren Dickflüssigkeit auffällt, vorhanden sein konnten:



Die Spalthydrolyse von mit Mesitylen verdünnten III-Proben mit Wasser verlief nach

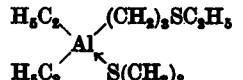


wir isolierten aus der Mesitylenphase gegen 80 % der nach (3) zu erwartenden Menge einer farblosen Flüssigkeit, die an ihrer Indifferenz gegen Natrium, ihrer quantitativen Zusammensetzung und dem Siedepunkt von 116–117° als Äthyl-*n*-propyl-sulfid³⁾ erkannt wurde; dieser Befund stellt das Vorhandensein der Gruppierung $-\text{[CH}_2\text{]}_6\text{SC}_2\text{H}_5$ in III sicher. Die Blockierung der Oktettlücke am Aluminiumatom in III durch den Thioäther-Schwefel und damit die Ringstruktur dieser Verbindung zeigten schließlich die Ergebnisse von Abblasversuchen mit Dimethylsulfid. Hierzu wurden gewogene Mengen von III mit überschüssigem Dimethylsulfid versetzt (keinerlei Wärmetönung!) und reiner Stickstoff durch die Lösung geblasen. Nach erreichter Gewichtskonstanz erhielten wir die Einwaage an III zurück, deren quantitative Analyse ihre unveränderte Zusammensetzung ergab:

Dimethylsulfid-Abblasversuche mit III

Einwaage III	Zusatz von (CH ₃) ₂ S	Abblas- dauer	Temp.	gefundene Auswaage	zu erwartende Auswaage bei 1:1-Addition
3.45 g	5 cem	3 Stdn.	20°	3.45 g	4.59 g
2.42 g	10 cem	3 „	20°	2.43 g	3.22 g
4.03 g ⁴⁾	5 cem	4 „	19°	4.05 g	5.96 g
5.93 g ⁵⁾	5 cem	4 „	18°	5.96 g	8.77 g

Analytische Untersuchung des Abblasrückstandes

%	berechnete Werte für		III	gefunden	
					
C	52.76	57.41	57.26	57.23	
H	10.87	11.24	11.23	11.18	
S	25.60	17.03	17.07	16.97	
Al	10.77	14.32	14.23	14.15	

³⁾ H. Hepworth, J. chem. Soc. [London] 1921, 1254, gibt den Sdp. zu 116–117° an.

⁴) Gewonnen durch Umsetzung des Vorkomplexes IV mit Magnesium in Diäthyläther.

⁵⁾ Gewonnen durch Umsetzung von $(C_2H_5)_2AlI$ mit $C_2H_5S \cdot [CH_2]_3MgCl$ in Diäthyläther (enthielt daher kleine Mengen Diäthyläther).

Somit hat III auch unter den mildesten Bedingungen kein Dimethylsulfid koordiniert, sehr im Gegensatz zu Trimethylaluminium, das wir zum Vergleich mit überschüssigem Dimethylsulfid versetzten, wobei deutliche Erwärmung auftrat. Nach dem Durchblasen mit reinstem Stickstoff blieb, als Gewichtskonstanz erreicht war, der Komplex Trimethylaluminium-dimethylsulfid $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \leftarrow \text{S}(\text{CH}_3)_2$ als wasserklare Flüssigkeit zurück:

Dimethylsulfid-Abblasversuch mit Aluminiumtrimethyl

Einwaage $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	Zusatz von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$	Abblas- dauer	Temp.	Auswaage	zu erwartende Auswaage bei 1:1-Addition
4.09 g	11 g	4 Stdn.	17°	7.50 g	7.60 g

Die geringe Differenz zum theoretisch geforderten Wert ist auf geringfügige Verflüchtigung des Komplexes im Stickstoffstrom zurückzuführen. Die Analyse des Abblasrückstandes, zugleich die erste Totalanalyse des $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \leftarrow \text{S}(\text{CH}_3)_2$, erwies genau dessen stöchiometrische Zusammensetzung:

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{SAl}$ (134.2) Ber. C 44.44 H 11.27 S 23.89 Al 20.10
Gef. C 44.78, 44.83 H 11.27, 11.25 S 23.94 Al 20.12

Zum weiteren Vergleich der Festigkeit der koordinativen Bindung nahmen wir noch Abblasversuche an III mit Diäthyläther vor. Die Ergebnisse zeigten, daß hierbei zu kleinem Betrage Äther zurückgehalten wurde, vermutlich unter Sprengung des Koordinationsringes, allerdings nur in geringem Umfange:

Diäthyläther-Abblasversuche mit III

Einwaage III	Zusatz von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Abblas- dauer	Temp.	Auswaage	zu erwartende Auswaage bei 1:1-Addition
5.51 g	5 ccm	4 Stdn.	17°	5.91 g	7.68 g
2.53 g	5 ccm	4 „	20.5°	2.72 g	3.53 g

Nach den Ergebnissen der quantitativen Analyse, Spalthydrolyse, Molekulargewichtsbestimmungen und Abblasversuche erscheint uns die für γ -Äthylmercaptopropyl-diäthyl-aluminium vorgeschlagene Konstitution III gesichert; Untersuchungen über metallorganische Innerkomplexe setzen wir nach den verschiedensten Richtungen hin fort.

Hrn. H. Bieling, dem Leiter unseres mikroanalytischen Laboratoriums, gebührt unser Dank für die sorgfältige Ausführung schwieriger Analysen.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung und Untersuchung der aluminiumorganischen Verbindungen bedienen wir uns der in I. c.¹⁾ ausführlich beschriebenen Arbeitstechnik⁶⁾.

1. γ -Äthylmercapto-propylchlorid: Darstellung nach A. Je. Kretow und Je. M. Toropowa⁷⁾ mit kleiner Abänderung, die zu reinem, konstant siedendem Produkt

⁶⁾ Schwefelbestimmungen in aluminiumorganischen Verbindungen erforderten einige Kunstgriffe, worüber wir an anderer Stelle berichten werden.

⁷⁾ Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 7 (69), 2009 [1937]; C. 1939 I, 2400.

führte: 30 g Natrium (haselnußgroße Stücke, kein Draht) werden in 1 l Äther vorgelegt und unter kräftigem Rühren langsam 65 g Äthylmercaptan⁸⁾ zugesetzt; dabei tritt geringe Erwärmung auf (Rückfluß!). Nach Stehenlassen über Nacht, Abfiltrieren des Natriummercaptides (Natriumreste durch Auslesen entfernen), löst man in möglichst wenig Äthanol, läßt die Mercaptidlösung unter kräftigem Rühren zur Mischung von 160 g 1-Chlor-3-brom-propan mit 150 ccm Äthanol (als Lösungsvermittler) sehr langsam bei 70–80° zutropfen (Reaktionsdauer ca. 5 Stdn.). Wichtig ist steter Überschuß an Chlorbromid, um nur das Brom auszutauschen. Nach Stehenlassen über Nacht wird der Alkohol abdestilliert, ausgeschiedenes Natriumbromid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. mit Kolonne destilliert. Bei 71.5°/15 Torr gehen 74 g (51% d. Th.) γ -Äthylmercapto-propylchlorid über.

$C_5H_{11}ClS$ (138.7) Ber. C 43.31 H 8.00 Cl 25.57 S 23.12
Gef. C 43.27, 43.37 H 8.00, 8.01 Cl 25.41, 25.46 S 23.09, 23.15

2. γ -Äthylmercaptopropyl-diäthyl-aluminium (III)

Weg a) in Dimethylsulfid: 25 g Magnesiumspäne werden unter 300 ccm trockenem Dimethylsulfid⁹⁾ vorgelegt und mit einem Körnchen Jod aktiviert. Sehr langsam läßt man 85 g γ -Äthylmercapto-propylchlorid zutropfen. Nach etwa 15 Min. erwärmt sich die reagierende Mischung zum schwachen Sieden; der Ansatz bleibt zum Durchreagieren über Nacht stehen, wonach sich große Kristalle der Grignard-Verbindung ausscheiden, die beim Erwärmen wieder in Lösung gehen. Unter kräftigem Rühren läßt man (Stickstoffatmosphäre!) 63 g Diäthylaluminiumjodid¹⁾ zutropfen, wobei die Lösung an der Eintropfstelle aufsieht. Nach Stehenlassen über Nacht gibt man 200 ccm reinstes Isooctan zu; das hat Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten zur Folge: obere, dünnflüssige: Lösung von III in Isooctan, untere dickflüssige, weißlich-trübe Schicht: Magnesiumsalze und Dimethylsulfid. Unter kräftigem Rühren wird das Dimethylsulfid abdestilliert, dabei wird die untere Schicht feinteilig-fest. Man gießt die obere Schicht ab (alles unter Stickstoff!), schüttelt die untere, feste Phase noch 2 mal mit je 100 ccm Isooctan kräftig durch und vereinigt die Isooctan-Extrakte. Nach Abdestillieren des Isooctans bei gewöhnl. Druck hinterbleibt eine leicht ölige Flüssigkeit über wenig weißem Bodenkörper. Nach zweimaliger Vakuumfraktionierung in der Spezialapparatur¹⁾ erhält man 36 g (64% d. Th.) III als wasserklare, leichtbewegliche, völlig halogenfreie Flüssigkeit¹⁰⁾ vom Sdp.₆ 92°.

$C_9H_{21}Al$ (188.3) Ber. C 57.41 H 11.24 S 17.03 Al 14.32
Gef. C 57.41, 57.23 H 11.20, 11.19 S 17.06, 16.98 Al 14.31, 14.23
Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol) 191, 193

Spalthydrolyse von III: 14 g III, gelöst in 50 ccm reinstem Mesitylen, wurden durch Zutropfen von Wasser zersetzt (Gasentwicklung: Äthan), ausgeschiedenes Aluminiumhydroxyd in Kalilauge gelöst, die Mesitylenphase abgetrennt und über Natrium getrocknet. Sorgfältige Kolonnendestillation lieferte 6 g (77.5% d. Th.) Äthyl- α -propyl-sulfid vom Sdp. 116–117°.

$C_5H_{12}S$ (104.2) Ber. C 57.62 H 11.61 S 30.77
Gef. C 57.67, 57.49 H 11.62, 11.56 S 30.64, 30.69

Abblasversuche mit Dimethylsulfid an III. Durchführung wie in¹⁾ beschrieben; Ergebnisse in dieser Arbeit S. 1767.

Weg a) in Diäthyläther: 69 g γ -Äthylmercapto-propylchlorid wurden in Diäthyläther mit der entspr. Menge Magnesium grignardiert und diese Lösung mit 60 g Diäthylaluminiumjodid umgesetzt. Die Isolierung des Reaktionsproduktes erfolgte wie vorstehend beschrieben. Ausb. 32 g (68% d. Th.), Sdp._{2.5} 89°. Dieses Produkt ent-

⁸⁾ Dargestellt nach H. Zinner, Chem. Ber. 86, 825 [1953].

⁹⁾ Darstellung nach H. Blättler, Mh. Chem. 40, 419 [1919]; Sdp. des Dimethylsulfids 37.5°.

¹⁰⁾ Nach der ersten Destillation verblieben ca. 8 ccm dickköligiger Rückstand, der auf Nebenreaktionen (Koordinationspolymerisation?) hinweist.

hielt offensichtlich noch Äther, der durch die üblichen Operationen nicht zu entfernen war, war aber halogenfrei.

$C_9H_{21}SAI$ (188.3) Ber. C 57.41 H 11.24 S 17.03 Al 14.32
Gef. C 57.50, 57.22 H 11.17, 11.20 S 16.93, 16.99 Al 13.70, 13.71
Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol) 195.2

Für ein Diäthylätherat von III, $(C_2H_5)_2Al \cdot [CH_2]_3 \cdot SC_2H_5 \cdot O(C_2H_5)_2$, berechnen sich folgende Werte:

$C_{13}H_{31}OSAl$ (262.4) Ber. C 59.50 H 11.91 O 6.09 S 12.22 Al 10.28; der Vergleich mit den gefundenen zeigt, daß das Ätherat nur zu kleinen Anteilen der Verbindung III beigemischt gewesen sein kann.

Die Spalthydrolyse lieferte 86% d. Th. an Äthyl-*n*-propyl-sulfid vom Sdp. 116 bis 117°:

$C_5H_{12}S$ (104.2) Ber. C 57.62 H 11.61 S 30.77
Gef. C 57.78, 57.60 H 11.51, 11.58 S 30.67, 30.64

Der Abblasversuch mit Dimethylsulfid ergab keine Dimethylsulfid-Aufnahme, s. S. 1767.

Weg b) in Diäthyläther: 30 g Diäthylaluminiumjodid wurden unter Stickstoff mit 40 g γ -Äthylmercapto-propylchlorid vermischt, wobei beträchtliche Erwärmung auftrat. Diese Lösung tropfte man zu unter Diäthyläther befindlichen Magnesiumspänen (Überschuß), wobei sogleich eine lebhafte Grignard-Reaktion einsetzte. Nach deren Abklingen schloß sich die übliche Isooctan-Extraktion und weitere Aufarbeitung, wie bei Weg a) beschrieben, an. Das so erhaltene Endprodukt kommt dem auf Weg a) erhaltenen bis auf (gleichsinnige) Abweichungen im Aluminium- und Schwefelgehalt sowie im Molekulargewicht recht nahe; die Ausbeute lag hier bezeichnenderweise mit 16 g (45% d. Th.) beträchtlich tiefer.

$C_9H_{21}SAI$ (188.3) Ber. C 57.41 H 11.24 S 17.03 Al 14.32
Gef. C 57.44, 57.42 H 11.27, 11.28 S 16.90 Al 14.08, 14.04
Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol) 195.2

Es gelang uns bisher nicht, die kleinen Mengen Diäthyläther, die in dem so erhaltenen Produkt noch enthalten sind, als solche nachzuweisen.

Auch hier lieferte die Spalthydrolyse Äthyl-*n*-propyl-sulfid:

$C_5H_{12}S$ (104.2) Ber. C 57.62 H 11.61 S 30.77
Gef. C 57.67, 57.69 H 11.55, 11.65 S 30.70, 30.67

Weg b) in Dimethylsulfid: Hierbei war weder beim Kochen der dimethylthio-ätherischen Lösung des Vorkomplexes IV mit Magnesium, noch nach wochenlangem Aufbewahren solcher Ansätze bei gewöhnlicher Temp. eine Umsetzung festzustellen.