

Preliminary communication

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ALKYLMETALLCYCLOPENTADIENDERIVATEN DES ALUMINIUMS, GALLIUMS UND INDIUMS

J. STADELHOFFER*, J. WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55 (Deutschland)

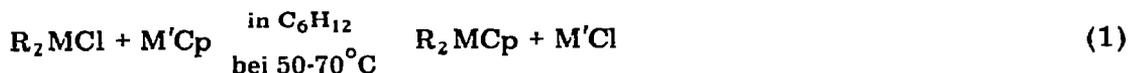
und A. HAALAND

Department of Chemistry, University of Oslo, Blindern (Norwegen)

(Eingegangen den 23. Oktober 1974)

In jüngster Zeit ist über verschiedenartigste Untersuchungen an Alkylmetall-Cyclopentadienderivaten von Elementen der IV. Hauptgruppe berichtet worden [2, 3], wogegen über die vergleichbaren Verbindungen des Al, Ga, In und Tl nur spärliches Datenmaterial zu finden ist: Synthese und Eigenschaften einfacher Dialkylaluminium-cyclopentadiene wurden von Giannini [4] bzw. Kroll und Mitarbeitern [5] beschrieben; neueren Datums ist die Diskussion des Schwingungsspektrums des festen [6], sowie die Elektronenbeugungsuntersuchung [7] des gasförmigen $(\text{CH}_3)_2\text{AlCp}$. Die Darstellung des entsprechenden Thalliumderivats und dessen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung gelang Lee [8].

Einige der noch fehlenden Dialkyl-Cyclopentadienderivate in dieser Gruppe stellten wir nach der allgemein gebräuchlichen Methode durch Umsetzung von Dialkylmetallchloriden mit Natrium- oder Kalium-cyclopentadienyl nach Gl. 1 her. Als (nicht isolierte) Zwischenstufen entstehen möglicherweise Komplexe der



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{M}' = \text{Na, K}$; $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$

Zusammensetzung $[\text{R}_2\text{MCpCl}]\text{M}'$, deren leicht einsetzender thermischer Zerfall in 30-60%iger Ausbeute zur Bildung der formulierten Endprodukte führt. Dass $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCp}$ nach diesem Verfahren (Gl. 1) sehr gut mit KCp [4, 5], nicht aber mit NaCp zu synthetisieren ist, kann als Hinweis auf den postulierten Reaktionsverlauf angesehen werden. Die angenommene Zwischenstufe $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCpCl}]\text{K}$ ist vergleichbar mit dem aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ und KCl zugänglichen Komplex $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}]\text{K}$ [9]. Ein Natriumkomplex dieser Art ist nicht stabil [10], was sinngemäss auf die Bildung der angenommenen Zwischenstufe übertragen werden kann. Der

*Teil der Dissertation.

Unterschied in der Bildungstendenz bei Verwendung von NaCp oder KCp zeigt sich in ausgeprägter Form allerdings nur beim Diäthylaluminiumderivat.

Die Dialkyl-Cyclopentadienverbindungen des Galliums und Indiums* können, wie die Al-Homologen, durch Sublimation oder Destillation im Vakuum gereinigt werden. Die Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie C_6H_{12} , C_6H_6 , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ oder CCl_4 , nimmt von den Ga- zu den In-Derivaten hin sehr stark ab; von den Dimethyl- zu den Diäthyl-homologen hin ist eine beträchtliche Löslichkeitszunahme festzustellen. Die Löslichkeitsverhältnisse der Ga-Verbindungen entsprechen etwa denen der Al-Derivate. Auch die Empfindlichkeit der Produkte gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff sowie ihr Assoziationsgrad in Benzol (kryoskopisch wurden Werte zwischen 1.2-1.5 ermittelt) sind in guter Analogie zu den Aluminiumverbindungen.

In Diäthyläther sind die Cyclopentadienderivate des Al und Ga besonders gut löslich. Dabei bildet nur $(C_2H_5)_2AlCp$ ein stabiles und destillierbares Addukt, welches in benzolischer Lösung streng monomer vorliegt [1, 4]. Das primär entstehende Ätherat des $(CH_3)_2AlCp$ dismutiert unter Bildung von $(CH_3)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$ und $CH_3Al(Cp)_2$, während $(C_2H_5)_2GaCp$ keinerlei Reaktion zeigt und unverändert aus der Ätherlösung zurückzugewinnen ist.

Analog Gl. 1 erhält man aus CH_3AlCl_2 und der erforderlichen Menge an Alkylcyclopentadienyl in etwa 30%iger Ausbeute $CH_3Al(Cp)_2$. Dieser farblose, nach einiger Zeit durch unvermeidliche Zersetzungen gelblich gefärbte Feststoff besitzt in Benzol einen Assoziationsgrad von 1-1.1. Die entsprechend durchgeführte Umsetzung mit CH_3GaCl_2 liefert dagegen nur das schon beschriebene $(CH_3)_2GaCp$, was nur zu erklären ist, wenn das Alkylgalliumdihalogenid in seiner "ionischen Form" [12, 13] reagiert. Tabelle 1 enthält wichtige physikalische und analytische Daten der untersuchten Cyclopentadienderivate. Die Werte der bekannten Aluminiumverbindungen sind teilweise der Literatur entnommen.

Die Protonenresonanzspektren dieser Cyclopentadienverbindungen können (neben den analytischen Daten) als Reinheitskriterien herangezogen werden, daneben kommt ihnen aber für die Strukturermittlung und die Diskussion der Bindungsverhältnisse besondere Bedeutung zu. Bei Raumtemperatur erscheint in den 1H -NMR-Spektren aller Produkte für die 5 Protonen des Cp-Rings nur ein scharfes Singulettsignal zwischen 6.6 und 6.2 ppm (bezogen auf TMS), das selbst bei $-100^\circ C$ keine nennenswerte Verbreiterung zeigt. Aus diesem Sachverhalt darf dennoch nicht auf die Existenz von h^5 -gebundenen Cp-Resten geschlossen werden, da sehr schnell fluktuierende h^1 -gebundene Cp-Ringe selbst bei so tiefen Temperaturen ebenfalls zu nur einem einzigen Signal führen können. Vergleichbare Verhältnisse wurden z.B. beim $(CH_3)_3SnCp$ beobachtet [14]: erst bei Temperaturen um oder unter $-120^\circ C$ zeigte sich in den 1H -NMR-Spektren die für h^1 -gebundene Cp-Liganden erwartete Aufspaltung des zunächst einfachen und scharfen Resonanzsignals. Zur endgültigen Klärung der Bindungsverhältnisse bei den Cp-Derivaten des Al, Ga und In sind deshalb Tieftemperaturmessungen im Gange. Diese werden durch ^{13}C -NMR-Messungen ergänzt, wobei zur Strukturermittlung den $J(^{13}C-^1H)$ -Kopplungskonstanten besonderer Aussagewert beizumessen ist [3]. Die bislang vorliegenden 1H -NMR-Daten bei Raumtemperatur sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

*Für röntgenographische Zwecke wurde im Arbeitskreis von D.G. Tuck unabhängig von uns $(CH_3)_2InCp$ synthetisiert [11].

TABELLE 1
PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN

Verbindung	Fp (°C)	Kp. bzw. [Subl. p.] (°C/mm Hg)	Analysen gef. (ber.) (%)			Assoziationsgrad in C ₆ H ₆
			Met	C	H	
(CH ₃) ₂ AlCp [1, 4, 6]	138-140	[60/10 ⁻²]	nicht vollständig bestimmt			1.3-1.5
(C ₂ H ₅) ₂ AlCp [1, 4, 5]	27-29	51/10 ⁻⁴	nicht neu bestimmt			1.2-1.4
(C ₂ H ₅) ₂ AlCp·O(C ₂ H ₅) ₂ [4]		28/10 ⁻⁴	nicht neu bestimmt			1.0
CH ₃ Al(Cp) ₂ [13]	80-85.	[65/10 ⁻³]	15.8	76.0	7.85	1.0-1.1
	Zers.		(15.66)	(76.72)	(7.60)	
(CH ₃) ₂ GaCp	68-69	[65/0.5]	43.0	50.2	6.90	1.3-1.4
			(42.28)	(50.99)	(6.72)	
(C ₂ H ₅) ₂ GaCp	36-37	46/10 ⁻⁴	35.6	55.6	7.7	1.3-1.4
			(36.13)	(56.02)	(7.83)	
(CH ₃) ₂ InCp	Zers. 130	[120/10 ⁻⁴]	55.2	39.2	5.00	a
			(54.68)	(40.03)	(5.28)	
(C ₂ H ₅) ₂ InCp	Zers. 130	[110/10 ⁻⁴]	48.9	44.9	6.50	a
			(48.23)	(45.41)	(6.35)	

^a Löslichkeit für kryoskopische Molekulargew.-bestimmung zu gering.

TABELLE 2
¹H-NMR-DATEN

Verbindung	δ(CH ₃) ^a	δ(CH ₂)	δ(C ₂ H ₅)	Lösungsmittel
(CH ₃) ₂ AlCp [5, 13]	-0.73 s ^b	—	6.40 s	CCl ₄
(C ₂ H ₅) ₂ AlCp [1, 5]	1.04 t	-0.05 q	6.52 s	CCl ₄
	1.15 t	-0.10 q	6.30 s	C ₆ D ₆
(C ₂ H ₅) ₂ AlCp·O(C ₂ H ₅) ₂	1.0 t	-0.28 q	6.20 s	CCl ₄
	0.98 t	-0.30 q	6.25 s	—
CH ₃ Al(Cp) ₂ [13]	-1.83 s	—	6.20 s	CCl ₄
	-2.0 s	—	6.28 s	C ₆ H ₆
(CH ₃) ₂ GaCp	-0.20 s	—	6.23 s	CCl ₄
(C ₂ H ₅) ₂ GaCp	1.20 t	0.26 q	6.23 s	CCl ₄
	1.20 t	0.38 q	6.40 s	C ₆ D ₆
(CH ₃) ₂ InCp	-0.25 s	—	6.30 s	CDCl ₃
(C ₂ H ₅) ₂ InCp	1.41 t	0.40 q	6.40 s	C ₆ D ₆
(CH ₃) ₂ TlCp [8]	0.42 d	—	5.76	(CH ₃ OCH ₂) ₂

^a δ in ppm bezogen auf TMS als externem Standard. Werte bei höherem Feld als TMS (= 0) sind negativ bezeichnet.

^b s = Singulett, d = Doublett, t = Triplett und q = Quartett.

J(HCH) bei den Äthylverbindungen stets 8 Hz.

Für die schwingungsspektroskopische Unterscheidung zwischen h^5 - und h^1 -gebundenen Cp-Resten ist der Bereich der Ring-C-H-Valenzen oberhalb 3000 cm⁻¹ besonders wichtig [2, 15, 16]. Wir finden in den IR-Spektren der Monocyclopentadienderivate des Al, Ga und In jeweils nur eine Bande mittlerer Intensität zwischen 3080-3060 cm⁻¹. Diese ist meist aufgespalten (was nur bei Verwendung hochauflösender Geräte gut zu erkennen ist) und besitzt bei etwa 3110 cm⁻¹ einen äusserst schwachen Begleiter. In den entsprechenden Ramanspektren sind im fraglichen Bereich 3-4 Linien zu beobachten, die beim Übergang von der Lösung bzw. Schmelze zum Feststoff hin grosse Intensitätsveränderungen zeigen. Anzahl, Intensität und Polarisationsverhältnisse der Absorptionsbanden bzw. Ramanlinien ist, analog den Untersuchungsergebnissen an Cyclopentadienderivaten anderer Elemente [16], mit dem Vorliegen von h^1 -gebundenen Cp-Liganden zu vereinbaren. Diese zunächst klar erscheinende Aussage ist dennoch mit erheb-

TABELLE 3

AUSZUG AUS DEN IR- UND RAMANSPEKTREN DER DIÄTHYLDERIVATE ^a

(C ₂ H ₅) ₂ AlCp, Schmelze		(C ₂ H ₅) ₂ GaCp, Schmelze		(C ₂ H ₅) ₂ InCp, fest		Zuordnungen
IR (Int)	RE (Int)	IR (Int)	RE (Int)	IR (Int)		
3110 ss(Sch)	3105 st-m,p	3105 ss	3100 st-m,p	3110 ss(Sch)	}	ν ₅ , ν _{as} (Ring-C-H)
3080 } m	3085 s-m(br),dp	3078 }	3078 s-m(br),dp	3070 m(br)		
3075 }	3042 s,dp	3070 }	3050 s(br),dp			
	3020 s(br),tp		3025 (Sch),tp			
1463 s-m	1468 m,dp	1467 s(Sch)	1470 s-m,dp	1465 s-m		
1112 s	1114 sst,p	1108 ss	1115 sst,p	1109 s	ν _{as} (Ringpuls.)	
	1068 st,p		1063 st-m,p		ν ₅ (Ringpuls-Assoziat)	
640 sst	642 s-m,dp	564 st	569 m,dp	500 st	ν _{as} (MC ₂)	
537 st-m	533 sst,p	513 st-m	517 sst,p	459 m	ν ₅ (MC ₂)	
337 m	345 m(br),p	285 s-m(br)	277 st-m,p	255(Sch?)	ν(M-Cp)	

^a Angaben in cm⁻¹, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, (br) = breit, (Sch) = Schulter, p = polarisiert und dp = depolarisiert.

lichen Vorbehalten zu betrachten, da nicht die den Überlegungen zugrunde gelegte monomere Form, sondern nur mehr oder weniger grosse Bruchstücke des im Festkörper anzunehmenden Assoziats untersucht werden konnten. Die auffälligen Unterschiede zwischen den Spektren der Feststoffe und denen der Lösungen (Schmelzen) deuten diese Problematik an. Das Fehlen von auswertbaren Lösungsaufnahmen führte daher zur Fehlinterpretation des Spektrums von (CH₃)₂AlCp [6].

Ein Auszug aus den schwingungsspektroskopischen Daten der Diäthylmetall-cyclopentadiene des Al, Ga und In ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Stadelhofer, Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 2 R.B. Larrabee, J. Organometal. Chem., 74 (1974) 313, s. dort weitere Lit.
- 3 E.W. Abel, M.O. Dunster und A. Waters, J. Organometal. Chem., 49 (1973) 287.
- 4 N. Giannini und S. Cesca, Gazz. Chim. Ital., 91 (1961) 597.
- 5 W.R. Eroll und W. Naegele, Chem. Commun., (1969) 246.
- 6 A. Haaland und J. Weidlein, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 29.
- 7 D.A. Drew und A. Haaland, Acta Chem. Scand., 27 (1973) 3735.
- 8 A.G. Lee, J. Chem. Soc., A, (1970) 2157.
- 9 K. Ziegler und H. Lehmkuhl, DAS 1127900 (1958) und DAS 1114330 (1959).
- 10 H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/4, Seite 134, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1970.
- 11 D.G. Tuck, unveröffentlichte Ergebnisse, 1974.
- 12 J. Weidlein, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 213.
- 13 J. Stadelhofer, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1972.
- 14 A.V. Kisin, V.A. Korenevsky, N.M. Sergejev und Yu.A. Ustynyuk, J. Organometal. Chem., 34 (1972) 93.
- 15 E. Maslowsky, Jr. und K. Nakamoto, Inorg. Chem., 8 (1969) 1108.
- 16 H.P. Fritz, Advan. Organometal. Chem., 1 (1964) 262; G. Wilkinson und T.S. Piper, J. Inorg. Nucl. Chem., 2 (1956) 32.