

## PRELIMINARY COMMUNICATION

## DAS VERHALTEN VON DIALKYL-ALUMINIUM-AMIDEN GEGENÜBER BENZONITRIL

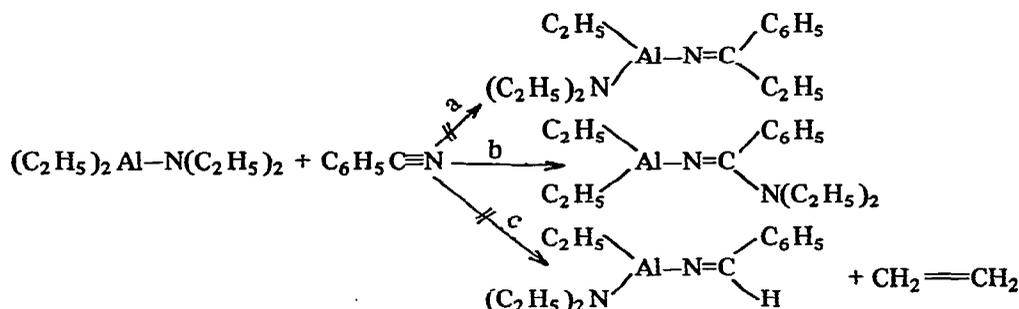
HEINZ HOBERG und JOSE BARLUENGA MUR

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 21. April 1969)

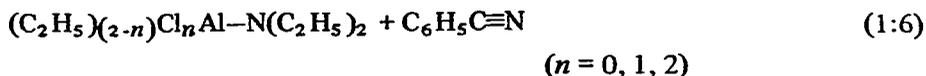
Trialkylalane,  $\text{AlR}_3$ , reagieren mit Nitrilen sowohl unter Addition zu Al-Ketimiden als auch unter Reduktion (Abspaltung von Alken) zu Al-Aldimiden<sup>1</sup>.

Wie wir fanden, reagieren auch Dialkylaluminium-*N*-dialkylamide,  $\text{R}_2\text{AlNR}_2$ , mit der C–N Dreifachbindung der Nitrile\*. Hierbei zeigte sich jedoch, dass Umsetzungen dieser Art ausschliesslich unter Addition (a und b) und nicht auch unter Reduktion (c) ablaufen. So erhält man aus Diäthylaluminium-*N*-diäthylamid und Benzonitril nach der Hydrolyse nur *N,N*-Diäthylbenzamidin, das Reaktionsprodukt der Al–N(amid)-Addition an die C–N-Dreifachbindung. Hinweise für die ebenfalls mögliche Addition der Al–C(Alkyl)-Bindung (a) finden sich hier noch nicht; Reaktionsprodukte dieser Art (a) können jedoch dann - als Nebenprodukte - nachgewiesen werden, wenn die eingesetzten Dialkylaluminiumamide am Stickstoff nur sperrige Phenyl- bzw. Cyclohexyl-reste tragen.



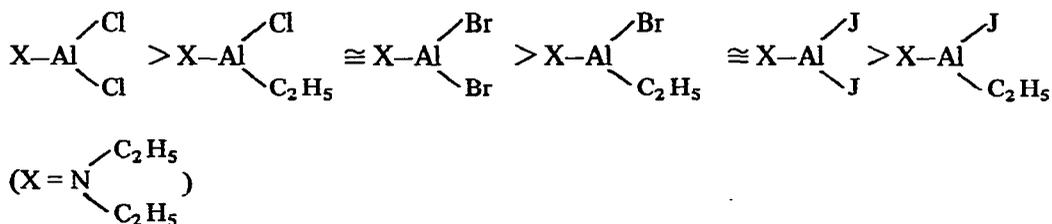
Die Al–N-Bindung wird erheblich leichter an die C–N-Dreifachbindung addiert (Änderung der Benzamidinausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit), wenn man die an Al gebundenen Äthylgruppen sukzessive gegen Halogen<sup>3</sup> ersetzt. Bei Einführung von Chlor ergibt sich folgender Zusammenhang:

\*Kauffmann *et al.*<sup>2</sup> untersuchten schon die Reaktion zwischen Nitrilen und z.B. Dialkylaluminiumhydrazonen.



	°C	Zeit	<i>N,N</i> -Diethylbenzamidin (%)
<i>n</i> = 0	20	8 Stdn.	kein Umsatz
	100	5 Stdn.	60
<i>n</i> = 1	20	8 Stdn.	25
	100	1 Std.	75
<i>n</i> = 2	20	8 Stdn.	70
	100	ca. 5 Min.	90

Betrachtet man die Chloride, Bromide und Jodide, so ergibt sich folgende Reihenfolge abnehmender Reaktivität:



Nicht nur die Einführung von Halogen am Aluminium bewirkt eine Erhöhung der Reaktivität, sondern auch ein Ersatz der Alkylgruppen am *N*-Atom gegen Phenylgruppen.

Al-amid + Benzonitril (1:6)		bei 20°
$  \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Al}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}  $	8 Stdn.	kein Umsatz
$  \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Al}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}  $	8 Stdn.	40%
$  \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Al}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}  $	1/2 Std.	80%
$  \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Al}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}  $	bei Vermischung vollständiger Umsatz	

Der beidseitige Einfluss von zwei Chlor-Atomen am Al und eines Phenylrestes am Stickstoff auf die Reaktivität der Al-N-Bindung zeigt sich beim Dichloraluminium-*N*-methylphenylamid besonders deutlich, denn dieses setzt sich unmittelbar beim Vermischen mit Benzonitril bei 20° unter Erwärmung quantitativ um. In diesem Fall lässt sich besonders leicht das Additionsprodukt

