

Preliminary communication

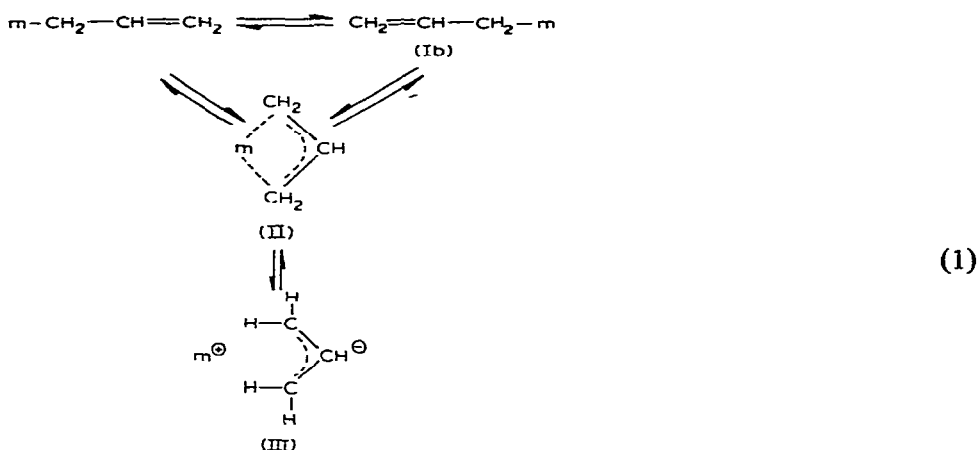
Allylaluminium-Verbindungen

H. LEHMKUHL und D. REINEHR

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

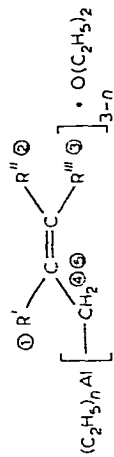
(Eingegangen den 20. April 1970)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Allylverbindungen des Lithiums, Magnesiums oder Zinks zeigen, dass die CH_2 -Protonen der Allylgruppen chemisch äquivalent sind¹⁻⁵. Das Auftreten von AX_4 -Spektren wird durch einen raschen Austausch zwischen den beiden Strukturen Ia und Ib erklärt, wobei auch eine Struktur II mit delokalisiertem π -Elektronensystem auftreten kann. Bei Ladungstrennung in II ergibt sich eine ionische Form III, die beim Allyllithium durch den Nachweis von *syn*- und *anti*-Protonen im NMR-Spektrum bei -87° bewiesen werden konnte²:



Erfolgt die dem Gleichgewicht (1) formal zugrunde liegende Addition der Metall-Kohlenstoff-Bindung einer Allylgruppe an die Doppelbindung nicht intra- sondern intermolekular, so führt diese Reaktion zur Verlängerung des Kohlenwasserstoffrestes und damit zum Verschwinden von Allylmetallgruppen. Dieses ist von Ziegler und Mitarb.⁶ bei den Allylaluminium-Verbindungen beobachtet worden. Die hohe Reaktivität des Allylaluminiums zeigt sich überraschender Weise auch bei den hinsichtlich der Fähigkeit zur Addition von Al-C an Doppelbindungen in Olefinen sonst wenig reaktiven Organoaluminiumhalogeniden und den Molekülverbindungen von Aluminiumorganyle mit Äthern. Die Unbeständigkeit war der Grund, weshalb Allylaluminiumverbindungen bisher nicht in reiner Form

TABELLE 1
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN VON
ALLYLALUMINIUM-VERBINDUNGEN (innerer Standard: (CH₃)₄ Si)



n	Verbindung	(MHz)	Temp. (°C)	Lösungs- mittel	R'	R''	Chemische Verschiebung (ppm)					Kopplungs- konstanten (Hz)
							H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	
2	2	60	-40	Äther (1/1)	H	H	4.12	5.70	5.41	-	-	$J_{12} \sim 9$ $J_{13} \sim 17$ $J_{12} = J_{13} = J_{14} = J_{15} \sim 11$
2	2	60	+50	Äther (1/1)	H	H	4.09	7.28	-	-	-	
2	4	60	-40	Äther (1/1)	CH ₃	H	8.40 (CH ₃) 4.34	5.85	5.85	-	-	$J_{12} \sim 13$ $J_{14} = J_{15} \sim 9$ $J_{14} = J_{15} \sim 8.5$
2	6	100	+70	Benzol-d ₆ (1/1)	H	H	3.53	3.01 (C ₆ H ₅) 2.85	8.43 (CH ₃) 4.12	8.69	8.69	$J_{13} \sim 15.5$ $J_{13} = J_{15} \sim 8.5$
0	8	100	+20	Benzol-d ₆ (1/1)	H	(C ₆ H ₅)	3.34	3.84 (C ₆ H ₅)	3.84	8.51	8.51	$J_{13} = J_{15} \sim 8.5$

isoliert wurden und Strukturuntersuchungen, z.B. mittels NMR, unterblieben sind. Wir haben gefunden, dass die Diäthylätherate von Triallyl-aluminium (1) und Diäthylallyl-aluminium (2) sowie die entsprechenden 2-Methylpropen-2-yl-Verbindungen (Methallyl-Verbindungen) (3) und (4) in reiner Form nur bis höchstens -40° über längere Zeit unverändert bleiben. In Mischung mit Diäthyläther (1/1) sind 2 und 4 bei 20° mehrere Wochen, bei $+50^{\circ}$ mehrere Stunden haltbar, sodass NMR-Untersuchungen auch bei höheren Temp. möglich waren. Die Verbindungen 1–4 sowie die Ätherate der entsprechenden Crotylverbindungen Tris[buten-2-yl-]aluminium (5) und Diäthyl[buten-2-yl-]aluminium (6), die auch in reiner Form bei 20° stabil sind, wurden durch Reaktion der entsprechenden Organomagnesiumhalogenide* mit Aluminiumchlorid-Verbindungen in Äther bei -40° erhalten. Das Protonenresonanz-Spektrum von 2 zeigt bei -40° und $+20^{\circ}$ ein $ABB'X_2$ -System entsprechend Struktur I (s. Tabelle 1). Bei 50° geht das Spektrum in das eines AX_4 -Systems über. Proton 1 ergibt dann das bei einem raschen Austausch (Gleichung 1) oder für Struktur II zu erwartende Quintett. Die Signalgruppen für die anderen olefinischen Protonen bei 5.4–5.7 verschwinden, stattdessen erscheint ein Multipllett bei 7.28 ppm für die identisch werdenden Protonen 2 bis 5.

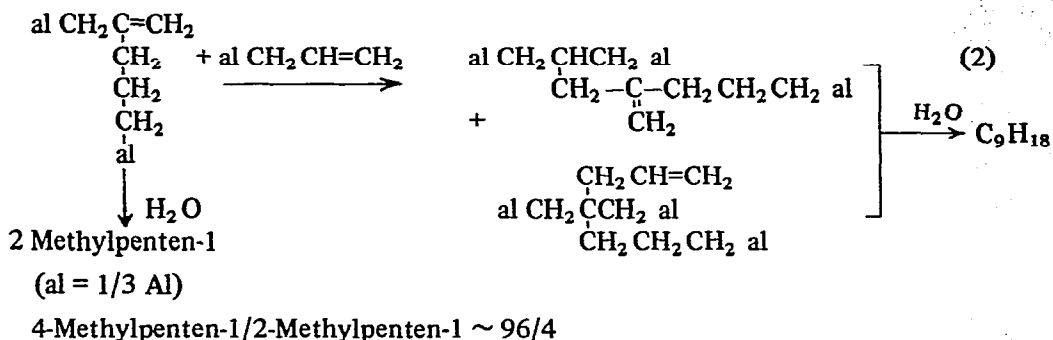
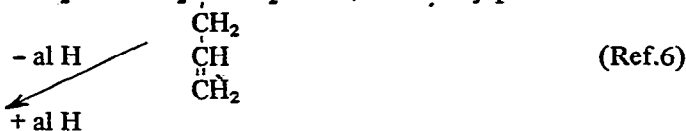
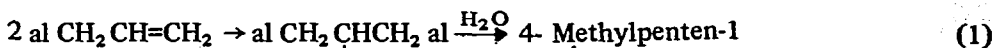
Die bei -40° und 20° erhaltenen Spektren von 4 entsprechen denen der Struktur I. Das Verschwinden der olefinischen Protonen (5.85 ppm) bei 50° deutet auf einen raschen Austausch gemäss Gl. (1). Die identisch werdenden Protonen 2–5 tauchen jedoch noch nicht als scharfes Signal im erwarteten Bereich von 7–8 ppm auf, sondern geben sich nur als sehr breites Signal durch Erhöhung des Untergrundes zu erkennen.

Die Protonenresonanzspektren von 5 und 6 zeigen bis 70° keinerlei Anzeichen für einen raschen Austausch oder einen Übergang in eine andere Struktur.**

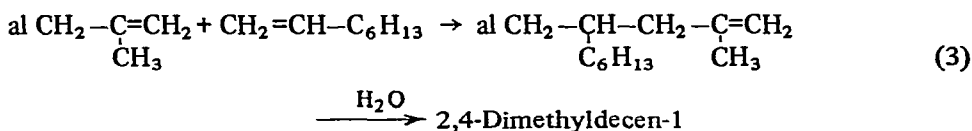
Bei 1–4 steigt die Reaktivität mit zunehmender Anzahl der an Aluminium gebundenen Allylgruppen. Sie beruht auf der gegenseitigen Beeinflussung von Al–C-Bindung und allylständiger Doppelbindung. Dabei nimmt die Reaktivität des Doppelbindungssystems gegenüber der Addition einer Al–C-Bindung ähnlich ab wie bei Olefinen gegenüber Al–H-Bindungen. Der Reihe $CH_3CH=CH_2 > (CH_3)_2C=CH_2 > CH_3CH=CHCH_3$ ⁹ entspricht bei den Allyl-aluminium-Verbindungen die Reihe $al\ CH_2CH=CH_2 > al\ CH_2C(CH_3)=CH_2 > al\ CH_2CH=CHCH_3$. Die durch die Doppelbindung in Allylstellung aktivierte Al–C-Bindung behält offenbar ihre erhöhte Reaktivität. Das hat folgende Konsequenzen: (1) Erhitzt man 1 mit einem 1-Alken (z.B. Octen-1) ~6 Stunden auf 90 – 100° so bleibt das Octen zu über 90% unverändert. Es reagieren überwiegend Al–C-Bindung und Doppelbindung des Allylrestes miteinander:

*P. Pansini und G. Bartolini benutzen zum Versuch der Darstellung des ätherfreien Diäthylaluminiumallyls, das nicht näher charakterisiert wurde, Lithiumallyl⁷

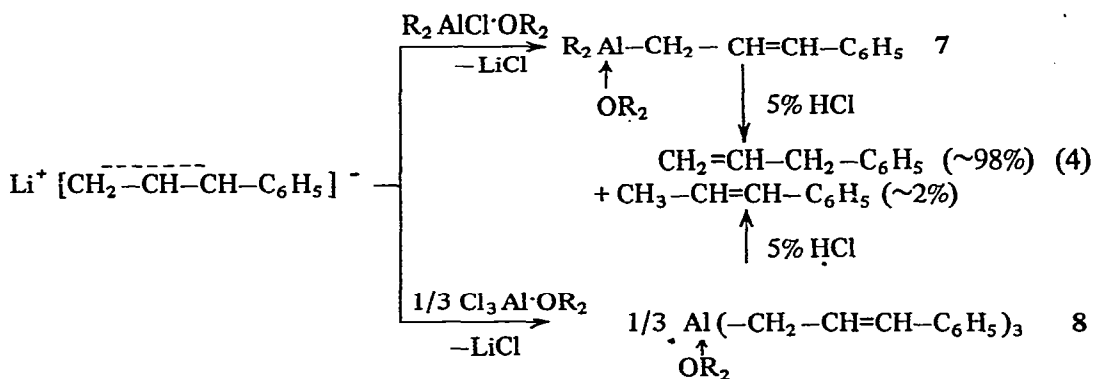
**Dicrotylzink verhält sich analog, vgl. Ref.8.



(2) Unter ähnlichen Bedingungen reagiert dagegen 3 überwiegend unter Addition an Octen-1 (67%):



Aus Phenylallyl-lithium¹⁰ und Diäthylaluminiumchlorid erhält man das Ätherat des Diäthylaluminiumphenylallyl (7) und mit Aluminiumtrichlorid das Ätherat des Tris[phenylallyl]-aluminiums (8):



Auf Grund des NMR-Spektrums haben die Phenylallylgruppen in beiden Verbindungen sehr wahrscheinlich die Struktur einer 3-Phenyl-propen-2-ylaluminium-Verbindung. Die Konstante der Kopplung zwischen beiden Olefin-Protonen ist 15.5 Hz und entspricht der einer Kopplung zwischen Protonen in *trans*-Stellung, während die ent-

sprechende Konstante von 3 mit 13 Hz eher auf eine *cis*-Stellung der Wasserstoffe hinweist. (s. Tab. 1).

LITERATUR

- 1 C.S. Johnson jr., M.A. Weiner, J.S. Waugh und D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1306.
- 2 P. West, J.I. Purmort und S.V. McKinley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 797.
- 3 J.E. Nordlander und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769.
- 4 H.E. Zieger und J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1976.
- 5 K.H. Thiele und P. Zdunneck, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 10.
- 6 K. Ziegler, H.-G. Gellert und A. Kempkes, zit. in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XIII/4, S. 144, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1970; A. Kempkes, *Dissertation*, Technische Hochschule, Aachen, 1959.
- 7 vgl. Deutsche Auslegeschrift 1186059, Montecatini[®] (ital. Prior. 1961); *Chem. Abstr.*, 60 (1964) 3008.
- 8 K.H. Thiele, G. Engelhardt, J. Köhler und M. Arnstedt, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 385.
- 9 K. Ziegler, W.-R. Kroll, W. Larbig und O.W. Steudel, *Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 53.
- 10 H.F. Herbrandson und D.S. Mooney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5809.

J. Organometal. Chem., 23 (1970) C25–C29