

NEUARTIGE ALUMINACYCLOPENTADIENE MIT SPIRO-AT-STRUKTUR UND DEREN VERHALTEN GEGENÜBER NICKEL(0)- UND NICKEL(II)-VERBINDUNGEN

HEINZ HOBERG * und WOLFGANG RICHTER

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

(Eingegangen den 13. März 1980)

Summary

Depending on the stoichiometry and solvent conditions aluminacycles III or IV are formed from the reaction of 1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadiene (I) with AlCl_3 (II) (see Scheme 1). It has been shown that while IV undergoes intramolecular ionic complex formation to give IVa, III gives IIIa only to a smaller extent. III as well as IV take up two (COD) Ni^0 units forming polynuclear complexes. The proposed structures are discussed. Both III and IV react with NiBr_2 to give octaphenylcyclooctatetraene. In the presence of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (DPPE) the complex DPPE-tetraphenylcyclobutadienenickel(0) can be isolated.

Zusammenfassung

Aus 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien (I) entstehen mit AlCl_3 (II) in Abhängigkeit von Stöchiometrie und Lösungsmittel die Aluminacyklen III oder IV (Schema 1). Während für IV eine intramolekulare at-Komplexbildung zu IVa nachgewiesen wird, gilt dies für III \rightarrow IIIa nur noch in untergeordnetem Masse.

III und IV nehmen jeweils zwei (COD) Ni^0 -Einheiten unter Bildung von mehrkernigen Komplexen auf. Die vorgeschlagenen Strukturen werden diskutiert. III bzw. IV reagieren mit NiBr_2 zu Octaphenylcyclooctatetraen. In Gegenwart von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, DPPE, lässt sich als Derivat einer Zwischenstufe der (DPPE)-Tetraphenylcyclobutadien-nickel(0)-Komplex abfangen.

Einleitung

Metallverbindungen der Haupt- bzw. Übergangsmetalle [1] gewinnen als Zwischenprodukte in zunehmendem Masse in der präparativen Chemie an

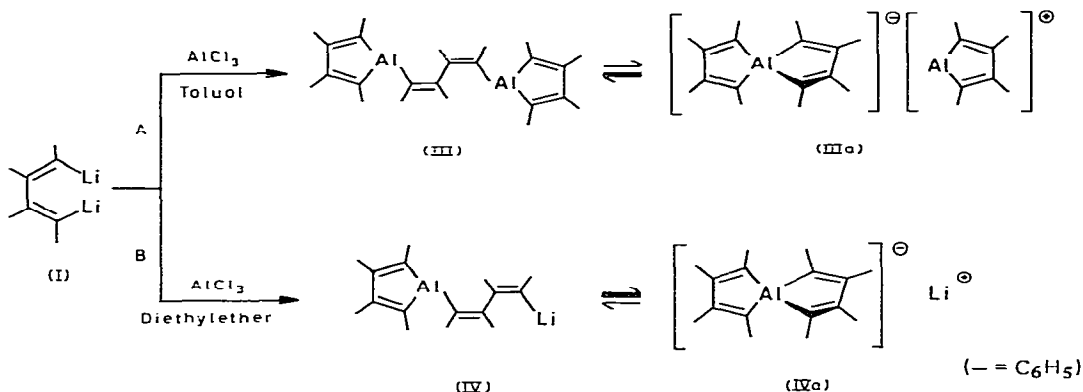
Bedeutung. So ergab das (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien, $(C_6H_5C)_4AlC_6H_5$, der erste Vertreter der Aluminacyclopentadiene [2], bei Umsetzung mit Nickel(0) einen h^2 -Aluminacyclopentadien-nickel(0)-Komplex [3] und mit Nickelhalogeniden mehrere nickel-organische Verbindungen [4], von denen das Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel(0) [5] besonders erwähnt sei. Um einen einheitlicheren Reaktionsablauf zu erreichen, wollten wir Aluminacyclopentadiene herstellen, bei denen die drei Substituenten am Aluminium gleichartig sind.

Wir berichten hier über Synthese, Eigenschaften von Aluminacyclopentadienen sowie Charakterisierung der bei Umsetzung mit Nickel(0)- und Nickel(II)-Verbindungen erhaltene Produkte.

Herstellung

Um ein Aluminacyclopentadien mit gleichartigen Substituenten zu erhalten, wählten wir die Reaktion von 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien (I) mit Aluminiumchlorid (II). Aus I und II entstehen in Abhängigkeit der Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte. So liefert I mit II beim Molverhältnis 3/2 in Toluol eine kristalline Verbindung, der wir die 1,4-Bis-alumina-Struktur III zuordnen. III enthält 1.5 Moläquivalente Kristalltoluol (Schema 1, Weg A). Wird hingegen I mit II im Molverhältnis 2/1 in Diethylether umgesetzt, so fällt ebenfalls eine kristalline Verbindung IV an, die jedoch neben Aluminium noch Lithium (Al/Li 1/1) enthält. IV kristallisiert mit einem Moläquivalent Diethylether (Schema 1, Weg B).

SCHEMA 1



Die Massenspektren dieser Verbindungen liefern die Molekülionen m/e 1122

TABELLE 1
MOLARE LEITFAHIGKEIT IN THF BEI 20°C

Verbindung	$1_m(\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1})$
I	0.417
III	0.904
IV	13.1

(III) und 746 (IV) (jeweils ohne Toluol bzw. Diethylether). Um zu erkennen, ob der lithiumorganische Rest in IV zu einer intramolekularen at-Komplexbildung im Sinne von IVa befähigt ist, wurde die Leitfähigkeit bestimmt und der Wert denen für III und I gegenübergestellt (Tabelle 1).

Der Übersicht ist zu entnehmen, dass die Leitfähigkeit von IV signifikant gegenüber der von III und I erhöht ist. Dieses bedeutet, dass IV zumindest in THF zu einem gewissen Grade in der ionischen Form IVa vorliegt, während dies für III gemäss nur noch in untergeordnetem Masse gilt.

Auch an III kann, wie schon bei Einsatz von Dialkylaluminiumhalogeniden beobachtet [6], gezeigt werden, dass sich durch Zugabe eines starken Elektronendonators z.B. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMED) eine at-Komplexbildung im Sinne von IIIa, offenbar durch Solvataion des $[(C_6H_5)_4C_4Al]$ -Kations, erzielen lässt.

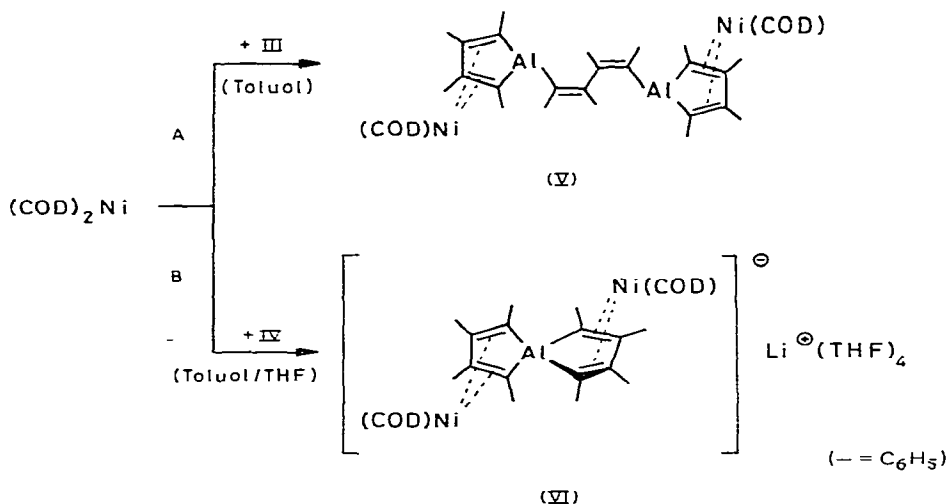
So liefert die Titration einer 0.1 M Lösung von III in THF mit einer 0.4 M TMED-THF-Lösung eine ausgeprägte Leitfähigkeitszunahme, die das Maximum (λ_m 1.23 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹) beim Molverhältnis von III/TMED 2/1 erreicht.

Komplexbildung zwischen III bzw. IV und Nickel(0)-Verbindungen

Es ist bekannt, dass das 1,3-Diensystem im (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien ein Nickel(0)-Atom unter Komplexbildung aufnimmt [3]. An den nun vorliegenden neuartigen Aluminacyclopentadienen III bzw. IV, die zwei bzw. drei 1,3-Diengruppen enthalten, wollten wir untersuchen, wieviel Nickel(0)-Atome diese unter Komplexbildung aufzunehmen in der Lage sind, um gegebenenfalls auf diesem Weg zu neuartigen mehrkernigen Übergangs-(ÜM)-Hauptgruppen-(HM)-Metall-Komplexen zu gelangen.

Lässt man auf in Toluol gelöstes III Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel, (COD)₂Ni, einwirken, so beobachtet man, dass sich die zunächst gelbe Lösung beim Erwärmen auf ca. 50°C allmählich rot färbt. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen scheiden sich aus der warmen Lösung rote Kristalle ab (V), die Al und Ni im Verhältnis 1/1 enthalten (Schema 2, Weg A). Auch eine Erhöhung der

SCHEMA 2



Ni-Konzentration bewirkt keine Zunahme des Ni-Anteils. Dieses bedeutet, dass ganz offensichtlich nur die beiden Aluminasysteme in III und nicht auch das mittelständige 1,3-Dien Nickel(0) zu binden vermögen. V enthält eine Moläquivalent Kristalltoluol.

Auch IV nimmt bei Umsetzung mit $(\text{COD})_2\text{Ni}$ zwei Nickel(0)-Atome unter Bildung eines zweikernigen Ni-Komplexes (VI) auf (Schema 2, Weg B). Es zeigte sich, dass die Kristallqualität dieser Verbindung zur Aufnahme einer Röntgenstrukturanalyse besonders geeignet ist, wenn die Komplexbildung $\text{IV} + 2 (\text{COD})_2\text{Ni} \rightarrow \text{VI}$ nicht in reinem Toluol, sondern unter Zusatz von THF, zur Stabilisierung des Li-Kations, durchgeführt wird.

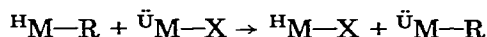
Die an $\text{VI} \cdot 4 \text{ THF}$ ausgeführte Röntgenstrukturanalyse lässt Folgendes erkennen: Der kationische Teil des Komplexes, $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ ist fehlgeordnet, aus diesem Grunde lassen sich auch für das anionische, Al und Ni enthaltende Gerüst keine Bindungsabstände bzw. Winkel mit der erforderlichen Genauigkeit angeben.

Deutlich zu erkennen ist zunächst die aus der intramolekularen at-Komplexbildung resultierende tetraedrische Anordnung des zentralen Aluminium-Atoms, wie sie auch für IV in Lösung durch Leitfähigkeitsmessung im Sinne IVa postuliert worden ist. Weiterhin wird sichtbar, dass infolge einer h^4 -Komplexierung der beiden Nickel(0)-Atome mit den Aluminacyclopentadien-Ringen die Al-C-Atome eine Abwinkelung (Umhybridisierung $sp^2 \rightarrow sp^3$) erfahren. Eine Wechselbeziehung zwischen den zentralen Aluminium- und den Nickel-Atomen ist nicht zu erkennen*.

In Anlehnung an diese Bindungsbeziehungen nehmen wir auch für V eine zu VI analoge Struktur an, in der die beiden Ni(COD)-Einheiten ebenfalls an die Aluminacyclopentadien-Ringe fixiert sind.

Reaktion von III und IV mit Nickel(II)-Salzen

Hauptgruppenmetallorganyle, $^{\text{H}}\text{M}-\text{R}$ (R = Alkyl, Aryl), reagieren mit Übergangsmetallsalzen, $^{\text{Ü}}\text{M}-\text{X}$ (X = Halogen), im Sinne:



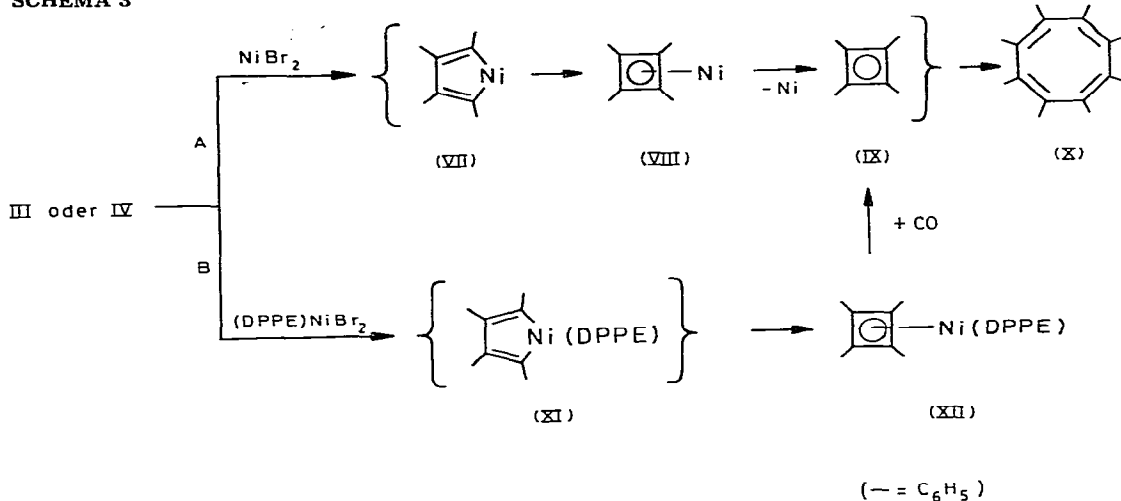
Die Aluminacyclopentadiene III und IV mit jeweils gleichartigen Substituenten am Aluminium sollten daher einheitlicher reagieren als (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien [4].

Wir stellten fest, dass aus III oder IV mit NiBr_2 in THF bei 20°C unter Abscheidung von metallischem Nickel jedoch nur Octaphenylcyclooctatetraen (X) gebildet wird. Als Zwischenstufen hierzu nehmen wir VII, VIII und IX an (Schema 3, Weg A). Durch Zugabe geeigneter Liganden sollte es jedoch möglich sein, nickelhaltige Zwischenkomplexe zu stabilisieren, abzufangen und durch ihre Charakterisierung einen Einblick in den Verlauf der Reaktion zu erhalten. Als vorteilhafter Ligand erwies sich hierzu das 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE). So gelang bei Einwirkung von III oder IV auf $(\text{DPPE})\text{NiBr}_2$ in THF bei 20°C die Isolierung einer Zwischenstufe in Form des Tetraphenylcyclo-

* C. Krüger, Mülheim. Wir danken für die Messung und die Information.

butadien-nickel(0)-Komplexes XII (Schema 3, Weg B). Das in XII komplexierte

SCHEMA 3



Tetraphenylcyclobutadien wird durch Kohlenmonoxid bei 60°C verdrängt und als X in 80% isoliert. Diese Befunde unterstützen die Vermutung, dass die Reaktion zwischen III bzw. IV und NiBr₂ über VII, VIII und IX zu X abläuft.

Über die Darstellung und Charakterisierung der Nickelacyclopentadien-Zwischenstufe XI und deren Umlagerung zu XII wird gesondert berichtet [7].

Experimentelles

Herstellung von III und IV

Z,Z-1,4-Di(tetraphenylaluminatol-1-yl)tetraphenyl-1,3-butadien (III). Zu einer Suspension von 22.3 g (60.2 mmol) 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien (I) [8] in 500 ml Toluol wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 5.3 g (40.1 mmol) AlCl₃ (II) gegeben. Nach ca. 30 Minuten setzte die Reaktion unter Wärmetönung ein. Das Gemisch wurde noch 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, zur Vervollständigung der Umsetzung auf 50°C erwärmt, warm filtriert und das Filtrat auf -16°C abgekühlt. Die nach 2 Tagen abgeschiedenen Kristalle wurden abgetrennt und aus Toluol umkristallisiert. Erhalten: 22.8 g (18.1 mmol, 90.3%) III · 1.5 Toluol. gelb, Schmp.: 251–254°C (Zers.). Analyse: Gef.: Al, 4.34. C₈₄H₆₀Al₂ · 1.5 Toluol (1261.6) ber.: Al, 4.28%. ¹H-NMR (THF-d₈): δ 7.5–6.4 (m, 67.5 H, Aromaten H), 2.26 ppm (s, 4.5 H, PhCH₃). MS (70 eV): m/e 1122 (M⁺), 766, 739, 561, 383, 356.

Hydrolyse von III zu E,E-Tetraphenyl-1,3-butadien. 299.8 mg (0.238 mmol) III · 1.5 Toluol wurden in 40 ml Toluol gelöst und bei 50°C mit 50 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert. Die toluolische Phase liefert: 244.6 mg (0.683 mmol, 95.7%). Schmp.: 182°C, (Lit. 8, 182.5–183°C).

Lithium(octaphenyl-1,1'-spirobisaluminatol) (IV). Zu einer Suspension von 11.1 g (30.0 mmol) I in 250 ml Diethylether wurden unter Rühren bei -50°C innerhalb von 4 Stunden 2.0 g (15.0 mmol) AlCl₃ (II) in 50 ml Diethylether getropft, anschliessend wurde auf Raumtemperatur erwärmt, noch ca. 16 Stunden gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Der getrocknete Rückstand (13.2

g) wurde in ca. 150 ml Toluol aufgenommen, bei 50°C von LiCl abgetrennt, auf -25°C gekühlt und die nach 3 Tagen angefallenen Kristalle (Quader) isoliert. Erhalten: 10.2 g (12.4 mmol, 82.2%) IV · Et₂O, gelb, Schmp.: 197–203°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 87.68; H, 6.21; Al, 3.3; Li, 0.85. C₆₀H₅₀OAlLi (821.0) ber.: C, 87.78; H, 6.14; Al, 3.29; Li, 0.85%. MS (70 eV): *m/e* 746 (*M*⁺), 712, 669, 390, 363.

Hydrolyse von IV

216.3 mg (0.26 mmol) IV · Et₂O wurden, wie unter Hydrolyse von III beschrieben, protolysiert. Erhalten: 165.3 mg (0.46 mmol, 88.5%) *E,E*-Tetra-phenyl-1,3-butadien, Schmp.: 183°C (Lit. 8, 182.5–183°C).

Umsetzungen von III bzw. IV

A. mit Nickel(0). V aus III und (COD)₂Ni. Zu einer Lösung von 3.2 g (2.54 mmol) III · 1.5 Toluol in 50 ml Toluol wurden bei 50°C (a) 2.1 g (7.63 mmol) (COD)₂Ni [9], (b) 1.4 g (5.09 mmol) (COD)₂Ni, und (c) 0.7 g (2.54 mmol) (COD)₂Ni in 70 ml Toluol gegeben und bei dieser Temperatur gehalten. Die nach ca. 7 Tagen aus der roten Lösung abgeschiedenen Kristalle wurden abgetrennt und getrocknet. Erhalten: (a) 2.2 g (1.42 mmol, 55.9%) V · Toluol rot. (b) 1.57 g (1.01 mmol, 39.8%) V · Toluol, rot. (c) 0.7 g (0.45 mmol, 35.4%) V · Toluol, rot, Schmp.: 225°C. Analyse: Gef.: C, 82.79; H, 5.92; Ni, 7.4; Al, 3.4. C₁₀₇H₉₂Al₂Ni₂ (1549.3) ber.: C, 82.95; H, 5.99; Ni, 7.58; Al, 3.48%.

VI aus IV und (COD)₂Ni. Zu 5.5 g (19.99 mmol) (COD)₂Ni [9] in 80 ml Toluol (45°C) wurden zunächst 5.5 g (6.70 mmol) IV · Et₂O in 70 ml Toluol, dann in 10 ml THF gegeben und auf 45°C erwärmt. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich allmählich rot und Kristallisation setzte ein. Nach 5 Tagen wurde bei der vorgegebenen Temperatur filtriert, der Rückstand mit warmen Toluol gewaschen und im HV getrocknet. Erhalten: 3.022 g (2.21 mmol, 33%) VI · (THF)₄, rot, Schmp.: 162°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 76.63; H, 7.03; Al, 1.9; Li, 0.51; Ni, 8.5. C₈₈H₉₆AlLiNi₂O₄ (1369.1) ber.: C, 77.20; H, 7.07; Al, 1.97; Li, 0.51; Ni, 8.58%.

B. mit Nickel(II). X aus III und NiBr₂. Zu einer Lösung von 2.4 g (1.9 mmol) III · 1.5 Toluol in 100 ml THF wurden unter Rühren bei RT 454.2 mg (2.08 mmol) NiBr₂ gegeben. Nach 5 Tagen wurde filtriert, der Rückstand mit THF gewaschen und getrocknet (426.9 mg). Der graue Feststoff wurde zur Auflösung des elementaren Nickels (15.7%) mit 10 ml konz. Salpetersäure versetzt, die Suspension nach 3 Tagen mit Wasser verdünnt, der farblose Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Erhalten: 270 mg (0.38 mmol) 36.5% X, farblos. Eine analog durchgeführte Umsetzung zwischen IV und NiBr₂ lieferte 45.3% X.

XII aus III und (DPPE)NiBr₂. Zu 2.2 g (1.74 mmol) III · 1.5 Toluol in 250 ml THF wurden unter Rühren 3.3 g (5.35 mmol) (DPPE)NiBr₂ [10] gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 12 Tagen bei Raumtemperatur wurde der rote Niederschlag (3.4885 g) abfiltriert. Um ihn von unumgesetzten Ausgangsverbindungen zu befreien, wurde der Rückstand in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen, 24 Stunden bei RT gerührt und vom unlöslichen XII abgetrennt. Erhalten: 2.7 g (3.32 mmol, 63.6%) XII, rot, Schmp.: 215°C (Zers.). Analyse Gef.: C, 79.88; H, 5.64; Ni, 7.0; P, 7.42. C₅₄H₄₄NiP₂ (813.6) ber.: C, 79.72;

H, 5.45; Ni, 7.22; P, 7.61%. Ausgewählte Ramanlinien: 1345, 1180, 525, 425 cm^{-1} .

Einen analog durchgeführte Umsetzung von IV mit (DPPE)NiBr₂ lieferte gleichfalls XII. Ansatz: 6.6 g (8.04 mmol) IV, 2.6 g (4.21 mmol) (DPPE)NiBr₂ und 150 ml THF. Erhalten: 1.53 g (2.48 mmol, 58.9%) XII. Weitere Charakterisierung von XII vgl. Lit. 7.

X aus XII und CO. Eine Suspension von 1.3 g (1.60 mmol) XII in 60 ml THF nahm bei 60°C innerhalb von 3 Tagen unter Aufhellung 68 ml N (3.03 mmol) CO auf. Der während der Reaktion entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Erhalten: 456 mg (0.64 mmol, 80%) X, farblos, MS (70 eV): m/e 712 (M^+). Im Filtrat befinden sich 634 mg (1.24 mmol, 77.5%) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-dicarbonylnickel(0) [11].

Literatur

- 1 P. Binger und M.J. Doyle, *J. Organometal. Chem.*, **162** (1978) 195.
- 2 H. Hoberg und R. Krause-Göing, *J. Organometal. Chem.*, **127** (1977) C29.
- 3 C. Krüger, J.C. Sekutowski, H. Hoberg und R. Krause-Göing, *J. Organometal. Chem.*, **141** (1977) 141.
- 4 H. Goberg, R. Krause-Göing, C. Krüger und J.C. Sekutowski, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 179; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16** (1977) 183.
- 5 H. Hoberg und C. Fröhlich, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) C52.
- 6 H. Lehmkuhl und K.D. Kobs, *Liebigs Ann. Chem.*, **719** (1968) 11.
- 7 H. Hoberg und W. Richter, *J. Organometal. Chem.*, **195** (1980) 355.
- 8 L.I. Smith und H.H. Hoehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** (1941) 1184.
- 9 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, **699** (1966) 1.
- 10 G.R. van Hecke und W.D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1969.
- 11 J. Chatt und F.A. Hart, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1386.