

Preliminary communication

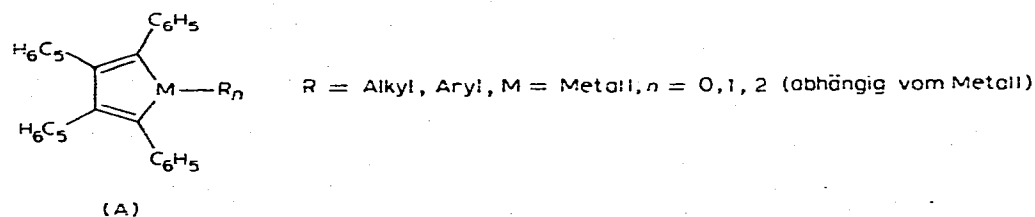
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON PENTAPHENYLALUMINACYCLOPENTADIEN

HEINZ HOBERG* und REINHILD KRAUSE-GÖING

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D 4330 Mülheim-Ruhr, Postfach 011325 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Dezember 1976)

Metallacyclopentadiene der Struktur A sind schon seit längerem z.B. mit Bor, Thallium [1, 2], Germanium und Zinn [3] bekannt. Entsprechende Aluminiumverbindungen (M = Al) wurden jedoch bisher noch nicht beschrieben. Im Rahmen unserer Untersuchungen, Komplexbildungstendenzen zwischen $al-R'$

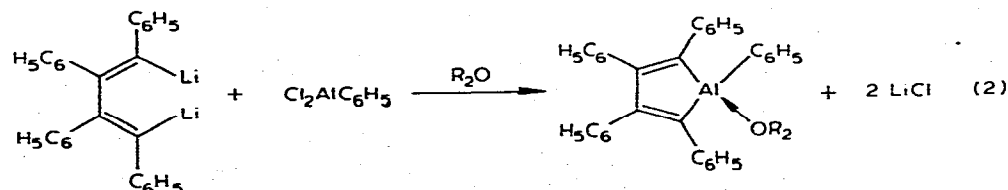


($al = 1/3 \text{ Al}$, $R' = \text{Alkenyl, Alkynyl}$) und Übergangsmetall-Verbindungen zu prüfen [4], wollten wir auch Pentaphenylaluminacyclopentadien (I) einsetzen. Zusätzlich war es von Interesse zu prüfen, ob sich I gegenüber Alkalimetallen wie ein einfaches Trialkylalan gemäß Gl. 1 verhält [5], oder ob hier Metalladdition unter Bildung einer Polymetallverbindung erfolgt [6].



($R' = \text{Alkyl, Aryl}$)

Wir fanden, dass I in guten Ausbeuten durch Umsetzung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien mit Phenylaluminiumdichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2$, in Toluol (unter Zusatz von Diäthyläther) zugänglich ist (Gl. 2). I fällt dabei als



Ätherat in Form gelber monokliner Kristalle* an. Es bildet z.B. mit Bis-cyclo-octadien-(1,5)-nickel, (COD)₂Ni, definierte Komplexe, worüber gesondert berichtet wird [8].

Eine besondere Eigenschaft von I zeigte sich bei der Reaktion mit Alkali-metallen, die unter Addition und nicht unter Al-Abscheidung (Gl. 1) erfolgt. I nimmt in polaren Lösungsmitteln 2 Mol Lithium auf. Das Li-haltige Reaktionsprodukt fällt dabei in Äther als schwerlöslicher Niederschlag an, während man in THF eine homogene Lösung erhält. Die Hydrolyse liefert jeweils neben Benzol nur geringe Mengen an 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien, während der Hauptbestandteil aus 1,2,3,4-Tetraphenylbuten besteht. Die genaue Zusammensetzung des Isomerengemisches ist noch ungeklärt.

Um Aussagen über das beobachtete Reaktionsverhalten von I gegenüber Li machen zu können, wurde das Halbstufenpotential gemessen. Dabei erhielten wir folgende Ergebnisse:

$$E_{1/2}(\text{SCE}) = -2.49 \text{ V (in THF, } 20^\circ\text{C, Leitsalz: (n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-)$$

Die Form des Polarogramms zeigt eindeutig, dass ein einstufiger Elektronenübergang vorliegt, wobei der bestimmte α -Wert von 1.14 darauf hinweist, dass unter den gegebenen Messbedingungen zwei Elektronen simultan übergehen [9].

Experimentelles

Pentaphenyl-aluminacyclopentadien-diäthylätherat. Zu einer Suspension von 21.2 g (57.1 mmol) 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien [10] in 600 ml abs. Toluol wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 10.0 g (57.1 mmol) Phenylaluminiumdichlorid in 120 ml abs. Toluol getropft. Während einer Rührzeit von ca. 3 Tagen verfärbte sich die Lösung allmählich von gelb nach orange. Anschliessend wurde das ausgefallene LiCl (4.6 g, 95%) abfiltriert und das Filtrat auf ca. 100 ml eingengt. Nach Zugabe von ca. 20 ml Diäthyläther und Kühlen auf -20°C fielen langsam gelbe Kristalle aus, die nach ca. 50 Stunden abfiltriert wurden.

Ausbeute: 20.4 g (38.2 mmol, 66.8%), gelb, Zers. 170°C . Analyse: Gef.: C, 85.29; H, 6.65; Al, 4.93; Mol.-Masse 565 (vaporimetrisch in Benzol). C₃₈H₃₅AlO (534.7) ber.: C, 85.36; H, 6.60; Al, 5.05%.

MS-Analyse: Verd.-Temp. 275°C /Hochvakuum; Massen charakteristischer Ionen: m/e : 920 = 2 x 460 (Assoziat von I ohne Äther), 460 = I (ohne Äther), 356 = C₄(C₆H₅)₄.

Literatur

- 1 E.H. Braye, W. Hübel und I. Caplier, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 4406.
- 2 W. Hübel, E.H. Braye und I. Caplier, Chem. Abstr., 61 (1964) 16097c. U.S. pat. 3.151.140 (Cl. 260-431), Sept. 29 (1964).
- 3 F.C. Leavitt, T.A. Manuel und F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 3163. F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.U. Matternas und D.S. Lehman, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5099.
- 4 H. Hoberg, in Vorbereitung.
- 5 H. Lehmkuhl und K. Ziegler in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. XIII/4, Thieme, Stuttgart, 1970, S. 125.

*Die Röntgenstrukturanalyse liegt bereits vor [7].

- 6 H. Hoberg und U. Griebisch, *Synthesis*, (1976) 830.
- V. Kalyanaraman und M.V. George, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 225.
- 7 C. Krüger und J. Sekutowski, Max-Planck-Institut, Mülheim-Ruhr, in Vorbereitung.
- 8 H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger and J. Sekutowski, in Vorbereitung.
- 9 Privatmitteilung H. Lehmkuhl, für die Messung danken wir E. Janssen, beide Max-Planck-Institut, Mülheim-Ruhr.
- 10 L.I. Smith und H.H. Hoehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1184.