

Synthese und Struktur von CpAlCl₂-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Cp = Me₅C₅, EtMe₄C₅)^[1]

Hans-Joachim Koch, Stefan Schulz, Herbert W. Roesky*, Mathias Noltemeyer, Hans-Georg Schmidt, Andreas Heine, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 14. Dezember 1991

Key Words: Bulky substituents / Aluminum compounds

Synthesis and Structure of CpAlCl₂ Compounds with Sterically Demanding Substituents (Cp = Me₅C₅, EtMe₄C₅)^[1]

The compounds Cp*AlCl₂ (**3**) (Cp* = Me₅C₅) and Cp'AlCl₂ (**4**) (Cp' = EtMe₄C₅) have been prepared by the reaction of Cp*SiMe₃ (**1**) and Cp'SiMe₃ (**2**) with AlCl₃. The single-crystal X-ray structures of **3** and **4** are reported.

Organometallverbindungen von Elementen der dreizehnten Gruppe des Periodensystems stellen potentielle Vorstufen für Keramiken^[2] dar. Weiterhin können Verbindungen dieses Typs zum Beispiel als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation^[3-5] verwendet oder als Vorstufen in der CVD-Technik eingesetzt werden^[6].

Bislang sind Monoorganoaluminiumdihalogenide häufig über Metathesereaktionen zugänglich^[7]. Dieser Reaktionstyp setzt voraus, daß man die sehr empfindlichen und leicht entzündlichen Triorganyle einsetzt, wie in Gleichung (1) dargestellt.



Wir wollten eine Synthese finden, um Monoorganoaluminiumdihalogenide darzustellen, ohne den Metatheseweg anzuwenden oder Grignardreagenzien^[8] einzusetzen. Bei Grignardreaktionen besteht das Problem, daß die als Nebenprodukte entstehenden Magnesiumdihalogenide schwer abzutrennen sind.

Unser Ziel war es, einen Substituenten am Aluminium einzuführen, der sterisch anspruchsvoll ist und eine stabile Bindung zum Aluminium besitzt, wie zum Beispiel der Cp*-Ligand.

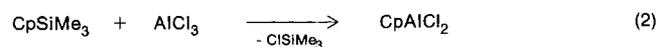
Erste Cp*-Derivate (Cp* = Me₅C₅) des Aluminiums wurden 1979^[9] und 1982^[10] beschrieben. Hier gelang es, in einer nicht gezielten Synthese Cp*AlMeCl, anstelle von Cp*AlMe₂, zu erhalten. Seitdem wurden auf dem Gebiet der Cp*-substituierten Aluminiumderivate nur wenige Arbeiten veröffentlicht. Ein Beispiel ist Cp*Al^[11].

Ergebnisse und Diskussion

Durch gezielte Synthese ist es uns gelungen, gemäß Gleichung (2) zwei Aluminiumverbindungen herzustellen, die einen Cp*- oder Cp'-(EtMe₄C₅-)Substituenten enthalten.

Die Reaktion von Cp*SiMe₃ (**1**) und Cp'SiMe₃ (**2**) mit AlCl₃ in nicht koordinierenden Lösungsmitteln führt in guter Ausbeute zu **3** und **4**, farblosen, luftempfindlichen Feststoffen, die sich bei Kontakt mit Luftsauerstoff spontan dun-

kelviolett verfärben und zersetzen. Von beiden Verbindungen konnten wir aus Hexan Einkristalle erhalten, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen.



	Cp		Cp
1	Cp* = Me ₅ C ₅	3	Cp* = Me ₅ C ₅
2	Cp' = EtMe ₄ C ₅	4	Cp' = EtMe ₄ C ₅

Im Kristall liegen **3** und **4** als dimere Verbindungen vor (Abb. 1, 2). In **3** besitzt das η⁵-koordinierte Cp* einen mittleren Al-C-Abstand von 222.7 pm und einen Winkel von 44.6° zum viergliedrigen Al₂Cl₂-Ring. Die überbrückenden Chloratome zeigen wie erwartet einen längeren Cl-Abstand [234.0(1) bzw. 234.6(1) pm]. Das terminale Cl(2) hat im Vergleich dazu eine Bindungslänge von 214.9(1) pm. Ähnliche Bindungsverhältnisse findet man auch in Verbindung **4**.

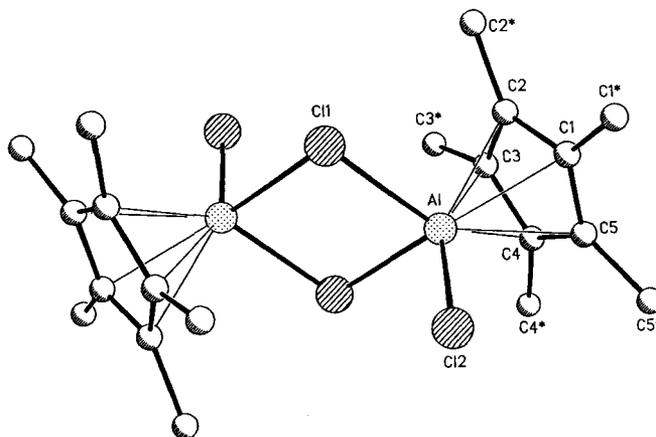


Abb. 1. Molekülstruktur von Me₅C₅AlCl₂ (**3**) im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Al-Cl(1) 234.0(1), Al-Cl(2) 214.9(1), Al-C(1) 224.6(3), Al-C(2) 220.1(3), Al-C(3) 218.4(3), Al-C(4) 222.1(3), Al-C(5) 228.4(3), Al-Cl(1A) 234.6(1); Cl(1)-Al-Cl(2) 97.1(1), Cl(1A)-Al-Cl(2) 97.7(1)

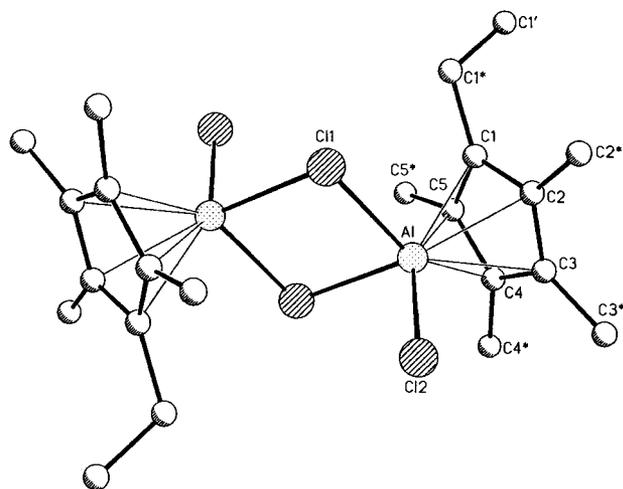


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{EtMe}_4\text{C}_5\text{AlCl}_2$ (**4**) im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Al–Cl(1) 234.6(1), Al–Cl(2) 214.8(1), Al–C(1) 220.6(2), Al–C(2) 222.6(2), Al–C(3) 226.3(2), Al–C(4) 222.5(3), Al–C(5) 220.9(3), Al–Cl(1A) 233.5(1); Cl(1)–Al–Cl(2) 96.0(1), Cl(1A)–Al–Cl(2) 96.1(1)

Aufgrund der geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist eine genauere Untersuchung, ob **3** und **4** in Lösung monomer oder dimer vorliegen, nicht möglich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter N_2 als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und unter N_2 destilliert. – IR: Perkin-Elmer-Spektrograph 735 B; es werden nur die stärksten Banden angegeben. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker AM 250 (250.1 MHz). – MS: Varian MAT CH5 und Finnigan MAT 8230. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)aluminiumdichlorid (**3**): Eine Lösung von 2.05 g (10.0 mmol) **1** in 20 ml Hexan wird bei Raumtemp. zu einer Suspension aus 1.33 g (10.0 mmol) AlCl_3 in 40 ml Hexan getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und die noch heiße Lösung dekantiert. Die Lösung läßt man auf Raumtemp. abkühlen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der farblose Feststoff wird mit Hexan gewaschen. Man erhält 1.51 g (65%) **3**, Schmp. 135 °C. – IR (KBr/Nujol): $\tilde{\nu} = 1461 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1377 sst, 1306 st, 1264 st, 1022 st, 845 st, 799 sst, 722 st, 683 st, 640 st, 587 st, 500 st, 379 sst. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.0$ (s, 15H, Me_5C_5). – MS (EI): m/z (%) = 232 (75) [M^+].

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AlCl}_2$ (233.1) Ber. C 51.5 H 6.5 Gef. C 51.0 H 6.6

(η^5 -Ethyltetramethylcyclopentadienyl)aluminiumdichlorid (**4**): Man tropft zu einer Suspension von 0.27 g (2 mmol) AlCl_3 in 40 ml Hexan eine Lösung von 0.44 g (2 mmol) **2** in 20 ml Hexan. Das Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung bei –78 °C stehengelassen, wobei **4** in farblosen, bei 146 °C schmelzenden Plättchen auskristallisiert. Ausb. 0.37 g (75%). – IR (CsI/Nujol): $\tilde{\nu} = 1422 \text{ cm}^{-1}$ st, 1171 m, 1055 st, 1025 st, 965 m, 764 m, 662 m, 560 st, 509 sst, 450 st, 389 sst, 315 sst, 282 st. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): $\delta = 0.84$ (t, $^3J_{\text{HH}}$, 7.6 Hz,

3H, CH_3), 1.86 (s, 6H, CH_3), 1.94 (s, 6H, CH_3), 2.48 (q, $^3J_{\text{HH}}$, 7.6 Hz, 2H, CH_2). – MS (EI): m/z (%) = 246 (60) [M^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{AlCl}_2$ (247.2) Ber. C 53.5 H 6.9 Gef. C 53.4 H 6.9

Kristallstrukturanalyse von **3**^[14]: Die Verbindung ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{Cl}_4$, $M = 466.2 \text{ g/mol}$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zelldimensionen $a = 1124.0(2)$, $b = 1262.8(3)$, $c = 857.5(2) \text{ pm}$, $\beta = 112.27(2)^\circ$, $V = 1.126 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.375 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 0.607 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 488$. Ein farbloser Kristall der Größe $0.4 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}$ wurde auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer bei –120 °C vermessen. 2207 Reflexe ($2\theta = 8\text{--}50^\circ$) wurden mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) gemessen, davon waren 1972 unabhängig, und 1600 Reflexe mit $F > 4.0\sigma(F)$ wurden für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden bestimmt (SHELXS-90)^[12]. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden, die Wasserstoffatome wurden geometrisch optimal positioniert (C–H = 96 pm) und nach einem Reitermodell weiterverfeinert^[13]. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden mit einem Parameter frei verfeinert. Insgesamt wurden 119 Parameter mit einem Wichtungsschema [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 \cdot F^2$] zu $R = 0.039$ und $R_w = 0.040$ verfeinert. Die Restelektronendichte besitzt ein Maximum von 350 und ein Minimum von –280 e/nm³. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Al	8348(1)	4963(1)	3959(1)	20(1)
Cl(1)	10054(1)	3755(1)	4841(1)	25(1)
Cl(2)	7775(1)	4771(1)	6066(1)	35(1)
C(1)	6677(3)	4236(2)	1862(3)	23(1)
C(2)	7733(3)	4366(2)	1361(3)	21(1)
C(3)	8010(3)	5466(2)	1389(3)	22(1)
C(4)	7104(3)	6013(2)	1912(3)	23(1)
C(5)	6275(3)	5255(2)	2165(3)	25(1)
C(1*)	6048(3)	3205(2)	1999(4)	38(1)
C(2*)	8401(3)	3510(2)	768(3)	32(1)
C(3*)	9000(3)	5958(2)	839(3)	29(1)
C(4*)	7045(3)	7204(2)	2105(3)	34(1)
C(5*)	5159(3)	5465(3)	2675(4)	39(1)

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **4**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Al	233(1)	5766(1)	6147(1)	36(1)
Cl(1)	2034(1)	4681(1)	5665(1)	44(1)
Cl(2)	1208(1)	6829(1)	5290(1)	68(1)
C(1)	488(3)	5097(1)	7932(2)	39(1)
C(2)	1478(3)	5893(1)	8215(2)	42(1)
C(3)	225(3)	6594(1)	7814(2)	47(1)
C(4)	-1503(3)	6235(2)	7246(2)	47(1)
C(5)	-1352(3)	5302(2)	7335(2)	42(1)
C(1*)	1242(4)	4192(2)	8317(2)	58(1)
C(2*)	3456(4)	5982(2)	8876(3)	74(1)
C(3*)	666(5)	7552(2)	7978(3)	82(2)
C(4*)	-3226(4)	6748(2)	6720(3)	85(1)
C(5*)	-2882(4)	4656(2)	6971(3)	71(1)
C(1')	1136(5)	3936(2)	9599(3)	80(2)

Kristallstrukturanalyse von **4**^[14]: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Al}_2\text{Cl}_4$, $M = 494.3 \text{ g/mol}$. Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffrakto-

meter AED2 mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) benutzt. Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 780.4(1)$, $b = 1526.3(2)$, $c = 1126.0(1)$ pm, $\beta = 108.64(1)^\circ$, $V = 1.271$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.29$ Mg/m³, $\mu = 0.543$ mm⁻¹, $F(000) = 520$. Ein farbloser Kristall der Größe $0.4 \times 0.6 \times 0.7$ mm wurde bei Raumtemp. vermessen. 6770 Reflexe wurden gemessen ($2\theta = 7-45^\circ$), davon waren 2232 unabhängig, und 1989 Reflexe mit $F > 3.0\sigma(F)$ wurden für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst (SHELXS-90)^[12]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert^[13]. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch optimal positioniert [C–H-Abstand 96 pm, $U(H) = 800$ pm²] und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert. 127 Parameter wurden mit einem Wichtungsschema [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 \cdot F^2$] zu $R = 0.039$ und $R_w = 0.042$ verfeinert. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt 240 bzw. -320 e/nm³. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten.

^[1] Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.

^[2] K. J. L. Paciorek, J. H. Nakahara, L. A. Hoferkamp, C. Geory, J. L. Flippen-Anderson, R. Gilardi, W. R. Schmidt, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 82–87.

- ^[3] T. Mole, E. A. Jeffery, *Organoaluminum Compounds*, Elsevier Amsterdam, **1972**; J. J. Eisch, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 67–110.
- ^[4] R. Benn, W. Herrmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 436–438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 426–428.
- ^[5] R. Köster, R. Binger, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1965**, *7*, 263–348; R. J. Haines, G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **1975**, *4*, 155–188.
- ^[6] R. G. Gordon, D. M. Hoffman, U. Riaz, *J. Mater. Res.* **1991**, *6*, 5–7.
- ^[7] H. Lehmkuhl, O. Ohlbrysch, H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 708–714.
- ^[8] P. G. Perkins, M. E. Twentyman, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1038–1044.
- ^[9] P. R. Schonberg, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7726–7728.
- ^[10] P. R. Schonberg, R. T. Paine, C. F. Campana, E. N. Duesler, *Organometallics* **1982**, *1*, 799–807.
- ^[11] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- ^[12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 467–473.
- ^[13] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Cambridge, **1976**.
- ^[14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55988, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[483/91]

CAS-Registry-Nummern

1: 87778-95-8 / 2: 135354-43-7 / 3: 140176-18-7 / 4: 140176-19-8