

- [3] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7025–7026.
 [4] K. Berlin, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1994**, *3*, 229–230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 219–220, zit. Lit.
 [5] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4394–4397.
 [6] G. R. Newkome, Y. J. Joo, D. W. Evans, S. Pappalardo, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 786–790, zit. Lit.

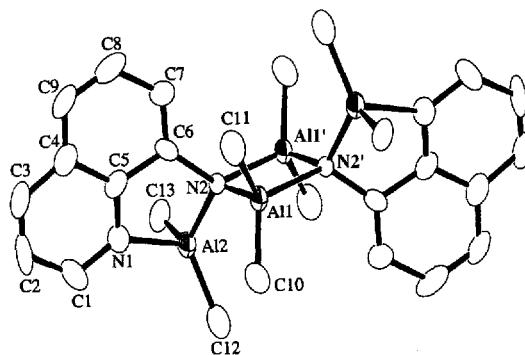
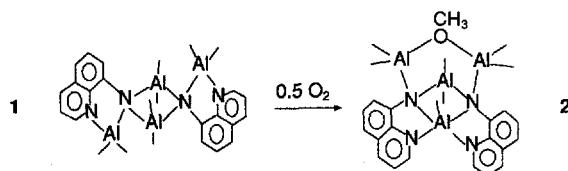


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** mit Atomnumerierung (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1-N2 1.992(7), Al1-N2' 1.941(6), Al1-C10 1.97(1), Al1-C11 1.969(9), Al2-N1 1.993(6), Al2-N2 1.930(7), Al2-C12 1.946(9), Al2-C13 1.98(1); N2-Al1-N2' 89.7(2), C10-Al1-C11 109.3(4), N1-Al2-N2 85.6(3), C12-Al2-C13 117.5(4), C6-N2-Al2 103.8(4), Al1-N2-Al1' 90.3(3).

Strukturänderung beim Organoaluminiumkomplex $[\text{Al}_4(\mu_3\text{-8-chinolylimido})_2(\text{CH}_3)_8]$ durch Oxidation mit Sauerstoff zu $[\text{Al}_4(\mu_3\text{-8-chinolylimido})_2(\text{CH}_3)_7(\mu\text{-OCH}_3)]^{**}$

Steven J. Trepanier und Suning Wang*

Organoaluminiumamido- und -imidokomplexe haben wegen ihrer Struktur- und Bindungsvielfalt und ihres möglichen Einsatzes in Werkstoffen viel Aufmerksamkeit erregt^[1–3]. Die meisten bisherigen Untersuchungen galten der Synthese sowie den Strukturen und thermischen Eigenschaften von Alkylaluminiumverbindungen mit einzähnigen Amido- oder Imidoliganden, doch wurden auch einige Alkylaluminiumkomplexe mit zweizähnigen Amidoliganden beschrieben^[2–4]. Während die Reaktivität von Trialkylaluminiumverbindungen – vor allem wegen ihrer industriellen Anwendungen – bereits eingehend untersucht wurde^[5], ist bisher nur wenig über die Reaktivität von Alkylaluminiumamido- oder -imidokomplexen bekannt. Wir beschreiben nun die Synthese und die Strukturen zweier neuartiger vierkerniger Alkylaluminiumkomplexe mit 8-Chinolylimidoliganden, **1** und **2**, und ihre ungewöhnliche Reaktivität gegenüber Sauerstoff.



Die in Toluol bei 23 °C durchgeführte Umsetzung von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit 8-Chinolylamin im Verhältnis 2:1 ergab die farblose Verbindung **1** in hoher Ausbeute, die durch $^1\text{H-NMR}$ - und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6] vollständig charakterisiert wurde (Abb. 1). Die Struktur von **1** weist ein Inversionszentrum auf. Das Imidostickstoffatom N2 ist tetraedrisch umgeben und verbrückt drei Aluminiumatome mit annähernd gleichen Al-N2-Abständen. Auch der Abstand Al2-N1 liegt im gleichen Bereich. An jedes Aluminiumatom sind außerdem zwei Methylgruppen gebunden, was zu einer tetraedrischen Al-Umgebung führt. Der Al1-Al1'-Abstand ähnelt mit 2.788(5) Å den Abständen in zweikernigen Aluminiumamidokomplexen^[1–3]. Hat Verbindung **1** auch in Lösung diese Struktur, so müssen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Methyldsignale auftreten. Die Tatsache, daß das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** bei 298 K nur zwei Methyldsignale mit annähernd gleicher Intensität enthält, läßt daher darauf

schließen, daß **1** in Lösung C_{2h} -Symmetrie hat, wobei die beiden Chinolinringe in der Spiegelebene liegen.

Reaktionen zwischen Trialkylaluminiumverbindungen und primären Aminen ergeben in der Regel Amidokomplexe^[1–4]. Vierkernige Aluminiumkomplexe mit einzähnigen Imidoliganden und Cubanstruktur wurden typischerweise durch Erhitzen der entsprechenden zweikernigen Amidokomplexe erhalten^[2c, 3b]. Im Gegensatz dazu entstand **1** leicht und direkt aus $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und 8-Chinolylamin bei 23 °C. Möglicherweise begünstigt die Pyridylgruppe diese Reaktion, denn einzähnige primäre aromatische Amine wie 8-Naphthylamin bilden mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ nur zweikernige Aluminiumamidokomplexe^[3a].

Die interessanteste Eigenschaft von **1** ist seine Reaktion mit Sauerstoff zu **2**. Ursprünglich wurde **2** als orangefarbenes Nebenprodukt bei der Synthese von **1** isoliert. Wie NMR- und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[6] zeigten, enthält diese Verbindung einen Methoxyliganden. Dies wurde auch durch eine unabhängige Synthese von **2** bestätigt: **2** ließ sich leicht in etwa 40 % Ausbeute aus $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, 8-Chinolylamin und Methanol im Verhältnis 4:2:1 in Toluol bei 23 °C herstellen. Da in der Originalsynthese von **1** kein Methanol beteiligt sein konnte, nehmen wir an, daß die Methoxygruppe von **2** dort durch die Reaktion des Methylliganden mit im Reaktionsmedium vorhandenen Spuren von Sauerstoff entstanden ist und **1** möglicherweise die direkte Vorstufe von **2** ist. Tatsächlich ergab **1** bei Einwirkung von 0.5 Äquivalenten O_2 in Toluol bei 23 °C innerhalb von 24 h fast quantitativ **2**; die Umwandlung ließ sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen.

Wie in Abbildung 2 gezeigt, führt die Oxidation durch Sauerstoff zu einer drastischen Änderung der Koordinationsumgebung und der Anordnung der vier Aluminiumzentren – von einer Schmetterlingsstruktur bei **1** zu einem Tetraeder bei **2**. Es kommt zwar nicht unerwartet, daß der Ersatz einer Methylgruppe durch eine Methoxygruppe eine signifikante Strukturänderung bewirkt, da ein Methoxyligand leichter als ein Methylligand als Brückenligand fungieren kann; strukturelle Belege für diesen Typ von Umwandlungen – vor allem über eine Oxidation durch Sauerstoff – gibt es jedoch bei Organoaluminiumamido- und -imidokomplexen kaum. Wie in **1** verbrücken auch in **2** die Imidostickstoffatome jeweils drei Aluminiumzentren mit annähernd gleichen Al-N-Abständen. Beide Pyridylstickstoffatome sind an das Al1-Atom koordiniert; die Al-N-Abstände hier sind etwas größer als die Al-Imido-N-Abstände. Der Komplex enthält drei Arten von Aluminiumzentren, ein fünffach durch ein Kohlenstoff- und vier Stickstoffatome koordiniertes Al1, ein

[*] Prof. Dr. S. Wang, S. J. Trepanier

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Windsor
 Windsor, Ontario N9B 3P4 (Kanada)
 Telefax: Int. + 519/973-7098

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.

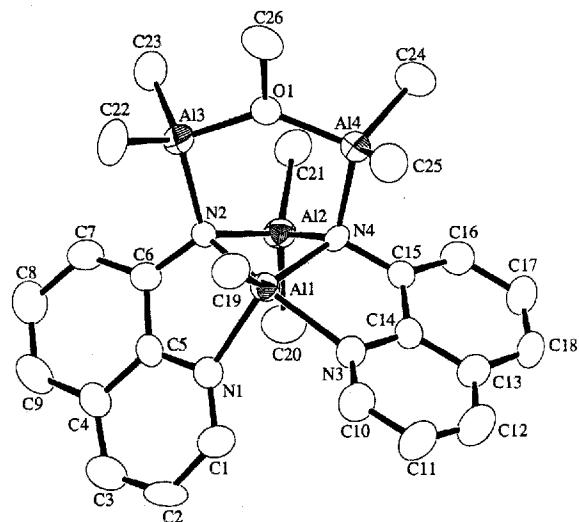


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** mit Atomnummerierung (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Al1-N1 2.039(6), Al1-N2 2.014(5), Al1-N3 2.122(5), Al1-N4 1.943(5), Al1-C19 1.953(7), Al2-N2 1.958(5), Al2-N4 1.923(5), Al2-C20 1.967(7), Al2-C21 1.950(7), Al3-N2 1.929(5), Al3-O1 1.868(4), Al3-C22 1.955(7), Al3-C23 1.952(7), Al4-N4 1.949(5), Al4-O1 1.857(4), Al4-C24 1.958(8), Al4-C25 1.941(8); N1-Al1-N4 125.0(2), N2-Al1-N3 154.3(2), N1-Al1-C19 104.4(3), N4-Al1-C19 130.6(3), N2-Al1-N4 81.0(2), N2-Al2-N4 83.0(2), C20-Al2-C21 115.2(3), Al3-O1-Al4 136.6(3), N2-Al3-O1 97.4(2), C22-Al2-C23 112.1(3), N4-Al4-O1 99.0(2), C24-Al4-C25 111.9(4).

vierfach durch zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatome koordiniertes Al2 sowie die vierfach durch zwei Kohlenstoff-, ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom koordinierten Al3 und Al4. Die Umgebung des fünffach koordinierten Al1 könnte als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden, wobei N2 und N3 die axialen Positionen besetzen. Eine derartige Anordnung ist zwar bei Organoaluminiumkomplexen nicht sehr häufig, wurde jedoch bereits beschrieben^[1-3]. Die vier Aluminiumatome sind annähernd tetraedrisch angeordnet. Der kürzeste Abstand, 2.801(3) \AA , ist der zwischen Al1 und Al2, was offensichtlich durch die beiden Imidostickstoffbrücken bedingt ist. Am größten ist der Abstand zwischen Al3 und Al4, die durch den Methoxyliganden verbrückt werden (3.460(3) \AA).

Die Struktur von **2** im Kristall ist asymmetrisch. Von den sieben an die Aluminiumzentren gebundenen Methylgruppen hat jede im festen Zustand eine andere chemische Umgebung. Wenn **2** in Lösung die gleiche Struktur hat wie im Festkörper, so sollte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieben Methylgruppensignale enthalten. Tatsächlich zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 186–297 K für diese Methylgruppen nur fünf Signale im Bereich von $\delta = 0.5$ bis –2.0 im Verhältnis 1:2:1:2:1, was darauf hindeutet, daß **2** in Lösung eine symmetrische Struktur mit einer Spiegelebene hat, bei der Al1, Al2 und die Methoxygruppe in dieser Spiegelebene liegen.

2 läßt sich wesentlich weniger leicht durch Sauerstoff oxidieren als **1**. Nachdem **2** in Toluol ca. 12 h bei 23 °C Sauerstoff (1 atm) ausgesetzt war, konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Zersetzung festgestellt werden. Erst nach mehreren Tagen war eine signifikante Zersetzung feststellbar. Die Zersetzungprodukte wurden nicht charakterisiert.

Das Verhalten von **1** und **2** gegenüber Sauerstoff ist ungewöhnlich. Bekanntlich reagieren Trialkylaluminiumverbindungen mit Sauerstoff rasch zu Alkoxidoprodukten; die Reaktionen verlaufen über das Peroxidzwischenprodukt und sind häufig so schnell, daß man sie kaum zugunsten eines bestimmten Produkts steuern kann, wenn man nicht extreme Reaktionsbedingungen, z.B. tiefe Temperaturen, anwendet^[7]. Sowohl die

Imido- als auch die Methylliganden von **1** sind oxidationsempfindlich, doch wurde nur einer der Methylliganden durch Sauerstoff oxidiert, so daß als einziges Produkt **2** gebildet wurde. Dies läßt darauf schließen, daß die Alkylgruppen in Alkylaluminimimidokomplexen empfindlicher gegenüber Sauerstoff sind als die Imidoliganden. Die hohe Stabilität von **2** gegenüber Sauerstoff könnte den Brücken- und den elektronischen Effekten der Methoxy- und Imidoliganden zuzuschreiben sein.

Experimentelles

1: 2.0 mL einer 2.0 M Lösung von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (0.004 mol) in Toluol wurden bei 23 °C in einer Argonatmosphäre zu 0.29 g (0.002 mol) 8-Chinolylamin in 10 mL Toluol gegeben. Nach 30 min Röhren und Einengen der Lösung in Schutzgasatmosphäre fielen farblose Kristalle von **1** annähernd quantitativ aus. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 25 °C): $\delta = -0.22$ (s, 12 H, CH_3), –0.06 (s, 12 H, CH_3), 6.35 (m, 2 H, CH), 6.82 (d, 2 H, CH), 7.30 (m, 4 H, CH), 7.62 (m, 2 H, CH), 8.24 (m, 2 H, CH); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{N}_4$: C 60.98, H 7.03, N 10.95%; gef. C 60.79, H 7.08, N 10.65%.

2: 2.0 mL einer 2.0 M Lösung von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (0.004 mol) in Toluol wurden bei 23 °C in einer Argonatmosphäre zu 0.29 g (0.002 mol) 8-Chinolylamin in 10 mL Toluol gegeben. Nach 10 min Röhren wurden 0.032 g Methanol (0.001 mol) zugegeben. Die erhaltene orangebraune Lösung wurde 30 min gerührt. Nach dem Einengen der Lösung in Schutzgasatmosphäre wurden gelborange Kristalle von **2** annähernd quantitativ erhalten. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = -1.83$ (s, 3 H, CH_3), –0.60 (s, 6 H, CH_3), 0.01 (s, 3 H, CH_3), 0.13 (s, 6 H, CH_3), 0.27 (s, 3 H, CH_3), 3.59 (s, 3 H, CH_3), 6.46 (m, 2 H, CH), 6.81 (d, 2 H, CH), 7.12 (m, 2 H, CH), 7.42 (m, 2 H, CH), 7.75 (m, 4 H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C) $\delta = -9.13$, –6.02, –4.11 (CH_3), 50.17 (OCH_3), 117.80, 120.66, 122.73, 129.65, 130.49, 140.96, 143.88, 145.41, 149.60 (aromatische C); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{ON}_4$: C 59.14, H 6.82, N 10.61%; gef. C 57.08, H 6.31, N 10.25%. Der zu geringe C-, H- und N-Gehalt der Probe beruht vermutlich darauf, daß sich die Substanz während der Analyse teilweise zersetzt.

Umwandlung von **1** in **2**: 4.80 cm^3 O₂ (1 atm, 0.196 mmol) wurden bei 23 °C mit einer Spritze zu 15 mL einer Lösung von 0.20 g **1** (0.391 mmol) in Toluol gegeben. Nach 48 h war **1** vollständig in **2** umgewandelt, wie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten.

Eingegangen am 6. Dezember 1993 [Z 6542]

- [1] a) Z. Jian, L. V. Interrante, D. Kwon, F. S. Tham, R. Kullnig, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4815; b) Z. Jian, L. V. Interrante, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 439; c) K. J. L. Paciorek, J. H. Nakahara, L. A. Hoferkamp, C. George, J. L. Flippin-Anderson, R. Gilardi, *ibid.* **1991**, *3*, 82; d) D. C. Boyd, R. T. Haasch, D. R. Mantell, R. K. Schutze, J. F. Evans, W. L. Gladfelter, *ibid.* **1989**, *1*, 119; e) F. C. Sauls, L. V. Interrante, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 193.
- [2] a) S. J. Schauer, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3287; b) J. J. Byers, B. Lee, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Polyhedron* **1992**, *11*, 967; c) K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385; d) D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, M. M. Rahim, K. J. Ahmed, R. P. Planalp, *Organometallics* **1992**, *11*, 529; e) J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4335.
- [3] a) M. G. Davidson, D. Elilio, S. J. Less, A. Martin, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Organometallics* **1993**, *12*, 1; b) D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, T. M. Nicholson, M. M. Olmstead, R. P. Planalp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2600; c) S. Cucinella, T. Salvatori, C. Busetto, M. Cesari, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *121*, 137; d) P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1433; e) Z. Jian, L. V. Interrante, D. Kwon, F. S. Tham, R. Kullnig, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 995.
- [4] O. T. Beachley, Jr., K. C. Racette, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2110; b) *ibid.* **1975**, *14*, 2534; c) G. Dozzi, C. Busetto, T. Salvatori, S. Cucinella, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 17.
- [5] J. J. Eisch in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 6.
- [6] Kristalldaten für **1**: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{N}_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.637(3)$, $b = 14.056(4)$, $c = 12.396(6)$ \AA , $\beta = 108.17(3)^\circ$, $V = 1429.8(9)$ \AA^3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.190 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$. -- Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{N}_4\text{O}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.741(3)$, $b = 14.040(3)$, $c = 15.175(2)$ \AA , $\beta = 92.02(2)^\circ$, $V = 2925.7(9)$ \AA^3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.200 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$. Datensammlung auf einem Rigaku AFC-6-S-Diffraktometer (Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Betrieb mit 50 kV und 35 mA). Strukturlösung und Verfeinerung für beide Verbindungen mit dem TEXSAN-Softwareprogramm auf einem Silicon-Graphics-Computer; für **1** Konvergenz bei $R = 0.074$ und $R_w = 0.082$ (1093 Reflexe ($I > 3.00 \sigma(I)$), 154 Parameter), für **2** Konvergenz bei $R = 0.065$ und $R_w = 0.049$ (2487 Reflexe ($I > 3.00 \sigma(I)$), 316 Parameter). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58077 angefordert werden.
- [7] a) T. G. Brilkina, V. A. Shushunov, *Reactions of Organometallic Compounds with Oxygen and Peroxides*, Iliffe, London, **1969**; b) W. M. Cleaver, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8966.