

Journal of Organometallic Chemistry, 149 (1978) 1—4
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

1,4-(DIETHYLALUMINIUM)BUTATRIEN, EIN ERSTES METALLORGANISCHES 3-CUMULEN

HEINZ HOBERG *, VICENTE GOTOR und RICHARD MYNOTT **

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, Postfach 01 13 25
 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. November 1977)

Summary

A di-at-complex results from the reaction of 1,4-diphenylbutadiyne with triethylaluminium and potassium. This complex reacts with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ to give the novel compound 1,4-(diethylaluminium)butatriene, the structure of the latter compound was assigned on the basis of spectroscopic data.

Zusammenfassung

Aus 1,4-Diphenylbutadiin, Triethylaluminium und Kalium entsteht der Di-at-Komplex, welcher bei Einwirkung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ die neue Verbindung 1,4-(Diethylaluminium)butatrien liefert. Die Struktur wurde mit Hilfe von spektroskopischen Methoden festgelegt.

Einleitung

Metallorganische Verbindungen vom Typ eines 1,4-Dimetallbutatriens waren unseres Wissens bisher noch nicht bekannt. Wir berichten über eine einfache Methode zur Herstellung des ersten Vertreters dieser neuen Verbindungsklasse.

Während Diphenylacetylen (I) mit Trialkylaluminium und Alkalimetallen (M) zu *cis*-1,2-Dialuminium-stilben-at-Komplexen [1] reagiert, entstehen aus I, Dialkylaluminiumhalogeniden und M *trans*-1,2-Dialuminium-stilben-at-Komplexe [2].

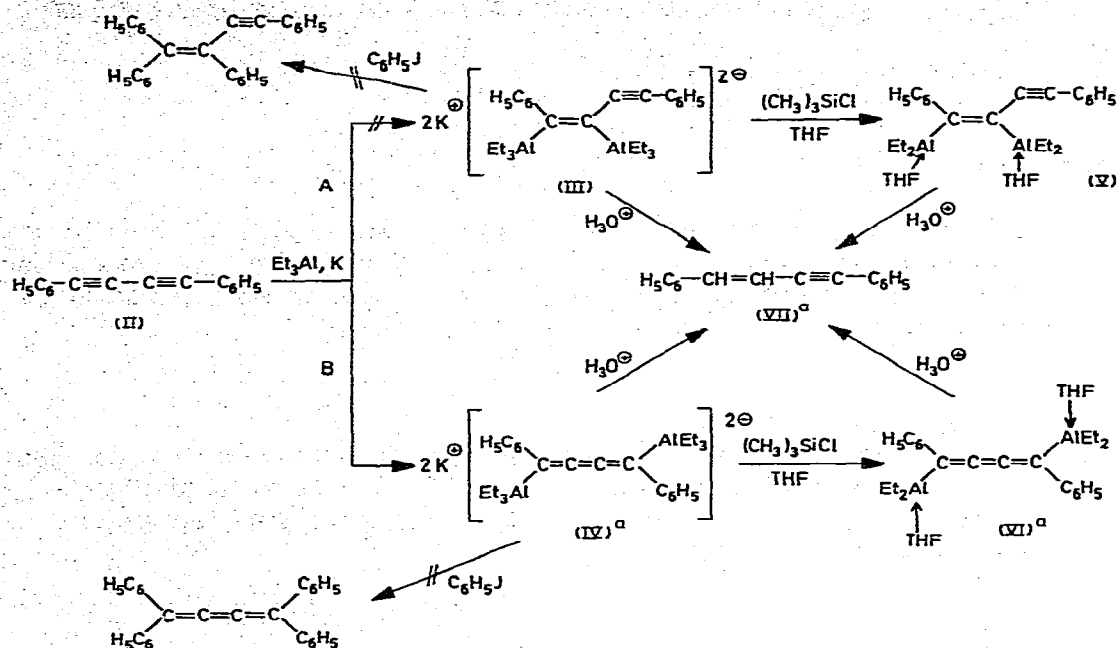
Es war von Interesse zu prüfen, ob sich auch 1,3-Diine z. B. 1,4-Diphenylbutadiin (II) analog I verhalten. Auf diesem Wege sollten dann *cis*- bzw. *trans*-1,2-Dialuminium-en-in-Verbindungen zugänglich werden, die u. U. zu 1,4-Dialumincylohexadienen [3] führen oder auch unmittelbar zur Umsetzung mit Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden können [4].

* Korrespondenzautor.

** ^{13}C -Spektroskopie.

Ergebnisse und Strukturzuordnung

1,4-Diphenylbutadiin (II) und Triethylaluminium (Molverhältnis 1/2) reagieren in Benzol mit 2 Äquivalenten Kalium, wobei ein Dikalium-dialuminium-at-Komplex entsteht. Die Elementaranalyse und die Hydrolyseprodukte, neben der berechneten Menge Ethan noch 1,4-Diphenylbuten-in (VII) (*cis/trans* 1/3), sprechen sowohl für III als auch IV. Das Produkt setzt sich selbst bei 60°C im Verlaufe von 150 h nicht mit Phenyljodid [3] um, so dass eine Zuordnung im Sinne III → Tetraphenylbuten-in bzw. IV → Tetraphenylbutatrien nicht möglich ist (siehe Schema 1). Es reagiert jedoch in THF mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ unter Abscheidung von KCl zu einer kristallinen Dialuminium-Verbindung, die als Tetrahydrofuranat anfällt.



SCHEMA 1. (a) VII aus IV, *cis/trans* 1/3; VII aus VI 99%; VI aus IV, nur *trans*-VI isoliert.

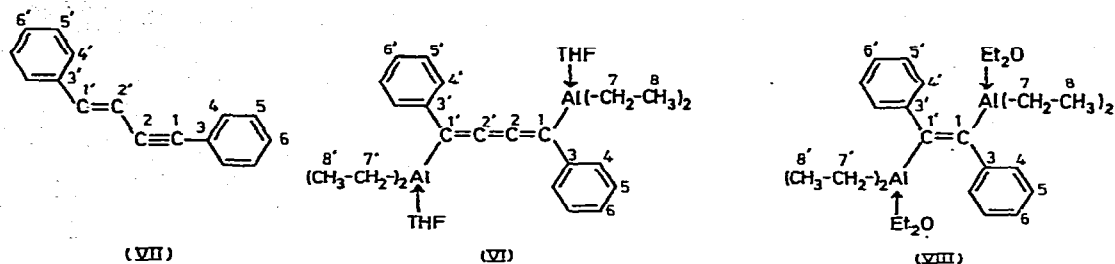
Aufgrund der Elementaranalyse, der vaporimetrisch in Benzol ermittelten Molmasse (495) und des Hydrolyseprodukts, 1,4-Diphenylbuten-in (VII) (99% *trans* GC), kann eine Entscheidung zwischen V oder VI nicht getroffen werden, d.h. die Strukturaufklärung musste sich ausschliesslich auf spektroskopische Befunde stützen.

Im IR (KBr, THF) treten im Bereich von $1600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ keine Banden (symmetrische Butatriene sind IR inaktiv [5]) auf. Das Raman-Spektrum (KBr, THF) zeigt bei 1979 cm^{-1} eine Bande, die dem $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Gerüst entspricht [6].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist ebenfalls darauf hin, dass es sich um eine "symmetrische" Verbindung handeln muss, d. h. es schliesst eine unsymmetrische Struktur (V) aus.

TABELLE 1

^{13}C -NMR SPECTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN VI, VII UND VIII (C_6D_6 , δ (ppm), TMS, 20°C)



C-Atom	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
1	88.92	1 = 1'	br ^a	1 = 1'	175.8
1'	141.28	2 = 2'	177.87	—	—
2	91.76	3 = 3'	147.21	3 = 3'	155.1
2'	108.20	4 = 4'	128.5	4 = 4'	127.9
3	123.48	5 = 5'	128.5	5 = 5'	127.4
3'	136.41	6 = 6'	125.7	6 = 6'	123.9
4	131.51	7 = 7'	1.1	7 = 7'	2.3
4'	128.33	8 = 8'	10.2	8 = 8'	10.5
5	128.75				
5'	128.34				
6	128.62				
6'	128.18				
—	—				
—	—				

^a Bei -10°C in Toluol- d_8 scharfes Signal von 147.04.

^1H -NMR (THF- d_8 , 80 MHz, 20°C): τ 2.5–2.9 (m; 10 H, C_6H_5); 8.92 (t; 12 H, $\text{Al}-\text{C}-\text{CH}_3$); 9.90 (q; 8 H, $\text{Al}-\text{CH}_2$) ppm.

Die ^{13}C -Spektren ermöglichen eine eindeutige Unterscheidung zwischen V und VI, wenn man die Signale vom Al-freien 1,4-Diphenylbuten-in (VII) mit denen des kürzlich hergestellten symmetrischen *trans*-1,2-Diethylaluminiumstilben-Diethyletherats (VI) [2] und der hier vorliegenden Dialuminiumverbindung vergleicht (Tabelle 1). Die ermittelten Werte korrelieren mit dem Strukturvorschlag VI und schliessen V aus.

Ganz offensichtlich verläuft die Bildung von IV sterisch nicht einheitlich (*cis/trans* 1/3). Die anschließende Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ermöglichte bisher nur die Isolierung der thermodynamisch stabilen [8] *trans*-Form (VI).

Arbeitsvorschrift (Mitbearbeitet von A. Milchereit)

Herstellung von IV

Zu einer Lösung von 10.5 g (52 mmol) II [7] und 11.9 g (104 mmol) Et_3Al in 100 ml Benzol werden unter Rühren bei 5°C innerhalb von 8 h 4 g (104 mmol) Kalium in kleinen Stücken gegeben. Während das Kalium unter Rotfärbung der Lösung sich allmählich auflöst, entsteht gleichzeitig ein Niederschlag. Nach 20 h wird auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 24 h gerührt und der Niederschlag filtriert. Erhalten: 15.2 g (57.5%) IV. Fp. 142°C (Zers.). Gef.: Al, 10.9; K, 15.50. $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Al}_2\text{K}_2$ (508.4) ber.: Al, 10.61; K, 15.38%.

Alkoholyse: 0.4420 g (0.87 mmol) liefern mit 10 ml 2-Ethylhexanol 110 N ml (4.9 mmol, 94%) Ethan.

Hydrolyse: 2.0 g (3.93 mmol) werden mit 20 ml 0.1 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert: 0.7 g (3.43 mmol, 87%) VII, *cis/trans* 1/3 (GC).

Herstellung von VI

Zu 8.3 g (16.3 mmol) IV in 100 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C innerhalb 2 h 3.5 g Trimethylchlorsilan in 60 ml THF getropft. Nach ca. 20 h wird das ausgeschiedene KCl (2.3 g, 95%) abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingeeengt und der Rückstand (6.9 g) aus ca. 100 ml Toluol/Hexan 1/4 umkristallisiert.

Ausbeute: 4.1 g (48.7%) VI. Fp. 95°C. Gef.: C, 74.60; H, 8.96; Al, 10.32. $C_{32}H_{46}Al_2O_2$ (516.3) ber.: C, 74.44; H, 8.91; Al, 10.45%. Mol.-Masse: 495 (vapormetrisch in Benzol).

Alkoholyse: 0.3166 g (0.61 mmol) liefern mit 10 ml 2-Ethylhexanol 53 N ml (2.3 mmol, 97%) Ethan.

Hydrolyse: 2.5 g (4.84 mmol) werden mit 40 ml 0.1 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert: 0.94 g (4.6 mmol, 96%), VII, *trans* (GC).

Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, J. Cuijkovic und H. Nehl, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1973) 666.
- 2 H. Hoberg und V. Gotor, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C32.
- 3 H. Hoberg, V. Gotor, A. Milchereit, C. Krüger und J.C. Sekutowski, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 539.
- 4 H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger und J.C. Sekutowski, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 183; C. Krüger, J.C. Sekutowski, H. Hoberg und R. Krause-Göing, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 141.
- 5 R. Kuhn und B. Schulz, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 3218.
- 6 F.A. Miller und J. Matsubara, *Spectrochimica Acta*, (1966) 173.
- 7 A.S. Hay, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1276.
- 8 H. Fischer in S. Patai (Ed.), *The chemistry of alkenes*, Interscience Publishers, New York, 1964, S. 1025-1122.