

Komplexe von Organoaluminium mit elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen*

Von H. LEHMKUHL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr

Summary

This is a continuation of a review on organoaluminum complexes given in 1963¹.

Trialkylaluminum compounds react with alkali metals and hydrocarbons of sufficient electron affinity (benzene, naphthalene, styrene, tolan, butadiene etc.) to equimolar mixtures of alkali metal tetraalkylaluminates and alkali metal dialkylaluminum-(dihydrohydrocarbons).

The stability of these complexes increases with increasing electron affinity of the hydrocarbon. An attempt has been made to explain the course of reaction and the products on the basis of simple HMO models of the initial hydrocarbons, their anions and of the intermediately formed carbenate anions.

The dialkylaluminum cation from electrolytic dissociation equilibrium is added in the position of highest charge density in the hydrocarbon anion. This gives a new π -electron system having a higher electron affinity than the hydrocarbon, which therefore rapidly takes over an electron from further alkali metal. The now formed carbenate anion changes into an aluminate ion by formation of a new Al-C bond between aluminum and the carbon atom with the highest electron density.

Dieser Aufsatz ist eine Fortsetzung eines Berichtes über aluminiumorganische Komplexe von 1963¹.

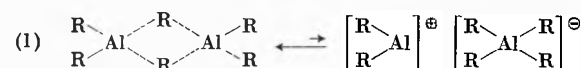
Trialkyl-aluminium-Verbindungen reagieren mit Alkalimetallen und elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen (Aromaten, Phenyl-alkenen, -alkinen, 1,3-Diolefinen) zu äquimolaren Mischungen von Alkali-tetraalkyl-aluminium und Alkali-dialkyl-aluminium-dihydrokohlenwasserstoffen. Die Stabilität der Komplexe mit diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen steigt mit deren Elektronenaffinität. Es wird der Versuch unternommen, Reaktionsverlauf und -produkt anhand einfacher HMO-Schemata der Ausgangskohlenwasserstoffe und ihrer Anionen einheitlich zu deuten:

Danach addiert sich das Dialkyl-aluminium-Kation aus dem elektrolytischen Dissoziationsgleichgewicht des Trialkylaluminiums an die Stelle höchster Ladungsordnung im Radikalanion. Damit entsteht ein neues Rumpf- π -Elektronensystem mit noch erhöhter Elektronenaffinität, das unter Übernahme eines zweiten Elektrons zunächst in ein Carbanion, dann unter Knüpfung einer neuen Al-C-Bindung in ein Aluminatanion übergeht.

Einleitung

Monomere Trialkyl-aluminium-Verbindungen sind koordinativ ungesättigt. Sie assoziieren daher im Normal-

fall über Elektronenmangel-Bindungen zu Dimeren²⁻⁵; Ausnahmen von der Regel bilden Triorgano-aluminium-Verbindungen mit sperrigen Alkylresten, z. B. Triisopropyl-, Triisobutyl- und Tri-tert.-butyl-aluminium, die monomer vorliegen. Die elektrolytische Eigendissoziation der dimeren Trialkyl-aluminium-Verbindungen ist nur gering⁶; die spezifische Leitfähigkeit entspricht mit $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ der reinsten Wassers:

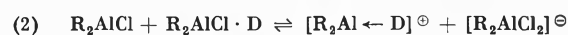


Als koordinativ ungesättigte Verbindungen mit Elektronenlücke (Lewis-Säuren) bilden Trialkyl-aluminium-Verbindungen mit n -Elektronendonatoren (Verbindungen mit einsamen Elektronenpaaren: ROR, NR₃, PR₃ usw.) sehr stabile Donator-Akzeptor-Komplexe. Die elektrolytische Dissoziation und damit die Leitfähigkeit steigt bei Zugabe von Elektronendonatoren zu Trialkylaluminium stark an⁶, das Maximum der spezifischen Leitfähigkeit wird beim Molverhältnis R₃Al : Donator = 1 : 1 erhalten. Bei Diäthyl-aluminium-chlorid erscheint das Leitfähigkeitsmaximum bereits bei der Zugabe von 0,5 Mol Donator pro Mol Aluminiumverbindung⁷.

Die Messung der elektrochemischen Überführung⁷ im System R₂AlCl · D [D: N(C₂H₅)₃, Pyridin] beweist, daß für die ionischen Anteile der Donator ausschließlich im Kation, das Chlorid nur im Anion gebunden sind. Aluminium ist sowohl Bestandteil des Anions als auch des Kations.

Beim Durchgang von 1 mFaraday durch einen Elektrolyten (C₂H₅)₂AlCl · 0,5 N(C₂H₅)₃ in einer durch ein Diaphragma getrennten Zelle wandern 0,5 mMol Triäthyl-amin aus dem Anoden- in den Kathodenraum und 0,9 mMol Chlorid gleichzeitig vom Kathoden- in den Anodenraum. Die Aluminiumkonzentration ändert sich bei Berücksichtigung des kathodisch abgesetzten Aluminiums und des anodisch aufgelösten Metalls nicht.

Die Ergebnisse der Überführungsversuche entsprechen folgenden Dissoziationsgleichgewichten:



D = Donator; R = C₂H₅

Es ist noch unbewiesen, ob bei der Reduktion aus den Dialkyl-aluminium-Kationen durch Aufnahme eines

* Das Thema war Gegenstand von Vorträgen, gehalten im Kolloquium des Laboratoriums für Anorganische Chemie der ETH Zürich am 10. Juli 1969, vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 14. November 1969 und auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hamburg am 19. September 1969.

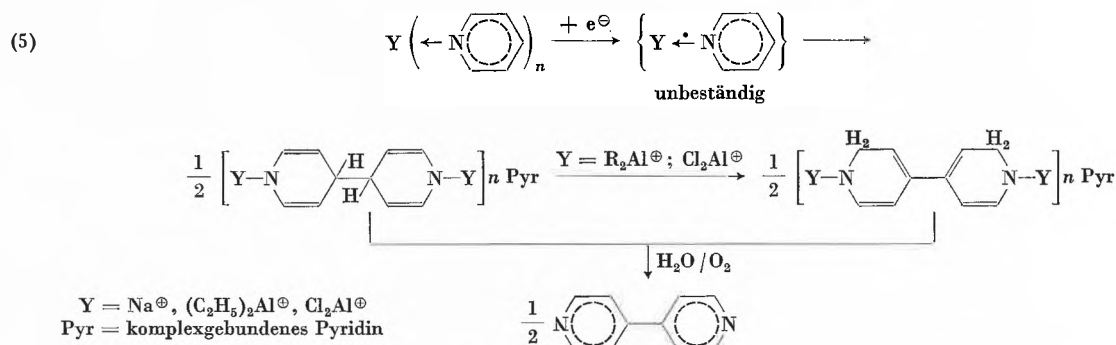
Elektrons Dialkyl-aluminium-Radikale entstehen, die unter Disproportionierung in Trialkylaluminium und Aluminium zerfallen



und auf diesem Wege die sichtbare Metallausscheidung verursachen, oder ob die Ausscheidung von Aluminium anders erfolgt⁸.

Reduziert man an Pyridin komplexgebundene Di-äthyl-aluminium-Kationen, so wird an der Kathode *kein* Aluminium-Metall abgeschieden, statt dessen werden blaue Lösungen von Dialkyl-aluminium-Radikalen gebildet⁹. Diese Lösungen enthalten eine als dunkelblaues Pulver isolierbare Verbindung der analytischen Zusammensetzung $(C_2H_5)_2Al \cdot 2C_5H_5N$. Analog erhält man durch elektrochemische Reduktion^{9,10} eine Verbindung $Cl_2Al \cdot 3C_5H_5N$, deren Lösung in Pyridin ein ESR-Spektrum mit Hyperfeinstruktur gibt, das durch Kopplung des Elektronenspins mit Aluminium-, Stickstoff- und Wasserstoffkernen zu deuten ist. Versuche mit voll- und partiell deuterierten Pyridinen zeigen, daß die koppelnden Wasserstoffkerne in α -Stellung gebunden sind.

Zwei Drittel des gebundenen Pyridins werden bei der Hydrolyse unverändert zurückerhalten, das restliche Pyridin wird – bis zu $\sim 60\%$ – als 4,4'-Bipyridyl wiedergewonnen. Hier gleichen die (hypothetischen) Dialkyl- bzw. Dichloro-aluminium-Radikale den Alkalimetallen, die mit Pyridin zu Tetrahydrobipyridyl-dialkalimetallen¹¹⁻¹⁶ reagieren, die weiteres Pyridin komplex anlagern¹¹ und bei der Hydrolyse unter Luftzutritt Pyridin und 4,4'-Bipyridyl geben:



Aus polarographischen Untersuchungen ergibt sich, daß sowohl im System Triäthyl-aluminium-Pyridin als auch beim Aluminium-trichlorid-Pyridin die Aluminiumspezies – wahrscheinlich das an Pyridin komplexgebundene X_2Al -Kation – weit vor dem Pyridin reduziert wird (s. Abb. 1).

Wie die nachfolgenden chemischen Umwandlungen des Aluminiumradikals zeigen, bewirkt das Elektron schließlich eine reduzierende Dimerisierung des Pyridins zum Aluminium-Derivat des Tetrahydrobipyridyls.

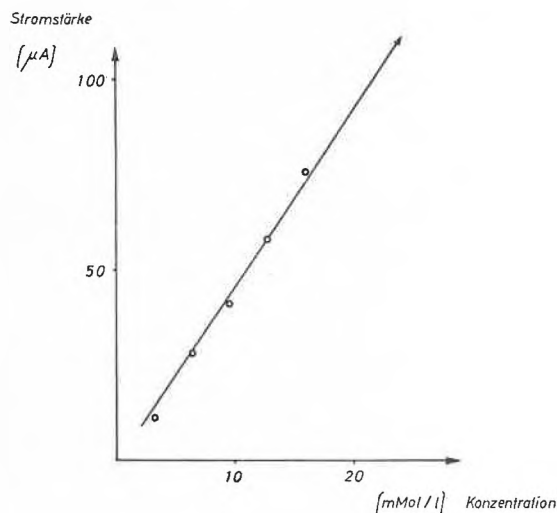


Abb. 1. Abhängigkeit der Stromstärke von der Konzentration an Aluminiumchlorid in Pyridin¹⁸. Tropfende Hg-Kathode; Pt-Anode; Bezugselektrode: Pt; Grundlektrolyt: Tetrabutylammoniumbromid 0,6 mol in Pyridin

Erstaunlicherweise haben ELVING und Mitarbeiter¹⁷, die schon vor uns die elektrochemische Reduktion von Aluminiumchlorid in Pyridin untersuchten, völlig andere Produkte, die aus Spaltungen der N-C-Bindung des Pyridins stammen, erhalten. Da, auch bei Abwesenheit echter metallorganischer Bindungen von Metall und C-Atomen, die Aluminium-Pyridin-Radikale und deren Folgeprodukte äußerst luftempfindlich sind, kann hier in unterschiedlichen Arbeitstechniken der Grund für die verschiedenen Ergebnisse liegen.

Organoaluminium-Komplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Pyridin kann also im Gegensatz zu anderen n -Donatoren (z. B. Äthern und aliphatischen tertiären Aminen) Aluminium-Radikale kurzfristig stabilisieren und so eine Aluminium-Ausscheidung verhindern, weil es außer als Elektronen-Donator auf Grund seines π -Elektronensystems auch als Elektronen-Akzeptor wirken kann. Die beiden Funktionen, die das Pyridin in sich vereinigt,

lassen sich auf zwei verschiedene Verbindungen verteilen, von denen jede nur eine der geforderten Eigenschaften besitzt. Äther sind nur Donatoren. Als Elektronen-Akzeptoren ohne wesentlichen Donatorcharakter lassen sich

1. aromatische Kohlenwasserstoffe,
2. elektronenaffine Olefine, z. B. Phenyläthylene, sowie
3. konjugierte Diolefine

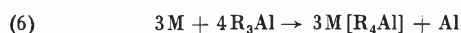
mit Erfolg einsetzen.

Naphthalin als Komplexbildner

Neben dem elektrischen Strom wurde für diese Reaktionen in den Alkali-Metallen ein anderes geeignetes Reduktionsmittel gefunden.

Bei der elektrochemischen Reduktion wurde, um ausreichende Stoffumsätze bei den relativ schlechten Leitfähigkeiten zu erzielen, Alkali-tetraäthyl-aluminium als Leitsalz benutzt; außerdem mußten in einigen Fällen Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma getrennt werden.

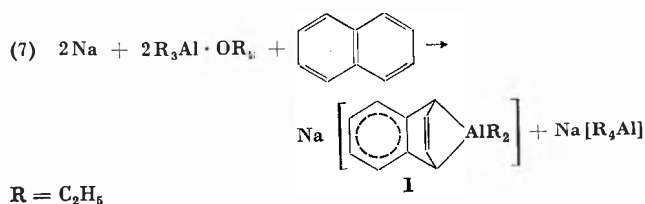
Vom Natrium^{19,20} und vom Lithium²¹ war bekannt, daß diese Metalle mit Trialkylaluminium zu Natrium- bzw. Lithium-tetraalkylaluminium reagieren, außerdem entsteht Aluminium-Metall:



R = C₂H₅ bzw. andere Alkylreste

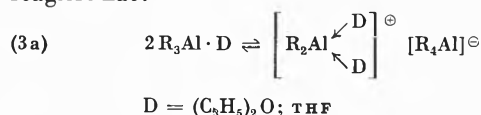
Kalium reagiert im Grunde analog, hier stören für eine Darstellung von Kalium-tetraäthylaluminium Folge-reaktionen des Kaliums mit dem gebildeten Komplex. Diese Reaktionen unterbleiben bei Natrium und Lithium.

Führt man diese Reaktion bei Gegenwart einer äquivalenten Menge Naphthalin in THF oder Äther durch, so erhält man ebenfalls Natrium-tetraäthyl-aluminium, jedoch nur 50%, bezogen auf umgesetztes Natrium. Aluminium-Metall erscheint nicht bzw. nur in ganz untergeordneter Menge, und statt dessen erhält man eine in Äther schwerlösliche, kristalline, gelbe Komplexverbindung mit der Struktur eines Natrium-1,4-diäthyl-aluminium-1,4-dihydronaphthalins (**1**)²²:



Die Verbindung (**1**) zeigt in γ -Picolin das einfache Molekulargewicht; das H-NMR-Spektrum in Pyridin-d₅ besitzt die beiden zu erwartenden Dubletts bei 4,32 ppm für die olefinischen und bei 7,01 ppm für die an Aluminium gebundenen cycloaliphatischen Protonen²².

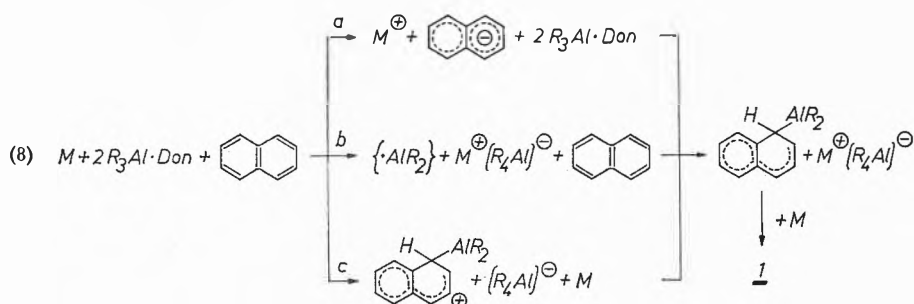
Da die beiden Organoaluminium-Komplexe aus Reaktion (7) eine Dialkyl- und eine Tetraalkylaluminiumgruppe besitzen, erscheint es sicher, daß das Trialkylaluminiumätherat aus seiner dissoziierten Form heraus reagiert hat:



Noch fehlen jedoch geeignete Versuche, die für Reaktion (7) die Frage entscheiden, ob das Dialkylaluminium-Kation oder das Naphthalin leichter reduzierbar ist und wer von beiden das Elektron vom Natrium übernimmt.

Erste Ergebnisse der Polarographie von Triäthylaluminium und von Naphthalin in Pyridinlösung mit Tetrabutylammoniumbromid als Leitsalz lassen nur das Halbstufenpotential der Aluminiumspezies (bei $\sim -1,6$ Volt) erkennen¹⁸, jedoch nicht das des Naphthalins ($> -2,4$ Volt). Bei Lösungen elektronenaffiner Kohlenwasserstoffe (z. B. von Anthracen und Tetracen) in Pyridin wird deren Halbstufenpotential durch Zusatz von Triäthylaluminium in positiver Richtung verschoben, jedoch in der Halbstufenhöhe durch die Aluminiumkonzentration wenig beeinflusst.

Für die Reaktion von Trialkylaluminium mit Alkali-metallen bei Gegenwart von elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen kann somit für den ersten Reaktionsschritt neben den beiden bereits diskutierten (a) und (b) auch eine Vorkomplexierung (c) – ähnlich wie beim starken Komplexbildner Pyridin – nicht ganz ausgeschlossen werden:



Anwendung eines HMO-Modells

Seit den Anfängen der MO-Theorie in der auf E. HÜCKEL²⁴ zurückgehenden Form sind die aromatischen Verbindungen Musterbeispiele für die Anwendung dieser Theorie. Dies gilt besonders auch für die bei der Elektronenaufnahme entstehenden Radikal-Anionen der Aromaten.

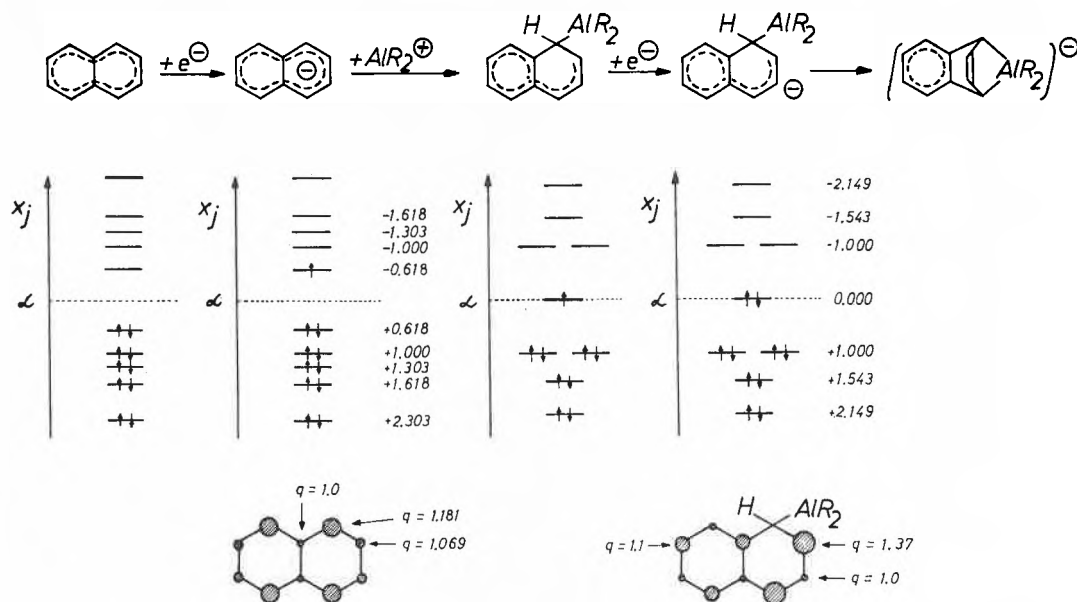


Abb. 2. HMO-Schema zur Bildung von (1). q = Ladungsordnung, zur Berechnung, s. Zitat ^{23a}, S. 369, 129

Nach dem HMO-Modell wird von einem π-Elektronensystem ein neuauftretendes Elektron im energetisch niedrigsten nicht oder nicht voll besetzten Molekül-Orbital aufgenommen; beim Naphthalin ist es das antibindende Molekül-Orbital mit dem Eigenwert-Koeffizienten -0,618. Je energetisch tiefer dieses Orbital liegt, um so leichter ist der Kohlenwasserstoff reduzierbar²³.

Es wurde nun versucht, am Beispiel der Reaktion von Natrium, Triäthyl-aluminium und Naphthalin ein HMO-

Modell zu entwickeln, wozu Modellvorstellungen über den Verlauf der polarographischen Reduktion von Aromaten anregen^{23a}. Wie später noch gezeigt werden wird, erwies sich dieses HMO-Modell als sehr fruchtbar zur Erklärung von Reaktionsverlauf und Reaktionsprodukten bei Reaktionen mit anderen Kohlenwasserstoffen und erlaubt sowohl die Auswahl geeigneter Reaktionspartner wie auch die Vorhersage, an welchen Positionen das Aluminium mit hoher Wahrscheinlichkeit gebunden sein wird.

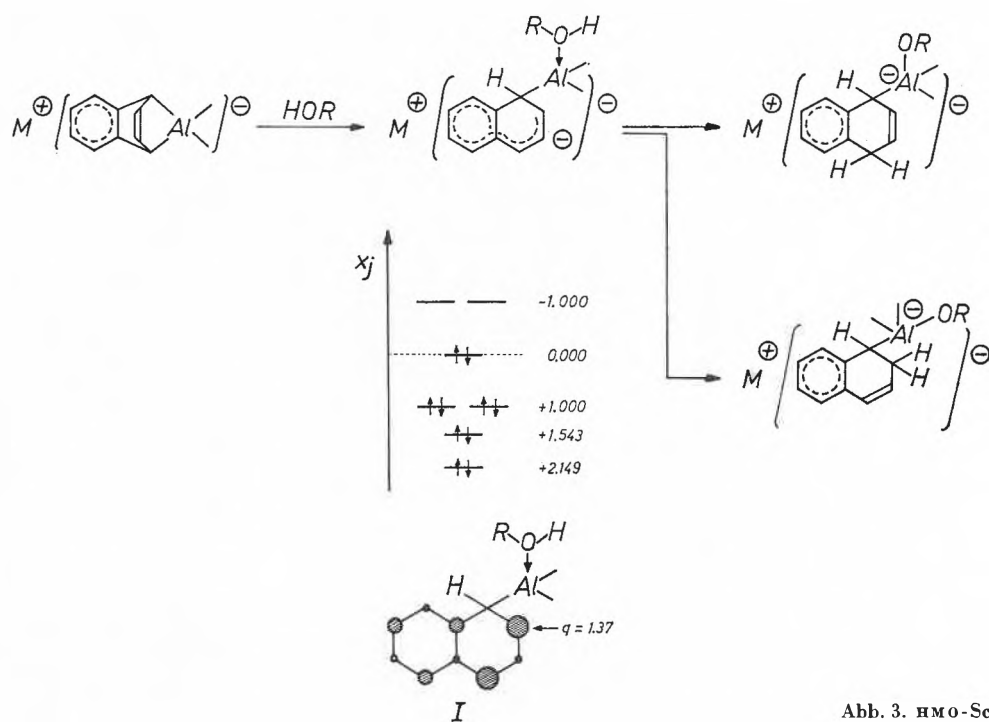
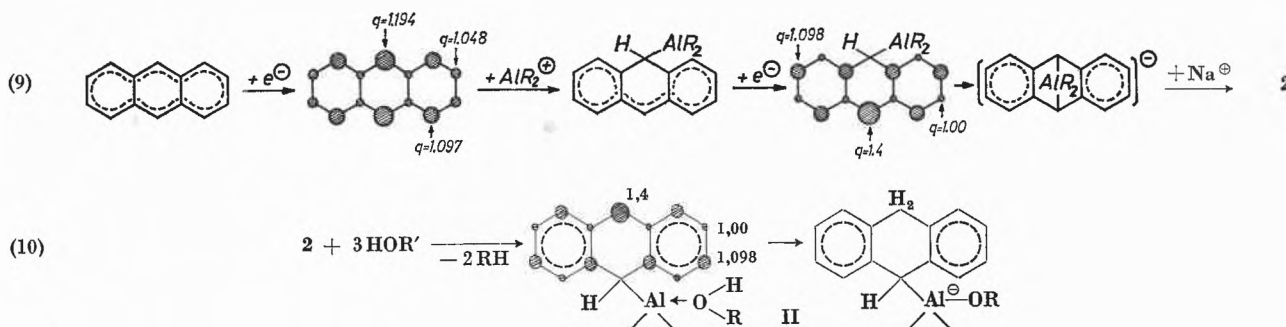


Abb. 3. HMO-Schema für die Protonolyse von (1)

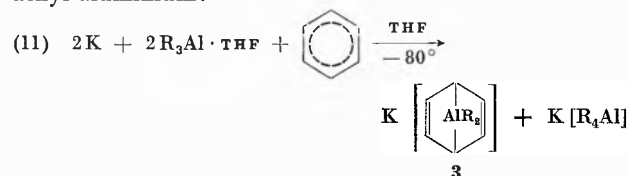
Ungeachtet der Unsicherheiten über den wahren Reaktionsverlauf bei der Reaktion von Natrium mit Triäthyl-aluminium bei Gegenwart von Naphthalin wird für das HMO-Schema angenommen, daß der Kohlenwasserstoff zunächst durch Aufnahme eines Elektrons in sein Radikalanion übergeht. Durch die höchste Ladungsordnung q im Anion ist damit die Stelle festgelegt, an die das Diäthyl-aluminium-Kation sich addiert. Durch Knüpfung einer Al-C-Bindung kann dann ein neues π -Elektronensystem entstehen, das, da es sich um ein alternierendes System^{23a} mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen und von Zentren handelt, ein einzelnes Elektron in einem nichtbindenden Molekül-Orbital besitzt und daher leichter reduzierbar als das Naphthalin-Anion ist (Abb. 2). Diese weitere Elektronenaufnahme durch das Radikal würde zu einem Carbanion führen, dessen Ladungsdichte an den Positionen 2 und 4 am größten ist, und zwar bei Vernachlässigung des Einflusses durch die Diäthyl-aluminium-Gruppe gleichwertig in beiden Stellungen. Wohl überwiegend aus sterischen Gründen – die Bildung eines Fünfringes ist gegenüber der eines Dreiringes bevorzugt – erscheint es plausibel, daß die Verknüpfung der Diäthyl-aluminium-Gruppe nur mit dem C-Atom in Position 4 erfolgt und damit (1) bildet. Für die Protonolyse der metallorganischen Verbindung würde dieses Argument nicht mehr gelten. Auf den ersten Blick sollte die Protonolyse von (1) zur Bildung von 1,4-Dihydronaphthalin führen; man erhält jedoch Mischungen von 1,4- und 1,2-Dihydronaphthalin, je nach Lösungsmittel und Bedingungen in wechselnden Verhältnissen. Wendet man das HMO-Modell auch auf die Reaktion von (1) mit Alkohol oder Wasser unter der Annahme an, daß zunächst durch Bildung eines Donator-Akzeptor-Komplexes eine Al-C-Bindung gelöst wird, so würde ein π -Elektronensystem mit den höchsten Ladungsdichten in den Positionen 2 und 4 entstehen. Die Addition der Protonen an die gleichwertigen Stellungen 2 und 4 sollte folglich zu einer 1 : 1-Mischung der beiden Isomeren führen (Abb. 3). Tatsächlich erhält man 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin im Verhältnis 1,2 : 0,8 bis 1,4 : 0,6²².



Anthracen ist elektronenaffiner als Naphthalin. Anhand eines ganz analogen HMO-Schemas, wie es bei Naphthalin entwickelt wurde, läßt sich auch der steri-

sche Ablauf der glatt verlaufenden Reaktion zwischen Natrium, Anthracen und Triäthyl-aluminium beschreiben: die Diäthyl-aluminium-Gruppe überbrückt die 9- und 10-Stellung im Dihydroanthracen. Bei der Protonolyse von (2) wird 9,10-Dihydroanthracen erhalten, in dem Zwischenprodukt (II) gibt es neben der Position 10 kein alternatives Zentrum hoher Ladungsordnung, ganz im Gegensatz zu dem Dihydronaphthalin-System (I), s. Abb. 3.

Benzol ist wesentlich weniger elektronenaffin als Naphthalin, und so reicht Natrium zwar als Reduktionsmittel für die Aluminium-Verbindung aus, nicht jedoch für die Übertragung eines Elektrons auf das Benzol: Natrium, Benzol und Triäthylaluminium bilden Natrium-tetraäthyl-aluminium und Aluminium gemäß Gl. (6), Benzol bleibt unumgesetzt. Besser als Reduktionsmittel geeignet ist Kalium, von dem bekannt²⁵ ist, daß es bei -80°C in Dimethoxyäthan Benzol zum Monoanion reduziert. Das Benzolradikal-anion kann durch sein ESR-Spektrum nachgewiesen werden. Man findet es als Zwischenprodukt auch in Reaktionsmischungen von Kalium, Triäthylaluminium und Benzol in THF bei -80°C . Innerhalb weniger Tage geht bei -80°C alles Kalium in Lösung, und man erhält eine Lösung der Komplexverbindung (3)²² zusammen mit Kalium-tetraäthyl-aluminium:

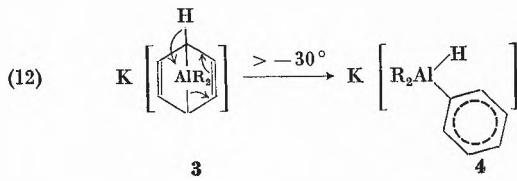


(3) verhält sich beim Erwärmen unterschiedlich.

Wird die Reaktionslösung sehr rasch von -80 auf etwa -15°C erwärmt, so scheidet sich Kalium-Metall aus; die Reaktion, die zur Komplexbildung führt, scheint reversibel zu sein. Das wird bei den Komplexen mit den elektronenaffineren Naphthalin und Anthracen nicht beobachtet. Die Komplexverbindung des Naphthalins (1) zerfällt erst beim Erhitzen auf $> 140^\circ\text{C}$, dabei entstehen Aluminium-metall und Naphthalin.

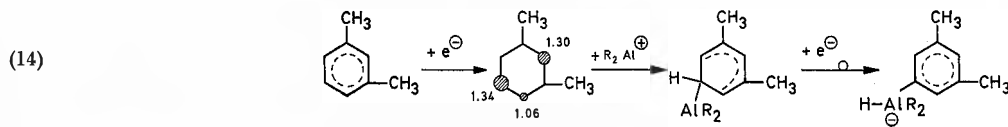
Erwärmt man die Benzol-Reaktionsmischung langsam auf oberhalb -30°C , so erfolgt eine irreversible Umlagerung von (3) unter Wanderung eines Hydrid-Was-

serstoffs vom Cyclohexadienyl-Rest an das Aluminium; der Kohlenwasserstoff-Rest wird zur Phenylgruppe:



(3) und (4) unterscheiden sich charakteristisch durch ihre Hydrolyseprodukte. (3) bildet Cyclohexadien, (4) eine 1 : 1-Mischung von Wasserstoff und Benzol.

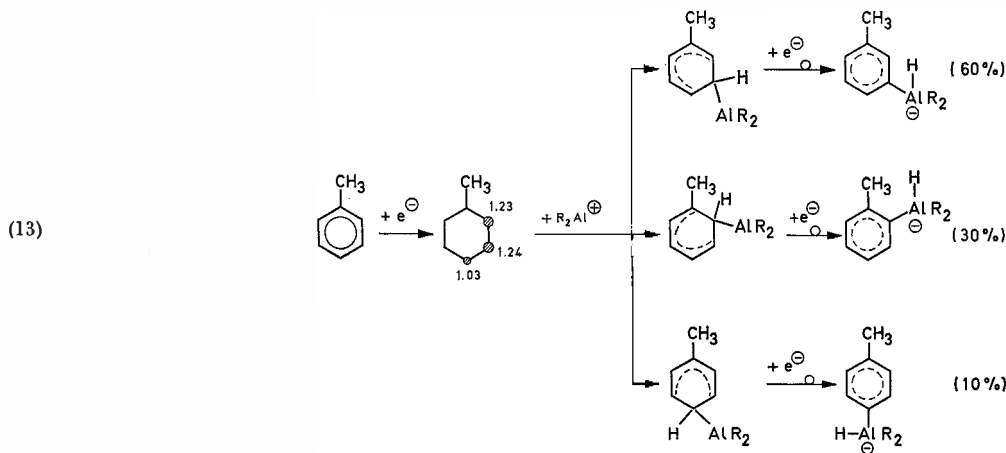
Die Reaktion von Kalium mit Triäthyl-aluminium



und Benzol bei +20°C führt zu (4) und Kalium-tetraäthyl-aluminium.

Wie empfindlich der sterische Verlauf der Reaktion zwischen Alkalimetall, Trialkyl-aluminium und einem Aromaten auf unterschiedliche Ladungsdichten im Kohlenwasserstoff-anion reagiert, soll am Beispiel des Toluols demonstriert werden.

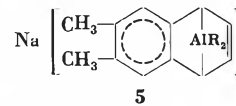
Führt man die Umsetzung von Kalium und Triäthyl-aluminium mit Toluol in THF bei 20°C durch, so erhält man – analog wie beim Benzol – komplexes Kalium-diäthyl-tolyl-aluminium-hydrid und Kalium-tetraäthyl-aluminium. Mit Deuteriumoxid können die von Aluminium besetzten Positionen markiert werden; es entsteht ein Gemisch von *m*-, *o*- und *p*-Deuterotoluol im Verhältnis 60 : 30 : 10. Die Bevorzugung der Positionen in der Reihenfolge *meta* > *ortho* > *para* für die Bindung des Aluminiums läßt sich aus den fallenden Werten für die Ladungsordnungen im Toluol-Anion bereits ableiten:



Methyl-Substitution im Benzol führt zur Verminderung der Elektronenaffinität des Kohlenwasserstoffs. Daher verschlechtern sich auch die Ausbeuten an komplexer Aluminium-Verbindung. So wird mit Kalium, Triäthylaluminium und Dimethylbenzol (Xylol) bereits aus 20 bis 40% des umgesetzten Kaliums Aluminium-Metall durch die Nebenreaktion nach Gl. (6) gebildet, und mit Hexamethylbenzol findet keine Reaktion unter Einbeziehung des Kohlenwasserstoffs mehr statt.

Der mit *m*- und *p*-Dimethylbenzol richtig reagierende Anteil führt zu Reaktionsprodukten, in denen das Aluminium in der Position gebunden ist, die sich aus der Bestimmung der Ladungsordnungen im Kohlenwasserstoff-anion vorhersehen läßt:

In partiell durch Methylgruppen substituierten Naphthalinen bewirkt die Verminderung der Elektronenaffinität im substituierten Ring, daß die Diäthyl-aluminium-Gruppe nur im unsubstituierten Ring gebunden wird, z. B. entsteht aus 2,3-Dimethylnaphthalin²²:

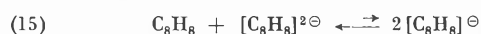


Untersuchung der Komplexbildung mit zyklischen (4N + 2) π-Elektronensystemen

Es zeigte sich jedoch im Verlauf der Untersuchungen, daß die Forderung nach möglichst hoher Elektronenaffinität für den an Aluminium zu komplexierenden Kohlenwasserstoff in einer Richtung eingeschränkt werden muß.

Cyclooctatetraen ist ein sehr elektronenaffiner Kohlenwasserstoff, der mit Alkalimetall glatt zu den Dialkali-Verbindungen reagiert²⁶. Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff sollte daher für die Komplexierung an Organoaluminium ein besonders geeigneter Reaktionspartner sein. Bei der Durchführung des Experimentes wurde jedoch nur die Dialkali-Verbindung des Cyclooctatetraens, aber kein Aluminium-Komplex erhalten²⁷.

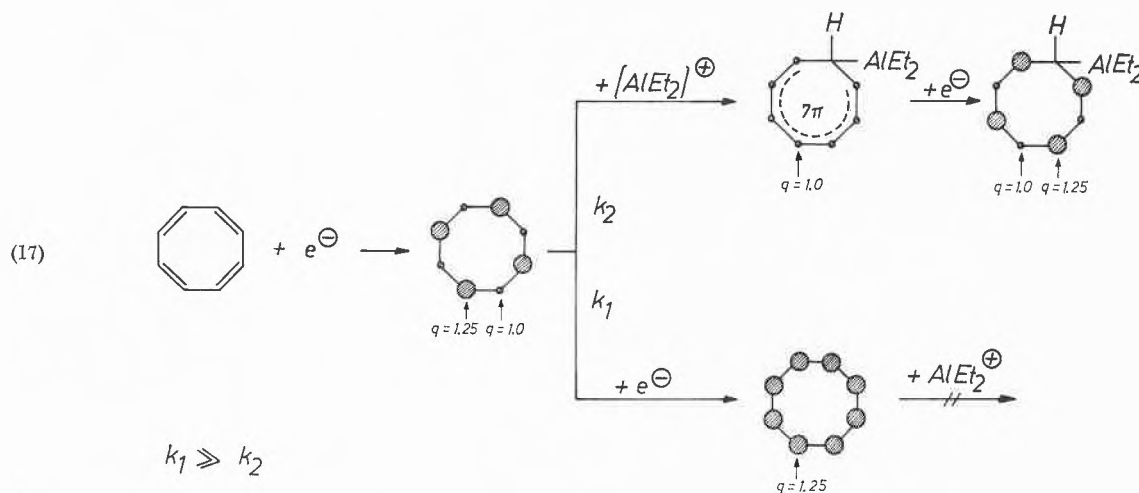
Das Dianion des Cyclooctatetraens ist ein Ringsystem mit 10 π -Elektronen; es gehorcht damit der Hückel-Regel, nach der zyklische $(4N + 2)$ π -Elektronensysteme besonders stabil sein sollen. Die Reaktion des primär gebildeten Mono-anions des Cyclooctatetraens zum stabilen Dianion scheint daher sehr viel rascher als die Addition des Diäthylaluminium-Kations an das Monoanion abzulaufen ($k_1 \gg k_2$ in Gl. 17). Der außerordentlich leichte Übergang vom Mono- ins Dianion zeigt sich auch in der Gleichgewichtslage für das Disproportionsgleichgewicht (15), dessen Konstante zu 10^{-8} bis 10^{-9} bestimmt wurde²⁸.



Die Verhältnisse sind hier völlig verändert gegenüber dem System mit Naphthalin-anion, dessen Disproportionsgleichgewicht weitgehend auf der Seite des Monoanions liegt²⁹:

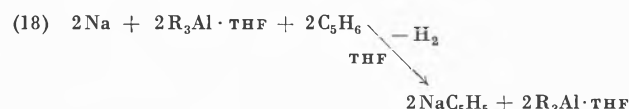


Im Dianion des Cyclooctatetraens sind die Ladungen beider zusätzlichen Elektronen gleichmäßig auf die 8 Kohlenstoffzentren verteilt (Gl. 17). Da keine Zentren höherer Ladungsdichte vorliegen, ist die Neigung des Dianions, gegenüber dem Diäthylaluminium-Kation als Elektronen-Donator zu wirken, sehr gering. Daher wird keine Komplexierung beobachtet. Ähnliche Überlegungen gelten auch für das Cyclopentadienyl-anion, einem zyklischen 6π -Elektronensystem, das auch der



Hückel-Regel gehorcht. Die Ladungen der 6π -Elektronen sind gleichmäßig auf 5 Kohlenstoffzentren verteilt.

Mischungen von Cyclopentadien, Alkalimetall und Trialkylaluminium reagieren in THF unter Wasserstoffentwicklung zu Alkalicyclopentadienyl. Komplexierung an Aluminium findet unter diesen Bedingungen nicht statt²⁷. Bei Abwesenheit eines Äthers löst sich Alkalicyclopentadienyl – wohl unter Komplexbildung – in Triäthylaluminium auf; mit Äther (bzw. THF) wird der Komplex wieder gespalten:



Elektronenaffine Äthylenderivate als Komplexbildner

Für vergleichbare π -Elektronensysteme läßt sich das Reduktionspotential (polarographisches Halbstufenpotential) als lineare Regression des Koeffizienten des niedrigsten antibindenden Molekül-Orbitals darstellen³⁰ (s. Abb. 4). Danach sollten Stilben (1,2-Diphenyläthylen) und Tolan (1,2-Diphenylacetylen) in ihrer Elektronenaffinität in etwa dem Anthracen, Butadien-(1,3) und Styrol (Phenyläthylen) dem Naphthalin und Äthylen dem Benzol entsprechen. Die Analogie von Äthylen und Benzol kann nur mit starker Einschränkung gelten, da beide π -Elektronensysteme nicht vergleichbar sind. Der Versuch, Äthylen mit Alkalimetall und Trialkylaluminium umzusetzen, zeigt dann auch sofort, daß Äthylen wesentlich schwerer reduzierbar ist als Benzol.

Es gelang nur, mit Lithium und Trimethylaluminium in THF bei $\sim -10^\circ C$ ein Reaktionsgemisch zu erhalten, dessen Zusammensetzung – ohne weitere Versuche zur Auftrennung – dem nach Gl. (20) erwarteten Ergebnis entsprach: bei der Alkohololyse wurden Methan und Äthan

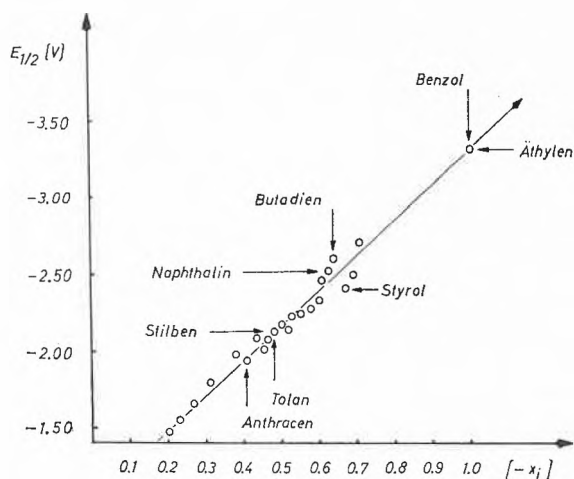
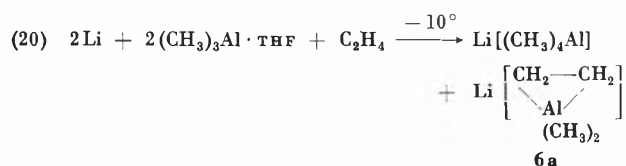
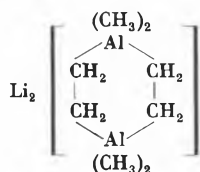


Abb. 4. Regression von polarographischem Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) und π - σ -Eigenwert-Koeffizienten (x_j). Die Werte für Benzol und Äthylen sind extrapoliert

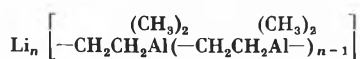
annähernd im richtigen Verhältnis 6,5 : 1 (Ber. 6 : 1) gefunden²⁷.



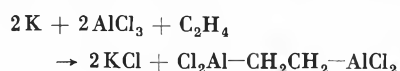
Die Beschreibung von (6a) als Alumina-cyclopropan-Derivat ist rein formal und nicht experimentell gesichert. Es kann sich auch um ein dimeres Anion mit Sechsringsstruktur



oder um ein hochmolekulares Anion handeln:



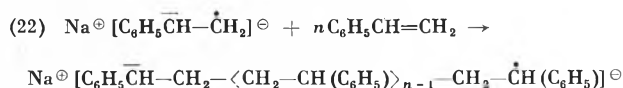
Die Bildung von 1,2-Bis-[dichloraluminium-]äthan³¹ aus Aluminiumchlorid, Äthylen und Kalium basiert wahrscheinlich auf einer analogen Reaktion:



Besser als Äthylen für die Komplexierung an Aluminium geeignete Olefine sind Phenyl-substituierte Äthylene, z. B. Styrol und Stilben. Vom Styrol ist durch klassische Arbeiten bekannt, daß dieser Kohlenwasserstoff durch Alkalimetalle in einer stufenweise verlaufenden metallorganischen Reaktion polymerisiert. Der erste Schritt, die Bildung der metallorganischen Verbindung:



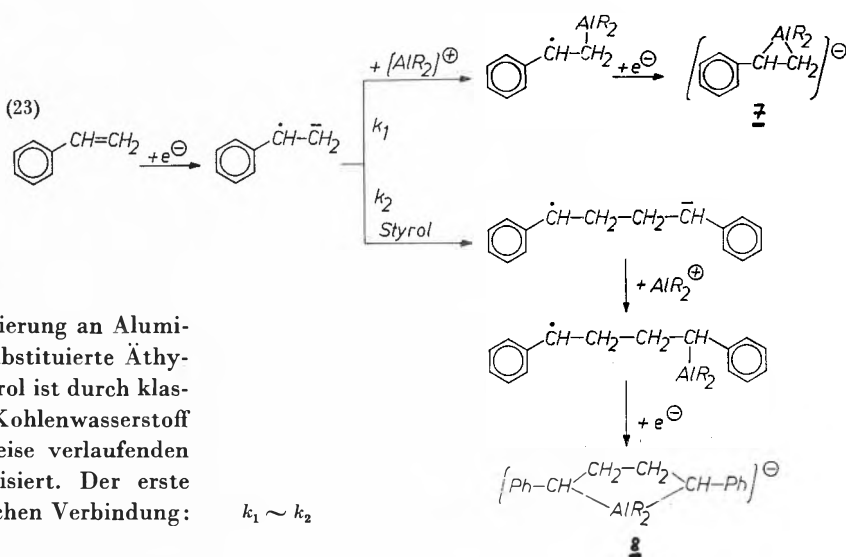
verläuft offenbar viel langsamer als die nachfolgenden Polymerisationsschritte,



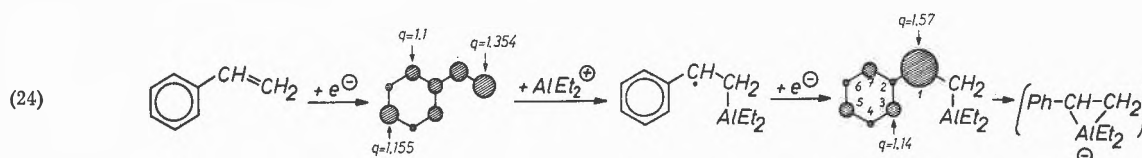
und so ist es bisher nicht gelungen, das primäre Dinatrium-styrol zu isolieren.

Dagegen gibt es eine Reihe von Methoden, derartige instabile oder sehr reaktive alkaliorganische Verbindungen indirekt nachzuweisen. So fingen ZIEGLER und Mitarbeiter³² das erste metallorganische Produkt der Reaktion von Lithium mit Butadien ab, indem sie die Umsetzung bei Gegenwart von N-Alkylanilin durchführten. Das Amin reagierte nicht mit dem Lithiummetall, zersetzte jedoch die metallorganische Verbindung zu Buten-(2) und Lithium-alkylanilid. WEYENBERG und Mitarbeiter³³⁻³⁵ benutzen die «Eintopfreaktion» von Alkalimetall, ungesättigtem oder aromatischem Kohlenwasserstoff und Trimethyl-silicium-chlorid zur Silylierung der Kohlenwasserstoffe. Ihnen gelang es so z. B. auch, das Styroldianion als 1,2-Bis-[trimethylsilyl]-1-phenyl-äthan abzufangen, ebenso wie sie das wenig elektronenaffine Benzol in einer analogen Reaktion in das Bis-[trimethylsilyl]-cyclohexadien umwandeln konnten. Auch die Reduktionen von ungesättigten organischen Verbindungen durch Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak oder anderen solvatisierenden Lösungsmitteln gehören in diese Klasse von Reaktionen.

Setzt man eine 2 : 1-Mischung von Triäthylaluminium und Styrol in THF mit Kalium um (das Kalium wird in kleinen Stücken portionsweise zugegeben), so können neben Kalium-tetraäthyl-aluminium zwei Komplexverbindungen (7) und (8) mit K^\oplus als Gegenion im Verhältnis 60 : 40 isoliert werden. Bei der Hydrolyse gibt (7) Äthylbenzol, (8) 1,4-Diphenylbutan. Die Addition des



Diäthylaluminium-Kationen an das Styrol-monoanion scheint demnach etwa gleich schnell zu verlaufen wie die Reaktion von Styrol mit dem Monoanion (Gl. 23). Ändert man die Versuchsbedingungen und fügt man Triäthylaluminium in THF entsprechend dem Fortgang der Reaktion Styrol und Kalium zu, hält also auf diese Weise die stationäre Konzentration an Styrol klein, so erhält man neben Kaliumtetraäthylaluminium nur (7). Bei umgekehrter Versuchsführung, d. h. beim Zutropfen von Triäthylaluminium-tetrahydrofuranat zu einer Mischung von Kalium und Styrol, findet man bei der Hydrolyse neben wenig Äthylbenzol 1,4-Diphenylbutan aus (8) und Dihydro-oligomere des Styrols mit dem um 2 vermehrten 3-, 4-, 5- und 6fachen Molekulargewicht des Styrols²⁷.



Entsprechend dem HMO-Schema (24) wird die Diäthylaluminium-Gruppe an der Stelle höchster Ladungsordnung im Styrol-monoanion angelagert. Das intermediär auftretende Radikal, das sich ebenso wie die analogen Aluminium-Derivate der Kohlenwasserstoff-Radikale bisher nicht nachweisen ließ, besitzt ein π -Elektronensystem analog dem Benzylradikal; durch Aufnahme eines weiteren Elektrons in das einfach besetzte nichtbindende Molekül-Orbital entsteht ein Carbanion mit der höchsten Ladungsordnung in Position (1). Ob es jetzt allerdings zur letzten Verknüpfung von Al und C und damit zur Ausbildung einer Alumina-cyclopropan-Struktur kommt, muß vorläufig offen gelassen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 5a) sind die Signale der Phenylprotonen beträchtlich nach höheren Feldern hin verschoben, und zwar das *meta*-ständige Proton von 2,8 nach 3,12 ppm, das *o*-Proton von 2,8 nach 3,33 ppm und vor allem das *p*-Proton von 2,8 nach 3,75 ppm. Aus dieser

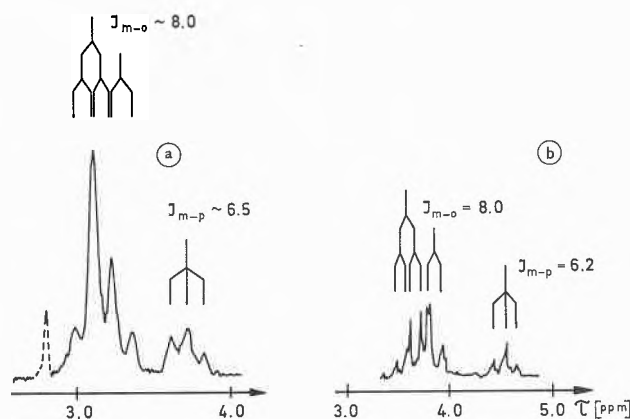


Abb. 5. H-NMR-Signale der Phenylgruppen: a) für (7) in THF; b) für Benzyl-Lithium³⁸. 60 MHz; innerer Standard: (CH₃)₄Si

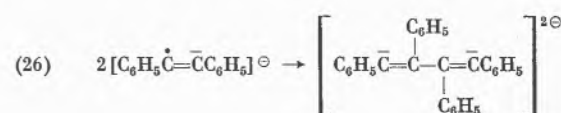
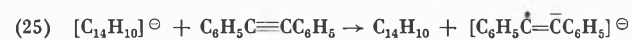
starken Abschirmung kann man auf eine erhöhte Ladungsdichte im Phenylrest und hier besonders in der *p*-Position schließen.

Ein sehr ähnliches Spektrum (Abb. 5b) für die Phenylprotonen, mit noch wesentlich stärkerer Abschirmung, zeigt Benzyl-Lithium³⁸ in THF-Lösung. Aus der Größe der chemischen Verschiebung relativ zu der Lage der Protonen des in THF gelösten Benzols und bei Annahme einer Verschiebung um 10 ppm pro Elektron³⁹ ergeben sich für die Positionen im Phenylrest die in Tabelle 1 angegebenen zusätzlichen Ladungen. Aus dem Vergleich mit den für Benzyl-Lithium und den nach der HMO-Methode berechneten Werten folgt, daß es sich bei (7) sicher nicht um eine reine Carbanion-Struktur handelt.

Tabelle 1. Vergleich der zusätzlichen Ladungen an verschiedenen Positionen im Phenylrest

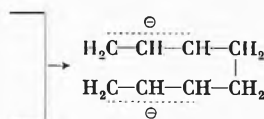
in Position	7	Benzyl-Li	Benzyl-anion nach HMO-Methode
<i>ortho</i>	0,05	0,12	0,14
<i>meta</i>	0,03	0,10	0,00
<i>para</i>	0,095	0,18	0,14

Tolan ist elektronenaffiner als Anthracen (s. Abb. 4), es läßt sich daher mit Alkali-anthracen in sein Monoanion überführen:



Das Monoanion dimerisiert sich rasch zum Dianion (Gl. 26), das bei der Hydrolyse 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien-(1,3) gibt. Zum gleichen Dianion gelangt man, wenn Tolan und Lithium im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt werden. Arbeitet man mit Lithium im Überschuß, so ist das Hauptprodukt der Hydrolyse wahrscheinlich 1,2,3-Triphenyl-naphthalin⁴⁰⁻⁴².

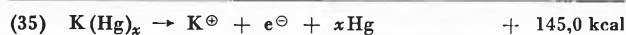
Arbeitet man bei Gegenwart von Trialkylaluminium, so können durch Komplexbildung die Folgereaktionen des Tolan-anions unterdrückt werden. Es wurde bereits erwähnt, daß Trialkylaluminium bei Abwesenheit von Donatoren nur eine äußerst geringe Leitfähigkeit besitzt und daher auch nur in ganz geringem Maße in Ionen dissoziiert sein kann. Tolan reagiert dementsprechend in Benzol als Lösungsmittel mit Natrium und Triäthyl-



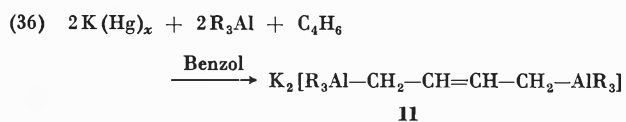
bzw. die Reaktion des Butadien-dianions mit Butadien.

In dem noch stärker solvatisierenden Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) erhält man auch bei Gegenwart von Trialkylaluminium Butadien-Polymere.

Erniedrigt man die Reduktionskraft des Kaliums, d. h. löst man das Metall in Quecksilber zu einem $\sim 0,5$ prozentigen Kaliumamalgam, so müssen jetzt 145 kcal/g-Atom für die Ionisierung des Kaliums aufgewandt werden, und dieser Wert entspricht ziemlich genau der Ionisierungsarbeit des Natriums mit 144,45 kcal/g-Atom.



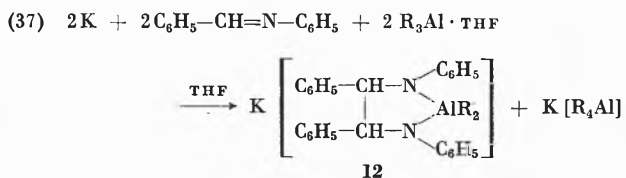
Mit Kaliumamalgam⁴⁶, Triäthylaluminium und Butadien in Benzol als Lösungsmittel bleibt die Reaktion wieder auf der Stufe des Butadien-anions stehen. Wegen fehlender Dissoziation des Trialkylaluminiums in Benzol wird (II) gebildet, in dem 2 Mol Trialkylaluminium pro Butadien-dianion gebunden sind:



Natrium-Metall verhält sich, wie nach Vergleich der Ionisierungsarbeiten zu erwarten war, völlig analog und bildet die entsprechende Natriumverbindung.

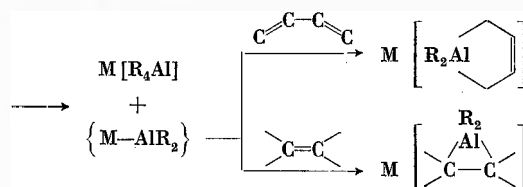
Ungesättigte Systeme mit Heteroatomen

Die Komplexierung elektronenaffiner Kohlenwasserstoffe an die Diäthylaluminium-Gruppe läßt sich auch auf Mehrfachbindungssysteme mit Heteroatomen übertragen. Als Beispiel soll hier das Benzyliden-anilin dienen. Allerdings ist beim Anion dieses Imins die Tendenz zur Dimerisierung sehr stark, und so ist es bisher nur gelungen, die Komplexverbindung (12) des Dialkylaluminium-Kations an das Dianion des dimeren Benzylidenanilins zu isolieren⁴⁹:



Ausblick

Formal entsprechen die in diesem Aufsatz behandelten Reaktionen der Addition eines – bisher hypothetischen – Alkali-dialkylaluminiums an elektronenaffine Doppelbindungssysteme:



Bei 1,3-Dienen erfolgt 1,4-Addition. Man erhält so aus Monoolefinen *bifunktionelle*, aus Diolefinen oder Aromaten *ungesättigte, bifunktionelle* Organoaluminium-Verbindungen. Die Stellen, an denen sich die Dialkylaluminiumgruppe addiert, lassen sich anhand der HMO-Schemata und einfacher Rechnungen bestimmen. Das HMO-Modell leistet hier dasselbe wie die Regel von MARKOWNIKOFF für die Vorherbestimmung der Additionsrichtung bei der von ZIEGLER und Mitarbeitern entdeckten Anlagerung von Al-H- bzw. Al-C-Bindungen in Dialkylaluminiumhydriden bzw. Trialkylaluminium-Verbindungen an 1-Alkene⁵⁰.

Für die neuen Komplexverbindungen kann man auf Grund der sehr reaktionsfähigen Bindung zwischen Aluminium und elektronenaffinem Kohlenwasserstoff eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten erwarten. Bei der Übertragung der von den *Alkylaluminium*-Verbindungen her bekannten Reaktionen muß man beachten, daß sich der komplexgebundene elektronenaffine Kohlenwasserstoff bei manchen Reaktionen anders verhält als gesättigte aliphatische Alkylreste $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

① So wird bei der *Oxydation* von (I) Naphthalin, bei der von (10) Butadien gebildet, während bei Alkylaluminium-Verbindungen Sauerstoff zwischen C- und Al-Atom eingebaut wird und Aluminium-alkanolate⁵¹ entstehen.

② Enthalten die Komplexe in Allylstellung gebundenes Aluminium – das ist immer bei der 1,4-Addition an 1,3-Diene der Fall –, so führt die *Protonolyse* nicht zu einheitlichen Reaktionsprodukten. Normalerweise findet sich nach der Hydrolyse einer aluminiumorganischen Verbindung der Wasserstoff an der vorher vom Aluminium besetzten Stelle. Man benutzt daher die Hydrolyse oder besonders die Deuterolyse auch zur Strukturaufklärung aluminiumorganischer Verbindungen. Bei – im

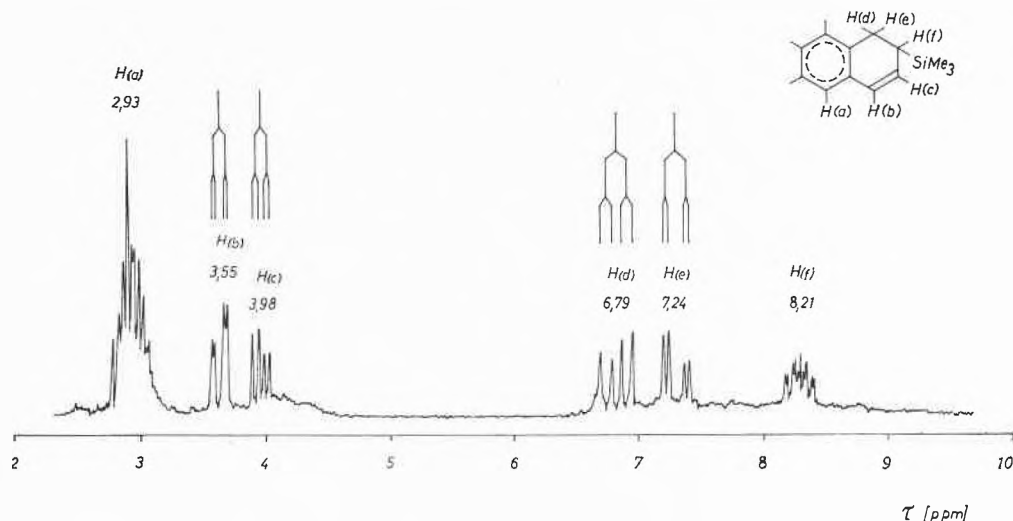


Abb. 7. H-NMR-Spektrum von (14) in Benzol- d_6 ; 100 MHz; innerer Standard $(CH_3)_4Si$. Kopplungskonstanten [Hz]:

J_{bc} 9,5; J_{de} 15,5
 J_{cf} 5,5; J_{df} 8,5
 J_{bf} 1,2; J_{ef} 4,5

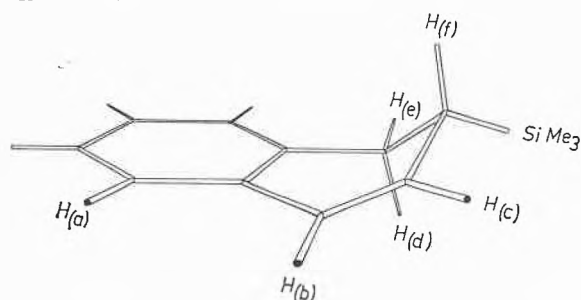


Abb. 8. Struktur von 2-Trimethylsilyl-1,2-dihydro-naphthalin (14)

weitesten Sinn – «Allyl»-Aluminium-Verbindungen $>AlCH_2-CH=CH-R$ gilt dies nicht mehr; vgl. auch das Verhalten von (1) (s. S. 186) bei der Protonolyse, die ein Gemisch von 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin liefert, und von (10), bei dem – je nach den Bedingungen – zwischen 95% Buten-(1)/5% Buten-(2) und einer Mischung im Verhältnis 1 : 1 verschiedene Gemische beider Isomeren anfallen. Dieses Verhalten ist eine gemeinsame Eigen-

schaft von Allyl-aluminium-Verbindungen⁶² und allgemein metallorganischer Allylverbindungen.

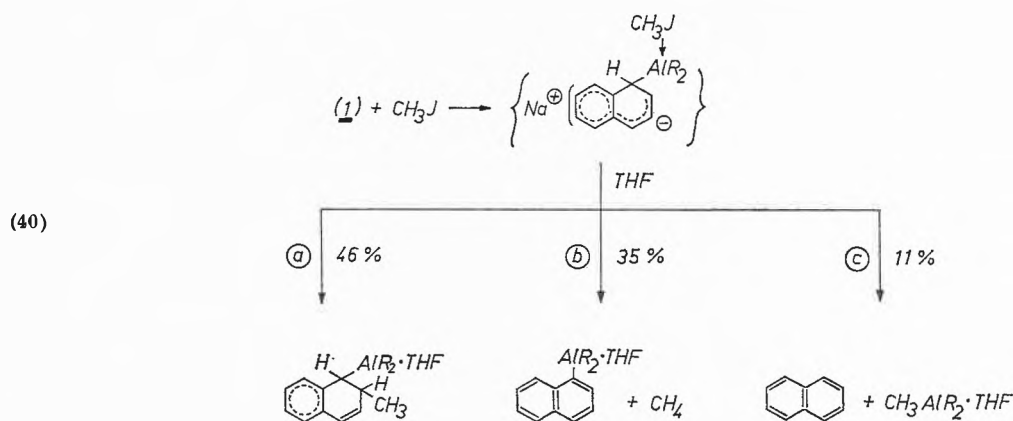
③ Alkali-tetraalkylaluminium-Verbindungen reagieren mit Alkyl-halogenid, z.B. Methyljodid, bei Normal- oder wenig erhöhter Temperatur überwiegend im Sinne folgender Reaktionsgleichung



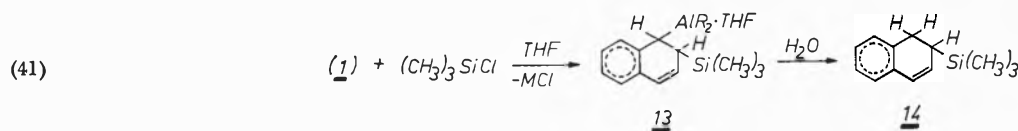
Aus drei verschiedenen Reaktionsprodukten, die bei der Umsetzung von (1) mit Methyljodid erhalten werden, kann man schließen, daß sich das primäre, instabile Zwischenprodukt auf verschiedene Weise stabilisiert:

- Addition von CH_3^{\oplus} an das Allylanion.
- Hydridabstraktion durch das CH_3^{\oplus} -Kation und Methanbildung.
- Ablösung der Diäthylaluminiumgruppe als Methyl-diäthyl-aluminium und Rückbildung von Naphthalin.

In allen Fällen entsteht außerdem Natriumjodid.



④ Die Bindungen zwischen Aluminium und Kohlenwasserstoff scheinen im allgemeinen reaktiver als die zwischen dem Metall und einem Alkylrest zu sein. Bei der Reaktion von (1) mit Trimethylsiliciumchlorid wird der Dihydronaphthalin-Rest in 2-Stellung silyliert. Durch Hydrolyse entsteht aus (13) 2-Trimethylsilyl-1,2-dihydronaphthalin (14)⁵³:



Die Struktur von (14) ergibt sich aus dem NMR-Spektrum (Abb. 7 und 8).

Literatur

1. H. LEHMKUHL, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1090, *Intern. Ed.* 3 (1964) 107; siehe auch HOUBEN-WEYL, Band XIII/4: *Metallorganische Verbindungen* III, S. 95-134, Verlag Thieme, Stuttgart 1970. - Hinsichtlich der Verwendung aluminiumorganischer Komplexverbindungen für elektrochemische Synthesen s. folgende Übersichtartikel: K. ZIEGLER, *Chem.-Ing.-Techn.* 35 (1963) 325, R. DÖTZER, *Chem.-Ing.-Techn.* 36 (1964) 616.
2. A. W. LAUBENGAYER und W. F. GILLIAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 477.
3. K. S. PITZER und H. S. GUTOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 2204.
4. N. DAVIDSON und H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 316.
5. E. G. HOFFMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 104, 114.
6. E. BONITZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 88 (1955) 742; *Angew. Chem.* 67 (1955) 525.
7. H. LEHMKUHL und H.-D. KOBBS, *Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 11.
8. K. ZIEGLER und H. LEHMKUHL, *Z. anorg. allg. Chem.* 283 (1956) 414.
9. H. LEHMKUHL, G. FUCHS und R. KÖSTER, *Tetrahedron Letters* 1965, 2511.
10. E. ZIEGLER, G. FUCHS und H. LEHMKUHL, *Z. anorg. allg. Chem.* 355 (1967) 145.
11. B. EMMERT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 47 (1914) 2598; 49 (1916) 1060; 50 (1917) 31; 53 (1920) 370; B. EMMERT und R. BUCHERT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 54 (1921) 204.
12. C. R. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924) 414.
13. H. J. BOWER, J. A. McRAE und M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc. [A]* 1968, 2696.
14. A. A. ZIYAIEV *et al.*, *Zhur. Org. Khim. SSSR* 1 (1965) 1884 (engl. 1918).
15. C. D. SCHMULBACH, C. C. HINCKLEY und D. WASMUND, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6600.
16. J. J. EISCH und R. M. THOMPSON, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4171.
17. A. CISAK und P. J. ELVING, *Electrochimica Acta* 1965, 935.
18. E. LADANYI und H. LEHMKUHL, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlicht.
19. F. HEIN *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.* 141 (1924) 172.
20. A. V. GROSSE und J. M. MAVITY, *J. Org. Chem.* 5 (1940) 106.
21. E. B. BAKER und H. H. SISLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5193.
22. H. LEHMKUHL, *Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 20.
23. Vgl. z. B. a) E. HEILBRONNER und H. BOCK, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968. b) F. GERSON, *Chimia* 22 (1968) 293, 294.
24. E. HÜCKEL, *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 752, 827.
25. T. R. TUTTLE und S. I. WEISSMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5342.
26. T. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3784.
27. H. LEHMKUHL und J. ČULJKOVIĆ, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlicht. J. ČULJKOVIĆ, Dissertation, Universität Bochum 1969.
28. H. L. STRAUSS, T. J. KATZ und G. K. FRAENKEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2360.
29. G. J. HOIJTINK, *Rec. Trav. Chim.* 74 (1955) 1525. G. J. HOIJTINK *et al.*, *Rec. Trav. Chim.* 75 (1956) 487. N. S. HUSH und J. BLACKLEDGE, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 514.
30. s. z. B. A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley, New York/London 1961, S. 173 f.
31. R. VAN HELDEN *et al.*, *Tetrahedron Letters* 1959, Nr. 12, S. 24.
32. K. ZIEGLER *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* 511 (1934) 64.
33. D. WEYENBERG und L. H. TOPORCER, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2843; *J. Org. Chem.* 30 (1965) 943.
34. D. WEYENBERG, L. H. TOPORCER und A. E. BEY, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 4096.
35. D. WEYENBERG, L. H. TOPORCER und L. E. NELSON, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1975.
36. A. J. BIRCH, *Quart. Rev.* 4 (1950) 69.
37. W. HÜCKEL, *Fortschritte der chemischen Forschung*, Band 6, S. 197 f., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966.
38. V. R. SANDEL und H. H. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2328.
39. G. FRAENKEL *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5846.
40. L. J. SMITH und H. H. HOEHN, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 1184.
41. E. BERGMANN und O. ZWEECKER, *Liebigs Ann. Chem.* 487 (1931) 155.
42. E. BERGMANN und W. SCHREIBER, *Liebigs Ann. Chem.* 500 (1933) 118.
43. G. WILKE und H. MÜLLER, *Chem. Ber.* 89 (1956) 444; *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 222.
44. H. LEHMKUHL, *Angew. Chem.* 78 (1966) 675.
45. Bei Abwesenheit von Butadien reagiert Kaliumamalgam mit Triäthylaluminium zu Kaliumtetraäthylaluminium und Aluminiummetall. Natriumamalgam reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht. Vgl. H. LEHMKUHL und W. GRIMME, *Liebigs Ann. Chem.* 705 (1967) 1, 5, 11.
46. W. SCHLENK *et al.*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 47 (1914) 484.
47. W. SCHLENK und E. BERGMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 463 (1928) 281.
48. J. J. EISCH, D. D. KASKA und C. J. PETERSON, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 453.
49. H. LEHMKUHL, unveröffentlicht.
50. K. ZIEGLER *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* 589 (1954) 91; *Angew. Chem.* 64 (1952) 323; *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 121.
51. K. ZIEGLER, F. KRUPP und K. ZOSEL, *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 241.
52. H. LEHMKUHL und D. REINEHR, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlicht.
53. H. LEHMKUHL und H. KOCH, unveröffentlicht.