

## EINE POLYCYCLISCHE ALUMINIUM-VERBINDUNG AUS TETRAKIS(DIALKYLALUMINYL)-1,4-DIPHENYL-2-BUTIN

HEINZ HOBERG \* and FERNANDO AZNAR

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

(Eingegangen den 3. Dezember 1979)

### Summary

1,4-Diphenylbutadiyne reacts with dialkylaluminum halides and lithium in diethyl ether at  $-25^{\circ}\text{C}$  to give tetrakis(dialkylaluminumyl)-1,4-diphenyl-2-butyne, which on heating dimerizes by intermolecular C—C bond formation and trialkylalane elimination to tetraaluminaalkatriene. The modes of formation and properties of the two novel organoalanes and the results of X-ray structure analyses are discussed.

### Zusammenfassung

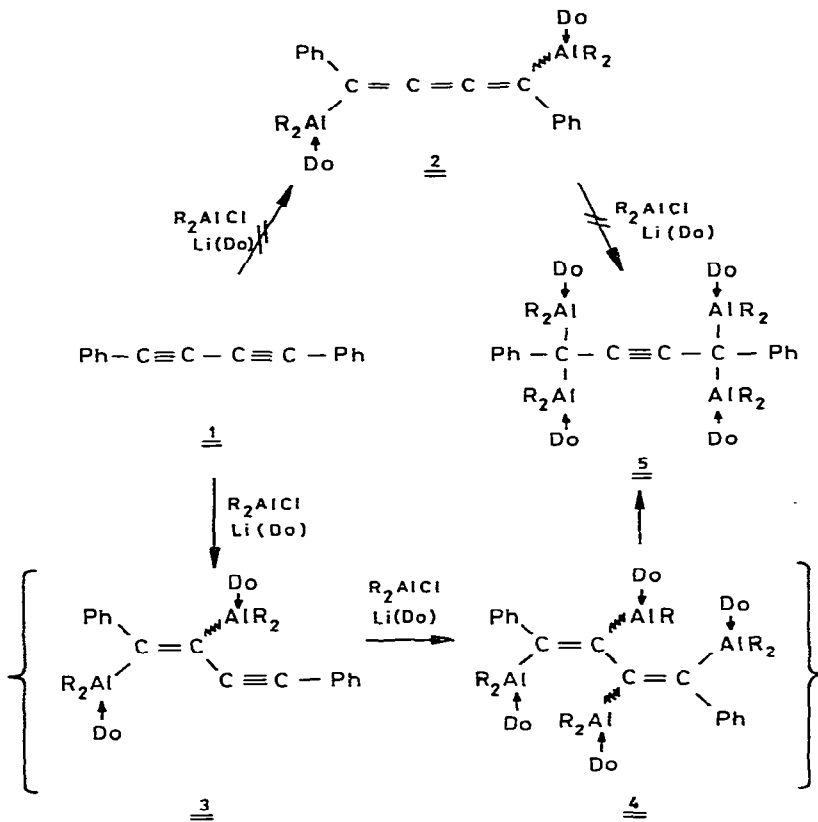
1,4-Diphenylbutadiin reagiert mit Dialkylaluminiumhalogeniden und Lithium in Diethylether bei  $-25^{\circ}\text{C}$  zum Tetrakis(dialkylaluminumyl)-1,4-diphenyl-2-butin. Dieses dimerisiert beim Erhitzen unter intermolekularer C—C-Verknüpfung und Abspaltung von Trialkylalan zum Tetra-alumina-alkatrien. Bildungsmechanismen und Eigenschaften der beiden neuartigen, durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten, Organoalane werden diskutiert.

Diarylsubstituierte Alkine reagieren mit Trialkylaluminium/Alkalimetall zu *cis*-1,2-Dialanato-Stilbenen [1], während mit Dialkylaluminiumhalogeniden/Alkalimetall *trans*-1,2-Bis(dialkylaluminumyl)stilbene erhalten werden [2]. Aus 1,4-Diphenylbutadiin (1) sind mit Trialkylaluminium/Alkalimetall 1,4-Bis(dialkylaluminumyl)butatriene zugänglich [3].

Wir berichten nun über die Reaktion von 1 mit Dialkylaluminiumhalogenid/Lithium, die nicht zum all-*trans*-Tetrakis(dialkylaluminumyl)-butadien führt, sondern überraschend zum 1,1,4,4-Tetrakis(dialkylaluminumyl)-1,4-diphenyl-2-butin (5), eine Verbindung, die zwei doppelt metallsubstituierte  $sp^3$ -C-Atome enthält (Schema 1).

Die Bildung von 5 ist vom eingesetzten Molverhältnis Butadiin/ $R_2\text{AlCl(Li)}$  unabhängig. Zwischenstufen mit nur zweifacher  $R_2\text{Al}$ -Addition wie 2 bzw. 3

SCHEMA 1



5a :  $R = CH_3$  (43 % Ausbeute)

5b :  $R = C_2H_5$  (35 % Ausbeute)

[Do =  $(C_2H_5)_2O$ , THF]

(Schema 1) lassen sich nicht nachweisen. So kann auch aus *trans*-1,4-Bis-(dialkylaluminum)butatrien (2) [3] weder mit  $R_2AlCl/Li$  noch über die aus 2 zugängliche definierte Di-lithio-dialumino-Verbindung [4] mit  $R_2AlCl$  das neuartige 5 hergestellt werden.

Es verbleibt als mögliche Zwischenstufe das 1,2-Bis( $R_2Al$ )-Additionsprodukt 3, das an der noch freien Alkingruppe rasch zwei weitere  $R_2Al$ -Reste unter Bildung von 4 addiert. Die nachfolgende Isomerisierung des Butadiensystems 4 führt schliesslich zum thermodynamisch bevorzugten 2-Butin-Derivat (5).

Die spektroskopischen Daten von 5 entsprechen der Struktur im kristallinen Zustand [5]. So ergibt das Raman-Spektrum in Ether eine starke Bande bei  $2088\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der  $C\equiv C$ -Absorptionen. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum treten neben den Signalen der aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffe lediglich zwei weitere im Verhältnis 1/1 auf, die dem Basis- $C_4$ -Gerüst zuzuordnen sind (Tabelle 1).

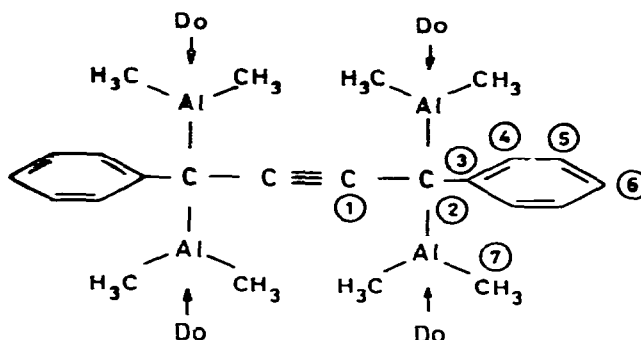
Die Protolyse von 5 liefert mit  $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  oder  $0.1\text{ N NaOH}$  ebenso wie

TABELLE 1

$^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTRUM (25,2 MHz, Varian-XI-100a-15) VON VERBINDUNG 5a IN TETRAHYDROFURAN- $d_8$   $\alpha$  BEI 25°C

Signal (ppm)

1	91.6
2	35.1
3	155.7
4,5	126.1
6	118.1
7	-7.4

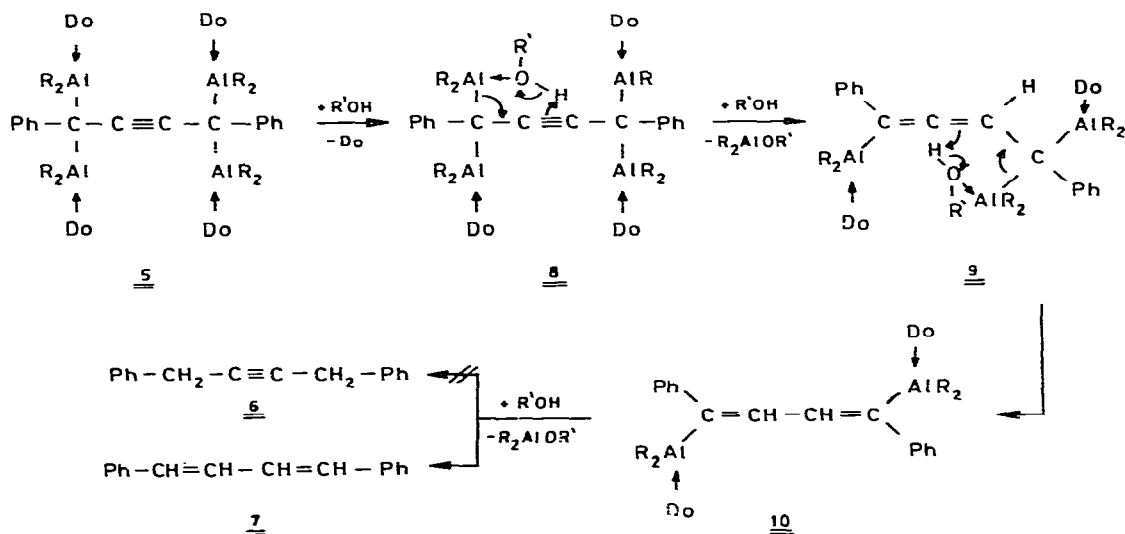


$\alpha$  Das in 5a als Elektronendonator (Do) fixierte  $\text{Et}_2\text{O}$  wird durch Tetrahydrofuran- $d_8$  substituiert und entzieht sich dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Nachweis.

mit Methanol bei  $-80^\circ\text{C}$  nicht das erwartete Alkin 6, sondern das isomere Dien 7. Die Bildung von 7 kann durch Annahme einer sechsgliedrigen Zwischenstufe 8 erklärt werden (Schema 2).

Zunächst erfolgt durch nukleophilen Angriff von  $\text{R}'\text{OH}$  die Verdrängung eines Solvat-Liganden ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF) in 5 zum instabilen 8, aus dem nach Abspaltung von  $\text{R}_2\text{AlOR}'$  mit weiterem  $\text{R}'\text{OH}$  über das Allen 9 und das aluminiumsubstituierte Dien 10 letztlich 1,4-Diphenylbutadien (7) erhalten wird. Die primär anzunehmende Zwischenstufe 8 lässt sich in ihrer Geometrie aus der Struktur-

SCHEMA 2



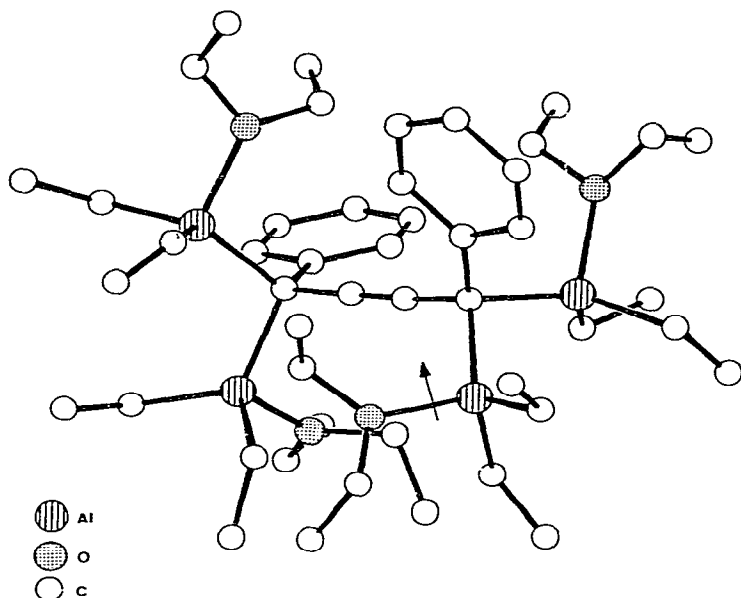
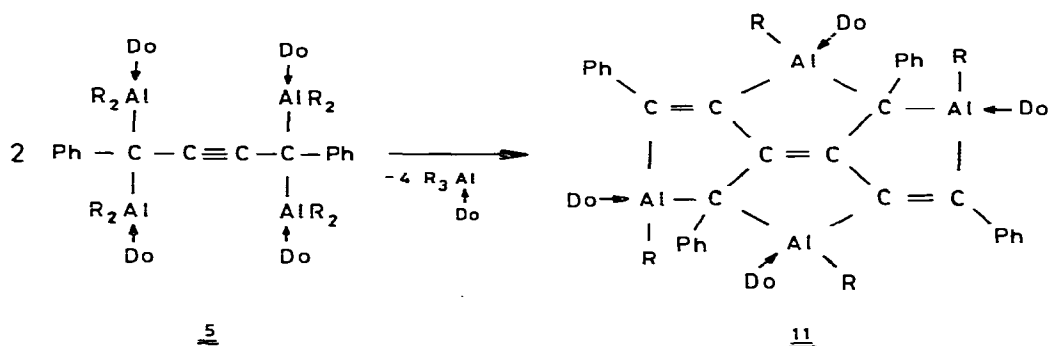


Fig. 1.

analyse von **5** ableiten \*, in der die Wannenform eines sechsgliedrigen Ringes (Fig. 1; siehe Pfeil) angedeutet ist.

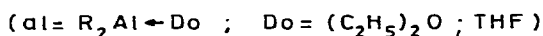
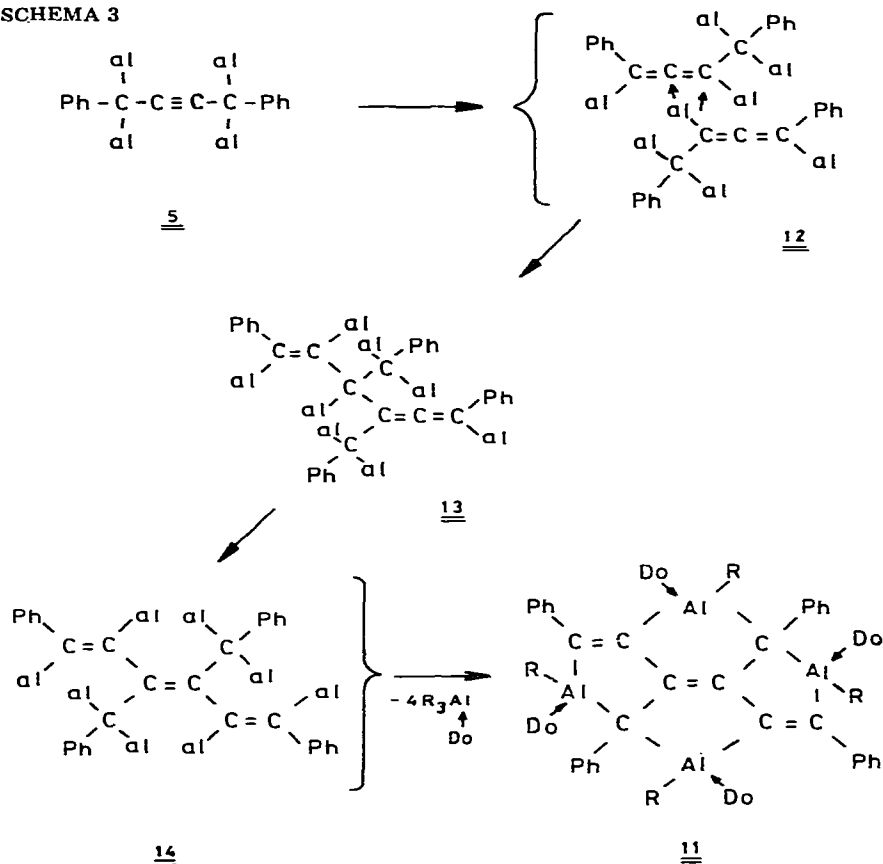
Beim Erhitzen der Verbindungen vom Typ **5** auf ca. 80°C beobachtet man eine intensive Farbänderung von gelb nach rot. Die Änderung des chromophoren Systems wird durch Bildung einer neuartigen Verbindungsklasse hervorgerufen. Quantitativ lässt sich die Reaktion im inerten Lösungsmittel (Toluol) bei 60°C verfolgen. Man erhält die polycyclische Al-Verbindung (**11**) in wohl ausgebildeten roten Kristallen mit 62%-iger Ausbeute, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde [5]. **11** entsteht somit durch intermolekulare



(Do = Et<sub>2</sub>O, THF)

\* Wir danken C. Krüger für den Vorabdruck der Molekülstruktur von **5b** (vgl. Lit. 5).

SCHEMA 3



Dimerisation des C-Grundgerütes aus 2 Mol 5 unter Abspaltung von 4  $\text{R}_3\text{Al} \leftarrow \text{Do}$ -Molekülen.

Für die Bildung von 11 schlagen wir den Mechanismus vor wie gezeigt in Schema 3. Eingeleitet wird die Reaktion offenbar durch thermische Abspaltung mindestens eines Donator-Moleküls aus 5, denn die Gegenwart eines Überschusses an Donatoren, also etwa die Reaktionsführung in THF-Lösung, inhibiert die Ausbildung von 11. Die Abspaltung eines Donator-Moleküls lässt sich auch durch Zugabe von Triethylaluminium zu 5 in Toluol schon bei  $-20^\circ\text{C}$  nachvollziehen, wobei unmittelbar der Farbumschlag gelb  $\rightarrow$  rot eintritt.

Durch 1,3-Verschiebung einer  $\text{R}_2\text{Al}$ -Gruppe isomerisiert sich danach das partiell donor-freie Ausgangsprodukt 5 zum Allen-System 12. Ähnliche, photochemisch oder thermisch induzierte Umlagerungen von aluminium-substituierten Butatrienen wurden bereits beobachtet [6]. 12 dimerisiert unter C-C-Verknüpfung zu 13, das über das isomere 14 unter Verlust von  $\text{R}_3\text{Al} \leftarrow \text{Do}$  zu 11 cyclisiert.

## Experimentelles

### Herstellung von 5a

Zu 10.1 g (50 mmol) 1,4-Diphenylbutadiin (1) [7] und 19.3 ml (200 mmol) Dimethylaluminiumchlorid in 250 ml wasserfreiem Diethylether wurden bei  $-25^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren 1.4 g (200 mmol) Lithium-Sand gegeben. Nach einer Rührzeit von ca. 24 Stdn. wurde nach Erwärmen auf Raumtemperatur das ausgefallene LiCl (8.1 g, 95%) abfiltriert und das Filtrat auf ca. 100 ml eingengt. Nach Kühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  schieden sich langsam gelbe Kristalle aus, die nach ca. 50 Stdn. abfiltriert wurden. Ausbeute: 15.50 g (43%) 5a, Fp bei  $80^{\circ}\text{C}$  Farbänderung nach rot, bei ca.  $102^{\circ}\text{C}$  flüssig. (5b: Fp bei ca.  $65^{\circ}\text{C}$  Farbänderung nach rot, bei ca.  $105^{\circ}\text{C}$  flüssig). Analyse 5a: Gef.: Al, 14.76.  $\text{C}_{40}\text{H}_{74}\text{Al}_4\text{O}_4$  (726.9); ber.: Al, 14.84%.  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_6$ ) 80 MHz,  $20^{\circ}\text{C}$   $\delta$  (ppm):  $-0.67$  (s, 24H, Al-CH<sub>3</sub>); 6.5–7.5 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). UV (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 303.5 nm (4.4). Alkoholyse: 0.3392 g (0.466 mmol) ergeben mit 10 ml 2-Ethylhexanol 78 ml *N* Methan (3.48 mmol, 94%). Hydrolyse: aus 3.5 g (4.81 mmol) erhält man mit 20 ml 0.1 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Extraktion mit Ether 0.93 g (4.51 mmol, 94%) 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (*cis-trans*-Gemisch (GC)) [8].

### Herstellung von 11

5.0 g (5.95 mmol) 1,4-Bis-(diethylaluminium)-1,4-diphenyl-2-butin (Tetrahydrofuranat) (5a) werden in 50 ml Toluol gelöst und anschliessend 5 Stdn. auf  $60^{\circ}\text{C}$  erwärmt, wobei unmittelbar eine Farbänderung gelb  $\rightarrow$  rot eintritt. Nach Abkühlung auf  $20^{\circ}\text{C}$  scheiden sich alsbald Kristalle ab, die nach 6 Tagen abfiltriert werden. Erhalten: 1.7 g (1.8 mmol, 61.7%) 11. Fp.  $300^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 72.58; H, 8.58; Al, 11.74  $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{Al}_4\text{O}_4$  (925.2); ber.: C, 72.70; H, 8.71; Al, 11.66%. UV (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 277.5 nm (4.58) und 476.0 nm (4.27). Alkoholyse: 1.2 g (1.08 mmol) liefern mit 10 ml 2-Ethylhexanol 92.6 ml *N* (4.1 mmol, 95%) Ethan. Hydrolyse: 1.8 g (1.94 mmol) werden mit 20 ml 0.1 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert 0.75 g (1.82 mmol, 95%) einer Verbindung mit Massenspektrum *m/e* 412.

## Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, J. Culjkovic und H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1973) 666.
- 2 H. Hoberg und V. Gotor, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C32.
- 3 H. Hoberg, V. Gotor und R. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 1.
- 4 H. Hoberg und V. Gotor, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 5.
- 5 C. Krüger und L.-K. Liu, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 6 H. Hoberg und F. Aznar, *J. Organometal. Chem.*, 193 (1980) 161.
- 7 A. Baeyer und L. Landsberg, *Chem. Ber.*, 15 (1882) 57.
- 8 E. Ott und R. Schröter, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 628.