

## 65. Günther Wilke und Herbert Müller<sup>\*)</sup>: Dialkylaluminiumhydride als sterisch spezifische Reduktionsmittel für Acetylene

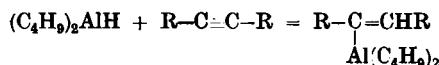
[Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim (Ruhr)]  
(Eingegangen am 22. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Zweifach substituierte Acetylene werden durch Addition von Di-alkylaluminiumhydriden bei nachfolgender Zersetzung mit Wasser glatt zu einheitlichen *cis*-Olefincn reduziert.

K. Ziegler, K. Schneider und J. Schneider haben kürzlich<sup>1)</sup> über die Verwendung der Dialkylaluminiumhydride als Reduktionsmittel an Stelle von Lithiumaluminiumhydrid berichtet. Die gleichen Stoffe eignen sich nach K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider<sup>2)</sup> auch zur Hydrierung von C=C-Doppelbindungen. Im Rahmen einer größeren Arbeit über Reaktionen zwischen aluminium-organischen Verbindungen und Acetylenen haben wir auch das Verhalten der Dialkylaluminiumhydride, insbesondere des sehr leicht zugänglichen Diisobutylaluminiumhydrids, gegenüber zweifach substituierten Acetylenen untersucht und dabei Ergebnisse erhalten, die für die Reduktion der Acetylene wichtiger sind, als für das systematische Studium der organischen Aluminiumverbindungen, und die deshalb außer der Reihe – der größte Teil der Arbeiten von K. Ziegler und Mitarbeitern auf diesem Gebiet ist noch nicht ausführlich publiziert – bekanntgegeben werden können.

Kohlenwasserstoffe mit einer C=C-Doppelbindung in der Kette addieren Dialkylaluminiumhydride bei 70–80° sehr langsam<sup>2)</sup>. Bei den entsprechenden Alkinen setzt die Addition schon bei Raumtemperatur ein und verläuft unter Selbsterwärmung. Auch bei Überschuß des Dialkylaluminiumhydrids bleibt die Reaktion bei der 1:1-Anlagerung stehen:



Das Additionsprodukt ist eine organische Aluminiumverbindung mit einem ungesättigten Substituenten direkt am Aluminium. Bei geeigneter Führung der ersten Additionsreaktion liefert die anschließende Hydrolyse oder Alkoholyse glatt reine und einheitliche *cis*-Olefine.

Beim ersten Versuch ließen wir Diisobutylaluminiumhydrid in einen Überschuß von Hexin-(3) bei etwa 20–40 °C eintropfen und konnten nach dem Abdampfen des Hexin-Überschusses und Zersetzen mit Alkohol Hexen-(3) isolieren, das allein durch einfaches Abdestillieren gereinigt wurde. Eine außerordentlich vorsichtige Interpretation des IR-Spektrums ergab, daß dieses Hexen-(3) zu wenigstens 95 % aus *cis*-Hexen-(3) mit maximal 2 % Hexin-(3) und 3 % *trans*-Hexen-(3) bestand. Wahrscheinlich jedoch war bereits

\*) Teil der Diplomarbeit von H. Müller.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 67, 425 [1955], Zuschrift 5.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 589, 91, 99 ff. [1954].

dieses Produkt wesentlich reiner. Bei weiteren Versuchen setzten wir dann einen Überschuß an Hydrid ein, so daß es nicht mehr notwendig war, vor dem Zersetzen nicht umgesetztes Hexin zu entfernen, was nicht völlig gelingt. Diese Arbeitsweise führte zu einem *cis*-Hexen-(3), das sowohl in seinem Siedepunkt als auch im Brechungsindex mit dem A.P.I.\*\*) -Präparat des Jahres 1952 übereinstimmte und dessen Infrarotspektrum mit dem A.P.I.-Spektrum Nr. 1059 bis auf eine etwas stärker ausgeprägte Absorptionsbande bei  $968\text{ cm}^{-1}$  (A.P.I.-Spektrum:  $E/d = 0.4$ , unser Spektrum:  $E/d = 0.91$ , wobei  $E = (\log I_0/I)$  und  $d = \text{Schichtdicke in mm}$ ) identisch war. Für das *cis*-Hexen-(3) des A.P.I.-Spektrums wird eine Reinheit von  $99.87 \pm 0.08\%$  angegeben. Die Absorptionsbande bei  $968\text{ cm}^{-1}$  unseres Spektrums deutet auf einen Gehalt von 0.9% *trans*-Hexen-(3) hin. Bei der gleich zu besprechenden Fortführung unserer Arbeit machten wir die Erfahrung, daß die ersten aluminiumhaltigen Additionsprodukte offenbar bei erhöhter Temperatur ein wenig zur Umlagerung neigen. Bei Beachtung dieses Umstandes wird es sehr wahrscheinlich möglich sein, noch reinere *cis*-Präparate herzustellen.

Es erschien uns nun reizvoll, Tolan auf dem gleichen Wege zu hydrieren, um auf diese sehr einfache Weise ein weitgehend reines Isostilben in die Hand zu bekommen. Isostilben ist seit langem bekannt und von einer ganzen Reihe von Autoren nach verschiedenen Methoden, aber ohne befriedigende Übereinstimmung der physikalischen Konstanten, dargestellt worden. Erst D. S. Brackman und P. H. Plesch<sup>3)</sup> haben 1952 nach mühevollen Reinigungsoperationen offenbar erstmals das reine Isostilben erhalten und dessen exakte physikalische Daten ermittelt. Daher konnte diese Verbindung als ein weiterer Prüfstein für unsere Methode der *cis*-Hydrierung mittelständiger Acetylene dienen. Bei der Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an Tolan verfahren wir im wesentlichen wie beim Hexin-(3). Wir verwandten ebenfalls einen Überschuß an Hydrid, um eine vollständige Hydrierung zu erzielen, da nicht umgesetztes Tolan die Reinigung des Isostilbens nahezu unmöglich machen würde. Außerdem mußten wir etwa 12 Stdn. auf  $40-50^\circ$  erwärmen, da sich die Kohlenstoffdreibindung im Tolan als wesentlich reaktionsträger zeigte, höhere Temperatur andererseits eine Umlagerung bewirkte; deshalb hatten wir bei den ersten Versuchen im Reaktionsprodukt auch die *trans*-Verbindung gefunden. Einfaches Zersetzen des Additionsproduktes mit Alkohol lieferte bereits ein farbloses Öl, wie es Brackman und Plesch<sup>3)</sup> beschrieben haben – ältere Literaturangaben berichten von einem gelben Öl –, das sich nach

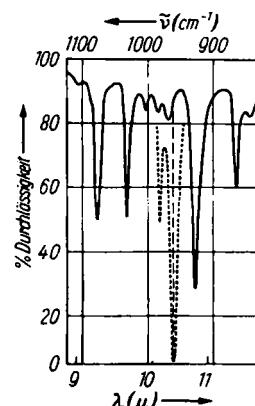


Abbildung. IR-Spektrum des Isostilbens (—, Schichtdicke  $d = 14.6\text{ }\mu$ , unverdünnt) und des *trans*-Stilbens (.....,  $d = 190.5\text{ }\mu$ , 5-proz. Lösung in Schwefelkohlenstoff)

\*\*) American Petroleum Institute, Research Project.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1952, 2188.

einfacher Destillation i. Vak. als praktisch reines Isostilben erkennen ließ, denn bis auf eine geringfügige Abweichung im Schmelzpunkt stimmten die physikalischen Daten einschließlich des Infrarotspektrums mit den von Brackman und Plesch angegebenen überein. Überdies zeigt eine kritische Betrachtung unseres Infrarotspektrums (s. Abbild.), daß *trans*-Stilben offensichtlich auch nicht in Spuren zugegen war.

Wir geben einen Ausschnitt des Spektrums zwischen 825 und 1125  $\text{cm}^{-1}$  wieder, in den wir eine charakteristische Absorption, wie sie *trans*-Stilben bei vergleichbarer Schichtdicke zeigen würde, eingezeichnet haben. Auf den ersten Blick könnte es so scheinen, als ob im Isostilbenspektrum doch eine Andeutung der *trans*-Stilben-Banden vorhanden wäre. Bei schärferer Prüfung wird man aber erkennen, daß das Maximum der starken *trans*-Stilben-Absorption bei 964  $\text{cm}^{-1}$  liegt, während das Isostilbenspektrum eine kleine Absorption bei 968  $\text{cm}^{-1}$  besitzt. Im aufsteigenden Ast der 968  $\text{cm}^{-1}$ -Bande des Isostilbens ist keinerlei Unstetigkeit zu erkennen. In diesen aber würde die 964  $\text{cm}^{-1}$ -Bande des *trans*-Stilbens genau hineinfallen (vergl. die senkrecht gestrichelte Linie). Läßt sich aber die starke 964  $\text{cm}^{-1}$ -Bande des *trans*-Stilbens in unserem Isostilbenspektrum nicht auffinden, so kann die kleine Spalte bei 986  $\text{cm}^{-1}$  unseres Isostilbens ebenfalls nicht der schwachen *trans*-Stilben-Bande bei 986  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen; sie dürfte dem Isostilben zuzuschreiben sein.

Man darf aus diesen beiden Beispielen schließen, daß diese Methode einer *cis*-Hydrierung von Acetylenen offenbar weit anwendbar ist. Die Methode macht es auch möglich, die für die Infrarot- und Raman-Spektroskopie interessanten, wohldefiniert deuterierten *cis*-Olefine darzustellen. Daraufhin ziehende Arbeiten sind im Gange.

Für die Förderung dieser Arbeit und das ihr entgegengebrachte Interesse danken wir Hrn. Prof. Ziegler herzlich. Hrn. Dr. Hoffmann haben wir für die Aufnahme der Infrarotspektren und deren Diskussion zu danken.

#### Beschreibung der Versuche

Für das Arbeiten mit den organischen Aluminiumverbindungen gelten die allgemeinen Regeln des Experimentierens mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen<sup>2</sup>), d.h. alle Operationen sind in absolut trockenen Gefäßen unter einem Schutzgas, z. B. Reinststickstoff oder -argon, auszuführen.

1. *cis*-Hexen-(3) aus Hexin-(3): In einen sorgfältig getrockneten, mit Stickstoff gespülten Kolben ließen wir 47 g Diisobutylaluminiumhydrid (Mol.-Verh. 1:0.6) zu 15 g trockenem Hexin-(3) so langsam zutropfen, daß die Temperatur 45° niemals überschritt. Dann erwärmen wir noch 3-4 Stdn. auf 45°, kühlen mit Eis und zersetzen sehr vorsichtig unter Röhren mit einem geringen Überschuß an Methanol. Das bei der Zersetzung entstehende Gas leiteten wir durch eine mit Aceton-Kohlensäure gekühlte Falle, in der sich das Isobutan und etwas mitgerissenes Hexen kondensierten. Das ausgefallene Aluminiummethylet lösten wir mit verd. Schwefelsäure, wobei aus Einschlüssen weitere Gasmengen frei wurden. Aus dem Inhalt der Falle destillierten wir das Isobutan an einer Tieftemperaturkolonne ab und vereinigten den Rückstand mit dem im Reaktionskolben zurückgebliebenen und von der wäßrigen Schicht abgetrennten Hexen. Der Kohlenwasserstoff wurde anschließend mehrmals mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  destillierten wir das Hexen über eine 40-cm-Drehband-Kolonne. Ausb. 14 g.

$\text{Sdp.}_{760} 66.6^\circ$ ,  $n_{D}^{20} 1.3946$ . A.P.I.  $\text{Sdp.}_{760} 66.44^\circ$ ,  $n_{D}^{20} 1.3947$ .

2. Isostilben aus Tolan: 9.5 g Tolan wurden unter Stickstoff mit 17 g Diisobutylaluminiumhydrid (Mol.-Verh. 0.43:1) in einem Kolben gemischt und 12 Stdn.

auf 45–50° erwärmt. Danach zersetzen wir das rote Reaktionsprodukt vorsichtig unter Eiskühlung mit Methanol und verd. Schwefelsäure. Die organische Schicht nahmen wir in Äther auf und schüttelten mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser durch. Nach dem Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  wurde der Äther in einem Claisenkolben abdestilliert. Es blieb ein farbloses Öl als Rückstand, das wir im Wasserstrahlvakuum destillierten. Wir erhielten 7 g (73% des eingesetzten Tolans) einer Fraktion mit folgenden Konstanten:

$\text{Sdp.}_{15} 147-148^\circ$ ,  $n_D^{20} 1.6220$ , Schmp. 2–3° (Lit.<sup>3</sup>)  $n_D^{20} 1.6218$ , Schmp. 5–6°).

## 66. Anton v. Wacek, Wladimir Limontschew und Franz Zeisler: Vergleichende Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Methoxylgruppen verschiedener Ligninpräparate des Fichtenholzes

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und  
Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz]  
(Eingegangen am 26. Oktober 1955)

*Herrn Professor Dr. phil. Dr. techn. h. c. Karl Freudenberg, dem großen und erfolgreichen  
Erforscher des Lignins, zum 70. Geburtstage in Verehrung gewidmet*

Während über unterschiedliche Methylierbarkeit von Hydroxylgruppen in Holz und Ligninpräparaten zahlreiche experimentelle Ergebnisse vorliegen, ist über verschiedene Haftfestigkeit des Methoxyls wenig bekannt. Diese wird daher mit Hilfe einer sehr genauen Bestimmungsmethode von Methanol in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen an mehreren Ligninpräparaten bei verschiedenen alkalischen und sauren Behandlungen untersucht.

Die Methoxylgruppierung im Holz zählt zu den am längsten bekannten und zur Charakterisierung am meisten herangezogenen funktionellen Gruppen von Holzanteilen, insbesonders von Lignin. Da aber im Säurelignin nur ein Teil (ca. 80 %) des gesamten Holzmethoxyls wiedergefunden wird, und außerdem Holocellulosen immer einen gewissen Methoxylgehalt aufweisen, schrieb man den Rest methylierten Kohlenhydraten zu. Solche wurden auch, allerdings in geringer Menge, als methylierte Uronsäuren gefunden.

Die Methoxylbestimmungen wurden allgemein nach Zeisel bzw. später nach Vieböck-Schwappach<sup>1</sup>) durchgeführt. Dabei wird das gesamte Methoxyl erfaßt, eine Unterscheidungsmöglichkeit verschieden gebundenen Methoxyls, z. B. aromatisch oder aliphatisch, ist auf diese Weise nicht gegeben. Außerdem ist dabei, wie besonders neuerdings G. Gran<sup>2</sup>) nachgewiesen hat, die Gefahr vorhanden, daß von methoxylfreien Polyhydroxylverbindungen Methoxyl vorgetäuscht wird. K. Freudenberg<sup>3</sup>) hat schon vor langer Zeit versucht, durch Messung der Abspaltungsgeschwindigkeit des Methoxyls bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Aufschluß über die Natur seiner Bindung zu erhalten, und fand bei Vergleich mit Modellsubstanzen,

<sup>1)</sup> F. Vieböck u. A. Schwappach, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 [1930].

<sup>2)</sup> Svensk Papperstidn. **56**, 179 [1953].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg, W. Belz u. Chr. Niemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1560 [1929].