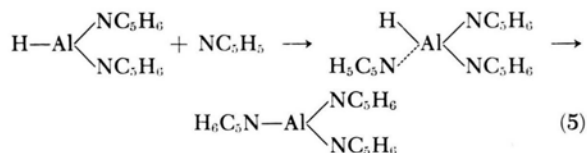




Freisetzung des Dihydro-pyridins mit Methanol behandelt  $[\text{AlH}(\text{NC}_5\text{H}_6)_2 + 3\text{ROH} \rightarrow \text{Al}(\text{OR})_3 + \text{H}_2 + 2\text{NC}_5\text{H}_7]$  und die dabei erwartungsgemäß entstehende farblose Lösung zur Identifizierung des oxydablen Dihydro-pyridins als Glutarialdehyddioxim<sup>2</sup> sofort mit einer methanolischen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid am Rückflußkühler gekocht. Hierbei bildete sich in der Tat unter Ammoniakentwicklung das erwartete Dioxim, das nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Aluminium-äthylats und -chlorids und Abdampfen des Lösungsmittels durch mehrfaches Sublimieren des Rückstandes und Waschen des Sublimats mit kaltem Wasser rein abgetrennt und durch Schmelzpunkt (174—175°) und Stickstoffgehalt (gef. 21,2, ber. 21,1%) identifiziert werden konnte<sup>3</sup>.

## 2. Die Additionsverbindung $\text{AlH}_3 \cdot 3\text{NC}_5\text{H}_5$

Das orangefarbene Umlagerungsprodukt  $\text{AlH}(\text{NC}_5\text{H}_6)_2$  (2b) schmilzt beim Erwärmen auf 60—70° teilweise unter Farbvertiefung und Zersetzung und ist in Benzol, Petroläther, Chloroform und Tetrahydrofuran unlöslich, während es sich in Pyridin mit intensiv roter, im Verlaufe von 14 Stdn. ins Bräunliche übergehender Farbe löst. Destilliert man aus dieser Lösung das Pyridin bei 20—50° ab, so hinterbleibt eine rotbraune feste Verbindung der Bruttozusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot 3\text{NC}_5\text{H}_5$ , die nach dem Ergebnis der hydrolytischen Zersetzung keinen aktiven Wasserstoff am Aluminium mehr besitzt. Hieraus geht hervor, daß das Bis(dihydropyridyl)-alan  $\text{AlH}(\text{NC}_5\text{H}_6)_2$  (2b) mit weiterem Pyridin bei Zimmertemperatur in Analogie zu (2) unter erneuter Pyridinanlagerung und Wasserstoffwanderung gemäß

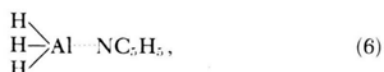


ein Tris(dihydropyridyl)-alan  $\text{Al}(\text{NC}_5\text{H}_6)_3$  zu bilden vermag. Die Reaktion ist eine Zeitreaktion, so daß man bei zu kurzer Umsetzungsdauer Reaktionsprodukte erhält, deren Gehalt an aktivem Wasserstoff zwischen dem der Verbindungen  $\text{AlH}(\text{NC}_5\text{H}_6)_2$  und  $\text{Al}(\text{NC}_5\text{H}_6)_3$  liegt.

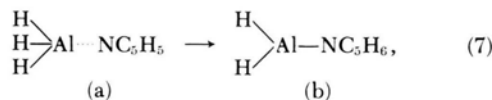
Wie im freien Zustande ist das Dihydro-pyridin auch in Form seiner hier beschriebenen Aluminiumsalze  $\text{AlH}_{3-n}(\text{NC}_5\text{H}_6)_n$  sauerstoffempfindlich. Leitet man über die rote Lösung in Pyridin trockenen Sauerstoff, so scheidet sich aus der Lösung eine dicke, rotbraune Gallerte aus, aus der nach der Hydrolyse (keine Wasserstoffentwicklung) 4,4'-Dipyridyl isoliert werden kann.

## 3. Die Additionsverbindung $\text{AlH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

Setzt man eine ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösung bei -30° mit Pyridin nicht im Überschuß, sondern im Molverhältnis  $\text{AlH}_3 : \text{NC}_5\text{H}_5 = 1:1$  um, so fällt ein weißes, kristallines Monopyridinat  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  aus:



das sich beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur schwach gelblich färbt, aber zum Unterschied vom Di-pyridinat  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$  (1) keinen anschließenden Farbumschlag nach Rot hin erleidet. Daß aber auch hier bei Zimmertemperatur in Analogie zu (2) eine intramolekulare Umlagerung unter Wasserstoffwanderung und Hydrierung des Pyridins stattgefunden hat:



geht daraus hervor, daß die auf Zimmertemperatur erwärmte Verbindung bei der Zersetzung mit Methanol nicht mehr 3 [vgl. (7a)], sondern nur noch 2 Mol  $\text{H}_2$  [vgl. (7b)] je Mol eingesetzten Aluminiumwasserstoffs entwickelt. Die im Vergleich zum Mono(dihydropyridyl)-alan (7b) wesentlich intensivere Farbe des Bis(dihydropyridyl)-alans (2b) erklärt sich zwanglos aus der verstärkten intramolekularen Resonanzmöglichkeit des zweifach chinoiden Systems (4). —

Die Zusammensetzung der beiden Pyridinate (1) und (6) des Aluminiumwasserstoffs entspricht ganz der der früher beschriebenen<sup>4</sup> Trimethylamine  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Der Unterschied ist nur der, daß letztere wegen ihres gesättigten Charakters keine Umlagerung unter Wasserstoffwanderung erleiden können, weshalb sie temperaturbeständiger als erstere sind.

<sup>2</sup> Vgl. B. D. Shaw, J. chem. Soc. 127, 215 [1925].

<sup>3</sup> Wurde die durch Zersetzung des Dihydropyridylalans mit Methanol entstehende farblose Lösung durch fraktionierte Kondensation in ihre Bestandteile getrennt, so erhielt man nach mehrmaliger Wiederholung der Kondensation eine Fraktion vom Schmp. —129°, die einen Dampfdruck von 16 mm bei 7 mm Druck aufwies und offensichtlich das gesuchte Dihydropyridin darstellte.

<sup>4</sup> E. Wiberg, H. Graf u. R. Usón, Z. anorg. u. allg. Chem. 272, 221 [1953].

## Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen

### VI. Zur Kenntnis von Alazanen des Typus $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$

Von Egon Wiberg und Heinrich Nöth

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 10 b, 237—238 [1955]; eingeg. am 7. März 1955)

Aluminiumwasserstoff reagiert in ätherischer Lösung mit Trialkylaminen unter Bildung äther- und benzol-löslicher, hydrolyseempfindlicher, farbloser, kristallisierter *N*-Trialkyl-alazane  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ , deren Beständigkeit mit zunehmender Größe der Alkylreste R abnimmt.

Vor 2 Jahren berichteten E. Wiberg, H. Graf und R. Usón<sup>1</sup> über ein bei 76° schmelzendes „*N*-Trimethyl-alazan“  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Die Verbindung ist isomer mit einem früher von E. Wiberg und A. Bolz<sup>2</sup> aufgefundenen „*Al*-Trimethyl-alazan“  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ , welches

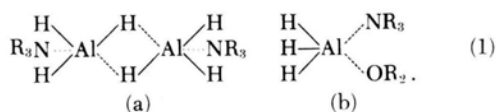
<sup>1</sup> E. Wiberg, H. Graf u. R. Usón, Z. anorg. allg. Chem. 272, 221 [1953].

<sup>2</sup> E. Wiberg u. A. Bolz, FIAT-Review (deutsche Ausgabe), Bd. 24, S. 160.

bereits bei 57° schmilzt und zum Unterschied vom ersten beim Erwärmen leicht Methan abspaltet. Nachfolgend seien einige weitere Trialkyl-alazane des Typus  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  beschrieben.

### 1. Das *N*-Triäthyl-alazan $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

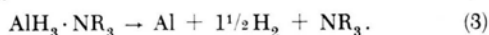
Versetzt man eine ätherische Lösung von monomerem Aluminiumwasserstoff bei Zimmertemperatur mit Triäthylamin im Molverhältnis 1:1, so entsteht eine bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wochenlang haltbare Lösung, aus der kein polymerer Aluminiumwasserstoff ausfällt. Beim Abdunsten des Äthers im Hochvakuum bei -20° hinterbleibt eine weiße kristalline Masse, die beim Erwärmen auf Zimmertemperatur schmilzt und im Hochvakuum bereits oberhalb von 0° in eine auf -20° gekühlte Vorlage zu sublimieren beginnt, während sie bei 30° ( $p = 4,5 \text{ mm}$ ) rasch überdestilliert. Die Verbindung kristallisiert in schönen nadelförmigen Kristallen, die nach mehrmaligem Umdestillieren (15—25°) bei +19,2° unzersetzt zu einer farblosen, öligen, stark (bis auf unter -60°) unterkühlbaren, an der Luft kräftig rauchenden und sich häufig von selbst entzündenden Flüssigkeit schmelzen und nach der Aluminium-, Wasserstoff- und Triäthylamin-Bestimmung die Zusammensetzung eines *N*-Triäthyl-alazans  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  besitzen (gef. 20,7% Al, 2,3% H, 76,0%  $\text{NR}_3$ ; ber. 20,6% Al, 2,3% H, 77,1%  $\text{NR}_3$ ). Die Verbindung löst sich leicht in Äther und Benzol und ist in Äther monomer ( $M_{\text{gef.}} = 131,6$ ;  $M_{\text{ber.}} = 131,2$ ), in Benzol teils mono-, teils dimer ( $M_{\text{gef.}} = 205,5$ ;  $M_{\text{ber.}} = 131,2$  bzw. 262,4). Hieraus kann wie im Falle der Verbindung  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  geschlossen werden, daß in Benzol, also bei Abwesenheit eines Komplexbildners, eine koordinative Absättigung des Aluminiums durch (schwache) Wasserstoffbrücken stattfindet (1a), während in ätherischer Lösung der Äther als Komplexbildner die Rolle des koordinativen Stabilisators übernimmt (1b):



Bei 40° zerfällt das Aminat  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  im Hochvakuum langsam, bei 80° rasch in seine Komponenten:



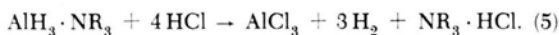
während bei raschem Erhitzen auf 180—200° unter Abscheidung eines Aluminiumspiegels Wasserstoff abgespalten wird:



Die Hydrolyse mit Wasser erfolgt unter Flammerscheinung und Aufglühen:



Gleichzeitig tritt, falls nicht gekühlt wird, Zersetzung nach (3) ein (Graufärbung des Rückstandes). Mit Chlorwasserstoffgas erfolgt lebhaftere Reaktion nach



Zum Unterschied vom Tri-methyl-aminat  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  vermag das Tri-äthyl-aminat  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  kein zweites Mol Amin mehr anzulagern. Läßt man überschüssiges Triäthylamin auf ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösungen bei Zimmertemperatur oder bei -80° einwirken und destilliert den Äther und Triäthylamin-Überschuß bei -80° ab oder behandelt man das Monoaminat  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  mit weiterem Triäthylamin unter den eben genannten Bedingungen, so hinterbleibt stets nur die Verbindung  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Hier macht sich der im Vergleich zum Trimethylamin größere Raumbedarf des Triäthylamins und seine geringere Haftfestigkeit am Aluminium bemerkbar.

### 2. Das *N*-Tripropyl-alazan $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$

In analoger Weise wie das *N*-Triäthyl-alazan  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  läßt sich aus Aluminiumwasserstoff und Tripropylamin in ätherischer Lösung ein *N*-Tripropyl-alazan  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  gewinnen (gef. 15,9% Al, 1,7% H, 81,4%  $\text{NR}_3$ ; ber. 15,6% Al, 1,6% H, 82,8%  $\text{NR}_3$ ). Die Sublimation der farblosen, feuchtigkeits-empfindlichen Kristalle (Schmp. +79,6°) muß im Hochvakuum unterhalb von 40° C (zweckmäßig bei 30°) erfolgen, da die Verbindung leicht gemäß (2) in ihre Komponenten  $\text{AlH}_3$  und  $\text{NR}_3$  zerfällt. Sie löst sich leicht in Äther und Benzol und ist in Äther monomer ( $M_{\text{gef.}} = 169,3$ ;  $M_{\text{ber.}} = 173,2$ ), in Benzol zu einem geringen Teil dimerisiert ( $M_{\text{gef.}} = 193,6$ ;  $M_{\text{ber.}} = 173,2$  bzw. 346,4).

### 3. Das *N*-Tributyl-alazan $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$

Das aus Aluminiumwasserstoff und Tributylamin in ätherischer Lösung gewinnbare *N*-Tributyl-alazan  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  läßt sich im Hochvakuum auch unter schonendsten Bedingungen nicht mehr sublimieren, da es hierbei in seine Komponenten zerlegt wird (2). Eine Reinigung ist in diesem Falle daher nur durch Umkristallisieren aus Benzol möglich, was mit großen Verlusten verbunden ist. Hierbei werden farblose Blättchen vom Schmp. +41,5° erhalten (gef. 13,0% Al, 86,6%  $\text{NR}_3$ ; ber. 12,5% Al, 86,2%  $\text{NR}_3$ ). In Äther löst sich die Verbindung monomer ( $M_{\text{gef.}} = 213,0$ ;  $M_{\text{ber.}} = 215,3$ ), in Benzol ist eine geringe Dimerisation zu beobachten ( $M_{\text{gef.}} = 250,7$ ;  $M_{\text{ber.}} = 215,3$  bzw. 430,6).

## 4. Zusammenfassung

Die Beständigkeit der *N*-Trialkyl-alazane  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  nimmt mit zunehmender Größe der Alkylreste R, also in der Reihenfolge abnehmender Basizität der Trialkylamine ab. Mit Ausnahme des Trimethyl-alazans vermögen die Trimethyl-alazane kein Trialkylamin unter Bildung von Di-aminaten des Typus  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  anzulagern. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Trialkyl-alazane ist groß und nimmt von der Methyl- zur Butylverbindung hin etwas ab. Die Trialkyl-alazane mit ungerader Kohlenstoffzahl der Alkylreste schmelzen höher als die Verbindungen mit gerader Kohlenstoffzahl. Die Assoziationsneigung in Benzol nimmt mit steigender Größe der Alkylreste ab. In Äther sind alle Verbindungen monomer.