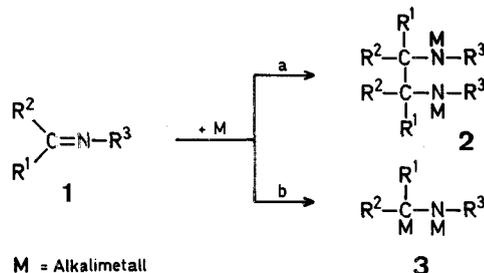


Eine neuartige Polymetall-Verbindung aus *N*-Benzylidenaluminiumamid und ihr Einsatz in der präparativen Chemie

Heinz HOBERG, Udo GRIEBSCH

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr

Azomethine (**1**) reagieren mit Alkalimetallen (M) in Abhängigkeit von den Substituenten entweder unter reduktiver Dimerisation¹ (a) oder gemäß b unter Metall-Addition².



M = Alkalimetall

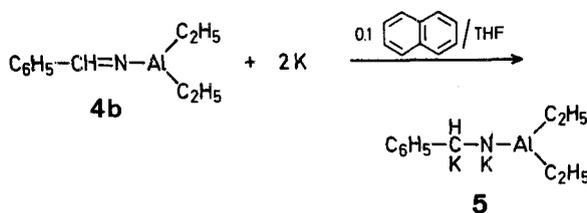
a R¹ = R³ = C₆H₅; R² = H

b R¹ = R² = R³ = C₆H₅

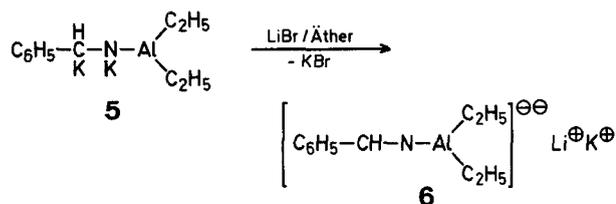
Wir prüften, ob die z. B. aus Diäthylalan [(C₂H₅)₂AlH] und Nitrilen (R⁴-C≡N) zugänglichen *N*-Alkyliden- bzw. *N*-Benzylidenaluminiumamide^{3,4}, (C₂H₅)₂Al-N=CH-R⁴ (**4**; a: R⁴ = Alkyl, b: R⁴ = C₆H₅), mit Alkalimetallen unter Addition gemäß Reaktionsweg a bzw. b reagieren, oder ob die von Trialkylalanen bekannte Abscheidung^{5,6} von Aluminium eintritt.



Wir stellten fest, daß Verbindungen vom Typ **4** Alkalimetalle ohne Aluminium-Abscheidung aufnehmen. Die Geschwindigkeit der Metallaufnahme ist sowohl vom Substituenten R⁴ (Alkyl < Aryl) als auch von der Polarität des Lösungsmittels (polar, z. B. Äther, > unpolar, z. B. Hexan) abhängig⁷. Während das aluminium-freie **1a** ausschließlich gemäß Weg a reagiert, setzt sich Verbindung **4b** unter vergleichbaren Bedingungen sowohl nach a als auch nach b um. Eine einheitliche Reaktionsführung im Sinne von Weg b ist jedoch möglich, wenn bei der Umsetzung von **4b** immer ein Überschuß an „gelöstem“ Metall vorhanden ist. Dies läßt sich durch Zusatz von z. B. Naphthalin als Elektronen-Überträger⁸ [−E_{1/2}(C₁₀H₈) > −E_{1/2}(**4b**)]⁷ erreichen.



Auf diesem Weg ist die neuartige Polymetall-Verbindung **5** bequem zugänglich, die aufgrund der zahlreichen reaktiven M-C- bzw. M-N-Bindungen besonders vielfältige präparative Möglichkeiten bieten sollte. Zunächst schränkte die extreme Schwerlöslichkeit von **5** sowohl in den gebräuchlichen Solventien wie Tetrahydrofuran, Dioxan als auch in den Chelat-Bildnern wie z. B. 1,2-Dimethoxyäthan und Tetramethyläthylendiamin die Anwendung stark ein. Es gelang uns jedoch, durch Transmetallierung⁹ (K → Li) **5** in eine ätherlösliche und somit gut einsetzbare Form **6** überzuführen.



Die Stelle des Metallaustausches K→Li, d. h. die Position von K bzw. Li in **6**, läßt sich noch nicht zweifelsfrei festlegen. Wir neigen jedoch zu der Annahme, daß aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten in **6** eine C-Li- bzw. N-K-

Bindung vorliegt. Die bisher mit der **6** enthaltenden Ätherlösung und den verschiedensten Elektrophilen (*E*) durchgeführten Umsetzungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Anhand der erhaltenen Alkylierungsprodukte (Beispiele 1–4) erkennt man deutlich die abgestufte Reaktivität der einzelnen M-C- bzw. M-N-Bindungen.

Neben der sukzessiven Alkylierung mit *Alkyl-halogeniden* sind auch Cyclisierungen mit Dihalogenoalkanen möglich (Beispiel 5).

Tabelle. Umsetzung des Lithiumkalium-Derivates von N-Benzylidendiäthylaluminiumamid (**6**) mit Elektrophilen (*E*)

<i>E</i>	Produkt ^a	Ausbeute ^b [%]	F bzw. Kp	bekannte F bzw. Kp	Summenformel
H ₃ C-J		41 ^d	Kp: 69–73°/13 torr	Kp: 70°/10torr ¹⁰	C ₈ H ₁₁ N (121.2)
H ₂ C=CH-CH ₂ -Cl		61 ^d	Kp: 55°/0.1 torr	—	C ₁₀ H ₁₃ N (147.2)
(H ₃ CO) ₂ SO ₂		55 ^c	Kp: 71–75°/13 torr	Kp: 87°/18 torr ¹¹	C ₉ H ₁₃ N (135.2)
		54 ^f	Kp: 74–79°/13 torr	Kp: 70–72°/11 torr ¹²	C ₁₀ H ₁₅ N (149.2)
Br-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Br		27 ^f	Kp: 60–74°/0.1 torr	Kp: 236–238°/757 torr ¹³	C ₁₀ H ₁₃ N (147.2)
C ₆ H ₅ -CHO		58 ^f	F: 163°	F: 163° ¹⁴	C ₁₄ H ₁₅ NO (213.3)
		75 ^f	F: 154°	F: 154–155° ¹⁵	C ₂₀ H ₁₉ NO (289.4)
CO ₂		10 ^f	F: 250–255°	F: 258° ¹⁶	C ₈ H ₉ NO ₂ (151.2)
H ₂ C=CH-C(=O)-CH ₃		13 ^f	Kp: 65–70°/0.1 torr	— ^c	C ₁₁ H ₁₃ N (159.2)
		26 ^f	F: 194–195°	F: 197° ¹⁷	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ (232.3)
		48 ^d	Kp: 140–150°/0.001 torr	— ^c	C ₁₅ H ₁₇ NO (227.3)
C ₂ H ₅ -C≡N		28 ^f	F: 142–144°	F: 143–144° ¹⁸	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ (288.4)
J ₂		59 ^d	F: 116–118°	F: 118–119° ¹⁹	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ (212.3)
		37	Kp: 76–79°/13 torr	Kp: 78–80°/17 torr ²⁰	C ₇ H ₉ N (107.2)
		15	F: 88°	F: 90–93° ¹⁹	C ₁₄ H ₁₆ H ₂ (213.3)
		18	F: 274°	F: 275° ²¹	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ (296.4)
		4	F: 246°	F: 247.5° ²²	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ (384.5)

^a Hydrolyseprodukte. Die Strukturen wurden unter anderem durch Massenspektren, I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren gesichert.
^b Nicht optimiert, bezogen auf **6**.
^c Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.12; H, ±0.07; N, ±0.15.
^d Verbindung **6** vorgelegt; Mol-Verhältnis **6**:*E* = 1:1.

^e Verbindung **6** vorgelegt; Mol-Verhältnis **6**:*E* = 1:2.
^f Verbindung **6** vorgelegt.
^g Diese vicinalen Aminoalkohole können als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Aziridinen eingesetzt werden.
^h Produkt nach intramolekularer Kondensation.
ⁱ Produkt nach intermolekularer Kondensation.

Carbonyl-Verbindungen (Beispiel 6, 7, 8) reagieren mit **6** an der M-C-Bindung; die hierbei entstehenden Aminoalkohole (6, 7) sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Synthese von Aziridinen^{2,3}.

Bei der Umsetzung von **6** mit *Phenyloxiran* (Beispiel 11) erhielten wir den primären Alkohol 3-Amino-2,3-diphenylpropanol und nicht den entsprechenden sekundären, welcher ausschließlich bei der Umsetzung von *Phenyloxiran* mit Phyllithium anfällt²⁴.

Überraschend ist, daß die C-M-Bindung in **6** mit aliphatischen Nitrilen unter Addition an die C≡N-Gruppe reagiert und offenbar keine Metallierung am α-C-Atom erfolgt²⁵.

Über die bei Einwirkung von **4** auf **6** (Beispiel 14) unter anderem anfallenden Heterocyclen wird noch gesondert berichtet.

Alle Reaktionen wurden unter Argon als Schutzgas ausgeführt.

Dikalium-Derivat von *N*-Benzylidiäthylaluminiumamid (5):

Zu einer Suspension von Kalium (2.0 g, 51.3 mg-atom) und Naphthalin (0.22 g, 2.18 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 50 h eine Lösung von *N*-Benzylidiäthylaluminiumamid (**4b**; 4.1 g, 21.9 mmol) in Tetrahydrofuran (60 ml) tropfen. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan (2 × 50 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute: 6.9 g (93%) **5** als Komplex mit 2 mol Tetrahydrofuran.

Transmetallierung 5 → 6:

Das Dikalium-Derivat **5** · 2 THF (6.9 g, 20.4 mmol) wird in Äther (100 ml) unter Zusatz von Tetramethyläthylendiamin (6.4 g, 55.2 mmol, 8.1 ml) bei –78° aufgeschlämmt. Dieses Gemisch versetzt man unter Rühren mit trockenem Lithiumbromid (1.8 g, 20.7 mmol). Nach 48 h läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert vom Kaliumbromid ab. [Das Verhältnis der Alkalimetalle im Filtrat betrug K/Li = 1.1:1 (flammenphotometrisch). Als Hydrolyseprodukt wurde (gas-chromatographisch) Benzylamin (2.1 g, 19.4 mmol, 94%) isoliert.]

4-Amino-4-phenyl-1-buten aus **6** und Allylchlorid:

Zu einer wie oben hergestellten Lösung von **6** · 2 THF (59 mmol) in Äther (250 ml) läßt man unter Rühren bei –78° innerhalb von 2 h eine Lösung von Allylchlorid (4.1 g, 53.1 mmol, 4.3 ml) in Äther (50 ml) tropfen. Anschließend rührt man das Gemisch 18 h bei –78° und weitere 5 h bei 35°. Nach dem Erkalten versetzt man unter Eiskühlung mit 2 *N* Schwefelsäure (30 ml), schüttelt mit Äther aus (die Äther-Phase wird verworfen), macht die wäßrige Phase alkalisch (pH ~ 12) und extrahiert mit Äther. Abdampfen des Äthers ergibt 4-Amino-4-phenyl-1-buten; Ausbeute: 4.9 g (61%, bezogen auf Allylchlorid); Kp: 55°/0.1 torr; Reinheit (gas-chromatographisch): 97.6%.

C₁₀H₁₃N ber. C 81.85 H 8.90 N 9.52
(147.2) gef. 81.63 8.81 9.56

M.S. (70 eV): *m/e* = 106 (M⁺ – 41, 100%); 41 (C₃H₅).

G.L.C.-H.-M.S.: für C₁₀H₂₁N (155.1), *m/e* = 112 (M⁺ – C₃H₅, 100%); 72 (C₄H₈NH₂).

¹H-N.M.R. (60 MHz, unverdünnt): δ = 7.2 (H_{arom}); 5.72 (H_{olefin}); 4.98 (H_{trans}); 4.96 (H_{cis}, terminales H_{olefin}); 3.8 (H_{benzyl}); 2.25 (–CH₂–); 1.27 ppm (NH₂); Verhältnis: 5.2:0.9:1.9:0.9:1.9:2.1 (ber. 5:1:2:1:2:2).

Die anderen in der Tabelle angegebenen Beispiele werden analog durchgeführt.

Eingang: 22. Juli 1976

¹ J. J. Eisch, D. D. Kaska, C. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **31**, 453 (1966).
J. G. Smith, C. D. Veach, *Can. J. Chem.* **44**, 2497 (1966).
J. G. Smith, *Can. J. Chem.* **44**, 59 (1966).

- ² J. G. Smith, C. D. Veach, *Can. J. Chem.* **44**, 2245 (1966).
J. G. Smith, R. A. Turle, *J. Org. Chem.* **37**, 126 (1972).
³ L. J. Zakharkin, J. M. Khorlina, *Proc. Acad. Sci. USSR* **116**, 422 (1957).
J. E. Lloyd, K. Wade, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2662.
⁴ H. Hoberg, J. Barluenga-Mur, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **733**, 141 (1970).
⁵ F. Hein et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **141**, 161 (1924).
⁶ H. Lehmkuhl, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **719**, 20 (1968); *Chimia* **24**, 182 (1970).
H. Lehmkuhl, J. Culjković, H. Neht, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1973**, 666.
⁷ H. Hoberg, U. Griebisch, in Vorbereitung.
⁸ H. F. Ebel, in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band XIII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, S. 718.
⁹ M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **8**, 9 (1967).
¹⁰ G. T. Borchardt, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 3 (1938).
¹¹ M. Busch, L. Leeßhelm, *J. Prakt. Chem.* **77**, 20 (1908).
¹² G. Wittig, R. Mangold, G. Felletschin, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **560**, 116 (1948).
¹³ F. B. La Forge, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2471 (1925).
¹⁴ E. Erlenmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30**, 1526 (1897).
¹⁵ H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 20.
¹⁶ R. E. Steiger, *Org. Synth. Coll. Vol.* III, 84 (1955).
¹⁷ S. Gabriel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 1134 (1908).
¹⁸ A. Hildesheimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 2796 (1910).
¹⁹ H. Biltz, P. Krebs, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **391**, 204 (1912).
²⁰ F. Möller, R. Schröter, in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band XI/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, S. 603.
²¹ B. Radziszewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **10**, 71 (1877).
²² A. N. Seal, *J. Am. Chem. Soc.* **18**, 71 (1896).
²³ U. Griebisch, *Dissertation*, Universität Bochum, 1976.
²⁴ S. J. Cristol, J. R. Douglass, J. S. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 816 (1951).
²⁵ I. Pattison, K. Wade, B. K. Wayatt, *J. Chem. Soc. [A]* **1968**, 837.