

Journal of Organometallic Chemistry, 149 (1978) 5–8
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

EIN DURCH Al UND Li 4FACH SUBSTITUIERTES 1,4-DIPHENYLBUTADIEN

HEINZ HOBERG * und VICENTE GOTOR

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

(Eingegangen den 21. Oktober 1977)

Summary

It is shown that 1,4-diphenyl-1,4-(diethylaluminum)butatriene takes up 2 mol of lithium in polar solvents to give a butadiene system, which contains four metal atoms. The mode of formation and the properties of the novel poly-metallic compound are discussed. A shift of the two diethylaluminum groups from the 1,4- to the 2,3-position is shown to occur. Elucidation of the structures is discussed.

Zusammenfassung

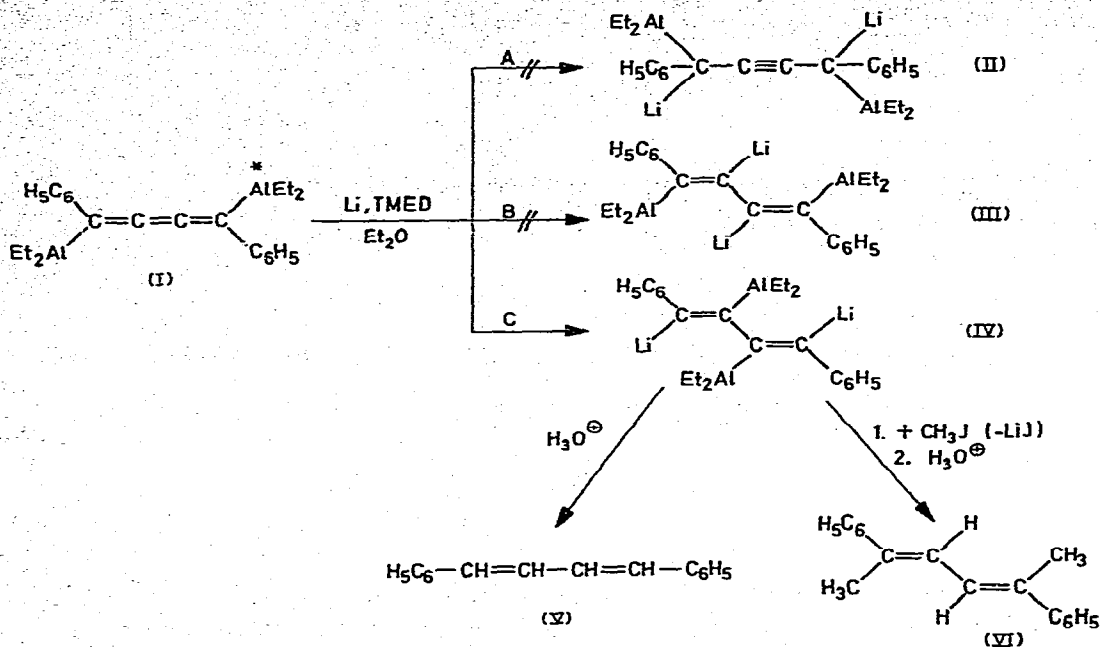
Es wird gezeigt, wie 1,4-Diphenyl-1,4-(diethylaluminum)butatrien in polaren Lösungsmitteln 2 Mol Li aufnimmt, wobei ein 4 Metalle enthaltende Butadiensystem entsteht. Bildungsweise, Strukturzuordnung und ein Wechsel der beiden Diethylaluminiumgruppen aus der 1,4- in die 2,3-Position sowie Eigenschaften der neuartigen Polymetalverbindung werden aufgezeigt.

Einleitung

Über das Reaktionsverhalten der Alkene, Alkine bzw. Kumulene mit Alkalimetallen, die bekanntermassen entweder unter Addition an das C—C-Mehrfachbindungssystem oder aber gemäss einer intermolekularen C—C-Verknüpfung verlaufen, ist schon berichtet worden [1]. Auch metallsubstituierte Alkene z.B. (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien nehmen Alkalimetalle unter Addition auf [2].

Für uns war von Interesse zu prüfen, wie sich das kürzlich hergestellte 1,4-Diphenyl-1,4-(diethylaluminium)butatrien (I) [3] gegenüber Lithium verhält. Es galt hierbei vor allem zu testen, ob im Falle einer Addition diese zu einem

1,4- (A) oder zu einem 2,3-Reaktionsprodukt (B) führt (Schema 1) *.



SCHEMA 1. * Die am Al und Li gebundenen Donatoren sind nicht aufgeführt. I enthält 2 Mol THF; IV enthält 3 Mol TMED.

Ergebnisse und Diskussion

Wir fanden, dass I in Ether bei Zusatz von TMED rasch 2 g-Atome Lithium aufnimmt, was wiederum mit dem gemessenen Halbstufenpotential $E_{1/2}$ (SCE, 20°C, THF, Leitsalz: $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$) = 1. Stufe: -2.03; 2. Stufe: -2.33 Volt gut übereinstimmt **. Das dabei als schwerlöslicher Niederschlag anfallende Reaktionsprodukt trägt am C₄-Gerüst jetzt 4 Metallkohlenstoffbindungen (je 2 Li-C- und 2 Al-C-Bindungen).

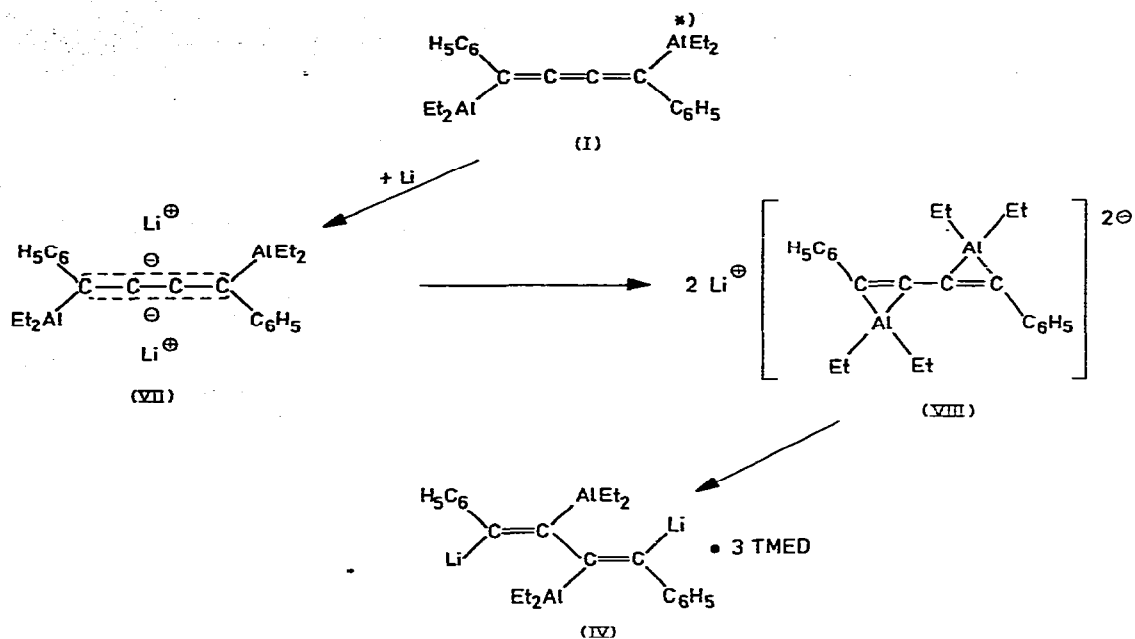
Die Hydrolyse des dilithiierten I ergibt neben Ethan noch 1,4-Diphenylbutadien (V) (Molverhältnis 4/1). Die Bildung von V schliesst eine Li-Aufnahme im Sinne einer 1,4-Addition gemäss A aus, da II zu 1,4-Diphenyl-2-butin führen sollte. Somit ist offenbar eine Li-2,3-Addition gemäss B eingetreten.

Das dilithiierte I ergibt mit CH₃J, trotz Einsatz eines grossen Überschusses an CH₃J, im Zuge der Hydrolyse einen Kohlenwasserstoff, der immer nur zwei CH₃-Gruppen mehr als V enthält. Ein vier CH₃-Reste enthaltendes Diphenylbutadiensystem wurde nicht gefunden.

Ganz offensichtlich wird bei den von uns eingehaltenen Reaktionsbedingungen

* Tetraphenylbutatrien, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, nimmt 2 g-Atome Kalium unter 1,4-Addition auf [4].

** Für die Messung danken wir E. Janssen, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.



SCHEMA 2. * Die am Al bzw. Li gebundenen Donatoren sind nicht aufgeführt.

nur die Reaktivität der Li—C- und nicht auch die der Al—C-Bindung mit CH_3J ausgenutzt *. Dies entspricht durchaus dem bekannten Reaktivitätsgefälle $\text{Al—C} < \text{Li—C}$.

Die Struktur des nach der Hydrolyse erhaltenen Dimethylbutadiens erwies sich zu unserer Überraschung nicht als die des dem III ($\text{Li} = \text{CH}_3$ und $\text{Et}_2\text{Al} = \text{H}$) entsprechenden 2,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-2,4-butadiens, stattdessen lag 2,5-Diphenyl-2,4-hexadien (VI) vor. Die Bildung von VI wird jedoch verständlich, wenn nicht III, sondern IV die richtige Anordnung der vier Metallgruppen im dilithiierten I wiedergibt. Es muss demnach offensichtlich eine Wanderung der in I zunächst endständigen Et_2Al -Gruppen zur mittelständigen 2,3-Position erfolgt sein (Schema 2).

Für den Verlauf der Isomerisierung schlagen wir folgenden Mechanismus vor: Entsprechend der Lithiierung $\text{I} \rightarrow \text{IV}$ werden von I sukzessiv 2 g-Atome Lithium aufgenommen. Die erste Zwischenstufe wird sicherlich durch ein hier nicht aufgeführtes Radikal-Anion, das der 1. Stufe der Potentialmessung entspricht, richtig wiedergegeben. Nach Addition von 2 g-Atomen Lithium entsteht ein Dianion mit delocalisierter Ladung (VII), welches durch die Anwesenheit des Chelatbildners TMED unterstützt wird. Als Folge des ausgeprägten elektrophilen Charakters der Et_2Al -Reste ergibt sich eine intramolekulare Stabilisierung zu einem Bis-(diethylalumina)-butadien (VIII), aus dem sich letztlich IV ergibt.

Berücksichtigt man die unterschiedlichen Elektronegativitäten der hier rele-

* Auch das symmetrische *trans*-Diethylaluminiumstilben reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit CH_3J [5].

vanten Metalle, Al = 1.47; Li = 0.97 und darüber hinaus die bekannte ausgeprägtere Stabilität des Benzylidens gegenüber dem Vinyl-Anion [6], so wird auch eine Umlagerung III \rightarrow IV als Transmetallierung [7] durchaus verständlich.

Experimenteller Teil

Darstellung von 1,4-Diphenyl-2,3-diethylaluminium-1,4-dilithium-1,3-butadien-3:TMED (IV)

Zu einer Lösung von 4.42 g (8.57 mmol) I [3] in 200 ml Ether und 6 ml *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin wurden bei -10°C unter Rühren 0.12 g (17.14 mmol) Li-Sand gegeben. Nach 48 h war das Li aufgelöst. Nach Erwärmen auf 0°C wurde vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Erhalten: 5,4 g (7.3 mmol, 86%), gelb-braun, Fp. ab 220°C Zers. Analyse: Gef.: C, 68.0; H, 10.49; N, 11.2; Al, 7.3; Li, 1.96. $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{Al}_2\text{Li}_2$ (734.2) ber.: C, 68.7; H, 10.62; N, 11.44; Al, 7.34; Li, 1.89%. IR (KBr): Zuordnung C=C nicht möglich.

Alkoholyse: 0.653 g (0.89 mmol liefern mit 10 ml 2-Ethylhexanol 75 N ml (3.35 mmol, 94%) Ethan.

Hydrolyse: 2.8 g (3.81 mmol) wurden mit 20 ml 0.1 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert: 0.7 g (3.4 mmol, 89%) *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien vom Fp. 153°C (Lit. [8] 153°C).

Umsetzung von IV mit CH_3J zu 2,5-Diphenyl-2,4-hexadien (VI)

Zu 2.0 g (2.72 mmol) IV in 40 ml Tetrahydrofuran wurde bei 0°C eine Lösung von 5 ml (79.6 mmol) CH_3J in 20 ml THF getropft, wobei sofort ein Niederschlag aus dem Ammoniumsalz (TMED \cdot CH_3J) entsteht. Nach einer Reaktionszeit von 48 h wurde die Mischung in 100 ml 0.1 N H_2SO_4 eingeebert, hydrolytisch aufgearbeitet und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert: 0.7 g, die aus ca. 5 ml Methanol umkristallisiert wurden. Erhalten: 0.5 g (2.13 mmol, 78.5%) farblose Kristalle, Fp. 135°C (Lit. [9] $133\text{--}135^{\circ}\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): τ 2.6 (m, 10 H, C_6H_5), 4.13 (s, 2 H, C=C-H), 7.72 (s, 6 H, C=C- CH_3) ppm.

Literatur

- 1 V. Kalyanaraman und M.V. George, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 225.
- 2 H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger und J.C. Sekutoswki, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 183; H. Hoberg und R. Krause-Göing, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C29.
- 3 H. Hoberg, V. Gotor und R. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 1.
- 4 A. Zweig und A.K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3278.
- 5 H. Hoberg und V. Gotor, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C32.
- 6 M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- 7 G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell und K. Wade, *Einführung in die metallorganische Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1972.
- 8 F. Straus, *Liebigs Ann. Chem.*, 342 (1905) 238.
- 9 H.C. Volger, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 677.