

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 37–55
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21691

Drei- oder Vierfach-Koordination des Aluminiums in Alkylaluminiumphenoxiden und deren Unterscheidung durch ^{27}Al -NMR-Spektroskopie

Reinhard Benn, Edo Janssen, Herbert Lehmkuhl *, Anna Ruffńska, Klaus Angermund *, Peter Betz *, Richard Goddard * und Carl Krüger *

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Dezember 1990)

Abstract

The ^{27}Al NMR spectra for a series of aryloxyaluminium compounds $[\text{R}_n\text{Al}(\text{OAr})_{3-n}]_m$ (R = methyl, isobutyl; $n = 0-2$; $m = 1, 2, 3$) with various alkyl substituents in the 2 and 6 positions of the phenoxy rings have been measured. The $\delta(^{27}\text{Al})$ resonances give an indication of the number of aryloxy ligands and the coordination number of each Al atom. Monomeric R_2AlOAr compounds have $\delta(^{27}\text{Al})$ resonances around 190 ppm whereas dimeric analogues give signals at 167 ppm. The ^{27}Al NMR resonances for monomeric $\text{RAl}(\text{OAr})_2$ are found at ca. 100 ppm while those for $[\text{Al}(\text{OAr})_3]_2$, where the aluminium atoms are solely bonded to aryloxy groups, lie at ca. 50 ppm. Characteristic shifts of the resonances were also observed for complexes of these compounds with THF, whereby it was found that the resulting change $\Delta\delta(^{27}\text{Al})$ decreases with increasing number of aryloxy ligands. The crystal structures of three selected compounds, **3**, **8** and **11**, were determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

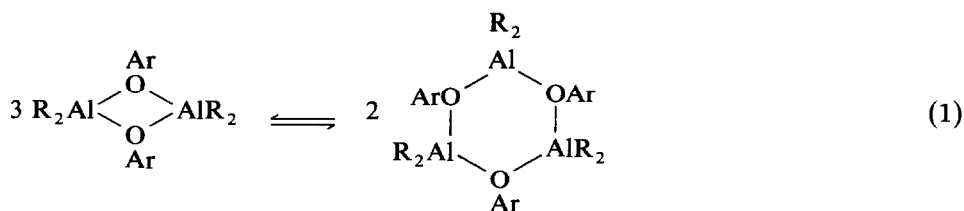
Die ^{27}Al -NMR-Parameter einer Reihe von Aryloxyaluminium-Verbindungen $[\text{R}_n\text{Al}(\text{OAr})_{3-n}]_m$ (R = Methyl, iso-Butyl; $n = 0-2$; $m = 1, 2, 3$) mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten in 2- und 6-Stellung des Phenoxyrings wurden ermittelt. Die $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte sind Indikatoren für die Anzahl der Aryloxyliganden und die Koordinationszahl des Al-Atoms. Monomere R_2AlOAr -Verbindungen haben $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte um 190 ppm, dimer aufgebaute Analoga liefern Signale bei 167 ppm. Für monomeres $\text{RAl}(\text{OAr})_2$ werden ^{27}Al -NMR-Resonanzsignale bei ca. 100 ppm beobachtet, und für ausschließlich von Aryloxygruppen umgebenes Al in $[\text{Al}(\text{OAr})_3]_2$ beträgt $\delta(^{27}\text{Al})$ ca. 50 ppm. Charakteristische Verschiebungsbereiche findet man auch für die THF-Komplexe dieser Verbindungen, wobei die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta(^{27}\text{Al})$ mit zunehmender Zahl der Aryloxyliganden kleiner wird. Von ausgewählten Vertretern **3**, **8** und **11** wurden die Kristallstrukturen bestimmt.

Einleitung

Die unseres Wissens früheste Erwähnung der Synthese und Verwendung von Alkyldiphenoxy- und Dialkylmonophenoxyaluminium-Verbindungen $\text{RAl}(\text{OPh})_2$

* Kristallstrukturanalyse.

und $R_2Al(OPh)$ stammt von Ziegler et al., die diese Verbindungen als Katalysator-komponenten für die Polymerisation von Ethylen beanspruchten [1,2]. Außer durch Reaktion von Phenolen mit Triorganoaluminium in den gewünschten Molverhältnissen [2,3] entstehen Alkylphenoxyaluminium-Verbindungen auch durch Spaltung von Phenylethern mit Trialkylaluminium oder Alkylaluminiumchloriden in der Reaktivitätsfolge $R_3Al < R_2AlCl < RAlCl_2$ [4–6]. Nach 1H -NMR-Untersuchungen und Molekulargewichtsbestimmungen liegt unmittelbar nach Herstellung gelöstes oder destilliertes Dimethylphenoxyaluminium dimer vor und lagert sich mit der Zeit in eine Gleichgewichtsmischung mit den Trimeren um [3,4]. In beiden Assoziaten sind die Dialkylphenoxyaluminium-Einheiten über die Sauerstoffatome der Phenoxygruppen miteinander verknüpft [7].



Nach kryoskopischen Molmassebestimmungen in Benzol liegen die analogen Verbindungen mit in 2,6-Stellung dimethylsubstituierten Phenoxyresten (OAr) und $R = Me$ [8] als Dimere vor.

Das Dialkylaluminium-Derivat ($R = Me$) mit 2-Allyl-6-methylphenoxy-Substituent ist im Kristall ebenfalls dimer [9]. Bei Substitution der 2- und 6-Position im Phenoxyrest durch raumerfüllendere tert. Butylgruppen und gleichzeitiger Methylsubstitution in 4-Stellung erhielten Pasykiewicz et al. [10,11] bei $R = ^iBu$ erstmals eine monomere Dialkylphenoxyaluminium-Verbindung **1**. Beim Erhitzen auf $110^\circ C$ i. Vak. disproportioniert **1**, und Triisobutylaluminium destilliert ab. Als Rückstand bleibt kristallisierendes, monomeres iso-Butyldiaryloxyaluminium **7** [10–12]. Die Umsetzung von Al_2Me_6 mit 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol im Molverhältnis 1 : 2 führt nicht ausschließlich zu der **1** entsprechenden Dimethylaluminium-Verbindung **5** [10–12], sondern zu einem Gleichgewichtsgemisch mehrerer Komponenten [12], in dem nach 1H -NMR-Untersuchungen auch die Monomethyldiaryloxyaluminium-Verbindung **6** vorliegt. Reines **6** erhält man aus Al_2Me_6 und dem entsprechenden Phenol, wenn man ein Molverhältnis von 1 : 4 anwendet. Die Kristallstruktur von **6** zeigt diskrete monomere Einheiten mit dreifach koordiniertem Aluminium und trigonal-planarer Koordinationsgeometrie [12,13].

6 und eine Reihe analoger Verbindungen des Typs $MeAl(OAr)_2$ mit sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Aryloxy-Gruppen finden Anwendung in der organischen Synthese, z.B. als Promotoren bei der Claisen-Umlagerung von Alkylvinylethern [14] oder als lewissaure Aktivatoren bei selektiven Carbonyl-Reduktionen und -Alkylierungen [15–19a]. Kürzlich wurden derartige Aluminiumderivate zur Unterscheidung elektronisch und strukturell ähnlicher Ether eingesetzt [19b].

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Abhängigkeit der ^{27}Al -NMR-chemischen Verschiebungen von der Koordinationszahl des Aluminiumatoms in Organoaluminium-Verbindungen [20–23] interessierte uns, ob bei den Alkylaryloxyaluminium-Verbindungen der Typen $R_2Al(OAr)$ und $RAl(OAr)_2$ die

$\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte ebenfalls als Indikatoren für die Koordinationszahl des Aluminiums benutzt werden können. Durch Kombination von ^{27}Al -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie hatten wir nachgewiesen, daß Diethoxyethylaluminium als Gemisch von sechs Tetrameren $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OEt})_{12-n}]$ ($n = 1$ bis 6) und mehreren trimeren Assoziaten $[\text{Et}_n\text{Al}_3(\text{OEt})_{9-n}]$ ($n = 1$ bis 5) vorliegt [23]. Die tetrameren Assoziatete enthalten ein zentrales, sechsfach und oktaedrisch an OEt-Gruppen koordiniertes Aluminiumatom und drei jeweils über OEt-Brücken mit dem Zentrum verbundene, tetraedrisch koordinierte äußere Aluminiumatome [23].

Nach dem bisher Bekannten, unterscheiden sich die Alkyldiaryloxyaluminium-Verbindungen strukturell wesentlich von ihren Alkoxy-Analoga. Auch beim Vergleich der Tendenz zur Komplexbildung von Alkoxy- und Phenoxyderivaten des Dialkylaluminiums mit Lewisbasen wie Ethylnatrium oder Alkalifluorid wurde bereits früher ein größerer Lewissäure-Charakter der Phenoxyverbindungen festgestellt [24].

Ergebnisse und Diskussion

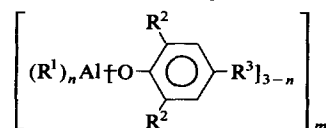
A. Alkylaryloxyaluminium-Verbindungen

Für die ^{27}Al -NMR-Messungen wurden verschiedene Dialkylaryloxy-aluminium- (1–5), Alkyldiaryloxyaluminium- (6–10) und Trisaryloxyaluminium-Verbindungen (11) ausgewählt. Diese Auswahl erstreckte sich auf die an Aluminium gebundenen Alkylreste ($\text{R}^1 = \text{Me}$, ^iBu) und auf die Reste R^2 und R^3 am Aryloxyrest mit abnehmendem Raumbedarf ($^i\text{Bu} > \text{Me} > \text{H}$), Tab. 1.

Sofern nicht bereits bekannt, erfolgte die Bestimmung des Assoziationsgrades in Lösung durch Kryoskopie in Benzol, s. Tab. 2, die Kontrolle der Einheitlichkeit der

Tabelle 1

Verbindungen des Typs

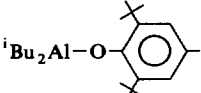
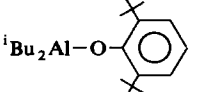
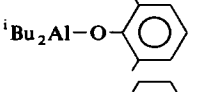
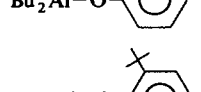

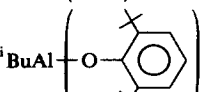


Nr.	n	R^1	R^2	R^3
1	2	^iBu	^iBu	Me
2	2	^iBu	^iBu	H
3	2	^iBu	Me	H
4	2	^iBu	H	H
(5) ^a	2	Me	^iBu	Me
6	1	Me	^iBu	Me
7	1	^iBu	^iBu	Me
8	1	^iBu	^iBu	H
(9) ^a	1	^iBu	Me	H
(10) ^a	1	^iBu	H	H
11	0	–	Me	H

^a Hier liegen Gemische mehrerer Verbindungen vor.

Tabelle 2

²⁷Al-NMR-Parameter von Organoaryloxyaluminium- (1–10) und Trisaryloxyaluminium-Verbindungen (11) bei 9.4 T (gelöst in Toluol-*d*₈). Externer Standard Al(acac)₃ in Benzol-*d*₆; δ(²⁷Al) = 0

Verbind. Nr.	Formel	T (K)	δ(²⁷ Al)	W _{1/2} (Hz)	Assoziationsgrad α	
					Kristall	Lösung
1		310	196	10500		1 [10,11]
2		353	189	7500		1 ^d
		310 ^a	146	8200		
3		310	167	9200	2 ^d	3 ^d
		343 ^a	140	3150		
4		310	167	10800		2 ^d
5	“Me ₂ Al-O-  ”	310	~110 150	<i>b</i>		
6	MeAl $\left(\text{O-} \langle \text{ring} \rangle \right)_2$	343	115	9000	1 [12,13]	1 [11]
7	ⁱ BuAl $\left(\text{O-} \langle \text{ring} \rangle \right)_2$	343	96	13000		1 [11]
8		353	109	11500	1 ^d	1 ^d
		310 ^c	78	9300		
		310 ^a	91	10000		
9	“ ⁱ BuAl $\left(\text{O-} \langle \text{ring} \rangle \right)_2$ ”	310	48 92	<i>b</i>		
			~160			
10	“ ⁱ BuAl $\left(\text{O-} \langle \text{ring} \rangle \right)_2$ ”	310	-5 24	300 3100	<i>b</i>	
			50 100			
11	Al $\left(\text{O-} \langle \text{ring} \rangle \right)_3$	343	47	3150	2 ^d	2 ^d
		343 ^a	51	1650		

^a In THF-*d*₈. ^b Wegen Überlappung der Signale nicht bestimmt. ^c In Toluol-*d*₈, für ein THF-Addukt 8:THF=1:1. ^d Diese Arbeit; in Lösung: kryoskopisch in Benzol; im Kristall: röntgenographisch bestimmt.

Reaktionsprodukte aus Trialkylaluminium und entsprechendem Phenol durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse. Bei kristallinen Verbindungen wurde die Struktur durch Röntgenbeugung am Kristall ermittelt. (5) [10,11] liegt nicht als individuelle Verbindung sondern als Gleichgewichtsgemisch von vier Komponenten vor [12]. Auch die von uns hergestellte Probe zeigte dieses Verhalten. Die Umsetzungen von Triisobutylaluminium (^iBu) $_3\text{Al}$ und 2,6-Dimethylphenol oder Phenol im Molverhältnis 1 : 2, die zu 9 bzw. 10 führen sollten, liefern ebenfalls Reaktionsprodukte, deren analytische Zusammensetzung zwar der Formel (9) bzw. (10) entspricht, deren ^{13}C -NMR-Spektren jedoch auf Mischungen mehrerer Verbindungen hindeuten.

In Tab. 2 sind die ^{27}Al -NMR-Daten der Alkylaryloxyaluminium-Derivate 1–10 und des Trisaryloxyaluminiums 11 zusammengefaßt.

a. Dialkylaryloxyaluminium-Verbindungen

Die monomeren Diisobutylaryloxyaluminium-Verbindungen 1 ($\text{R}^2 = ^i\text{Bu}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$) und 2 ($\text{R}^2 = ^i\text{Bu}$, $\text{R}^3 = \text{H}$) liefern ein ^{27}Al -NMR-Signal bei $\delta = 196$ bzw. 189 ppm. Für die Stammverbindung Triisobutylaluminium, das ebenfalls monomer [25] mit dreifach koordiniertem Aluminiumatom vorliegt, beobachtet man einen $\delta(^{27}\text{Al})$ -Wert von 276 ppm [20]. Der Ersatz einer iso-Butylgruppe im Triisobutylaluminium durch den 2,6-Di-tert-butylphenoxyrest zu 2 oder durch den zusätzlich auch in 4-Stellung methylsubstituierten Rest zu 1 bewirkt, ohne Änderung der Koordinationszahl des Aluminiumatoms, außer einer größeren Abschirmung eine deutliche Verbreiterung des ^{27}Al -NMR-Signals. Vergleicht man dagegen die Auswirkung eines Ersatzes eines Alkyl- durch einen Alkoxyrest im dimeren Al_2R_6 auf deren $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte, so stellt man keine signifikante Änderung der ^{27}Al -NMR-chemischen Verschiebung fest ($[\text{Et}_3\text{Al}]_2$: $\delta(^{27}\text{Al}) = 154$, $[\text{Et}_2\text{Al}(\text{OEt})]_2$: $\delta(^{27}\text{Al}) = 151$ und $[\text{Me}_3\text{Al}]_2$: $\delta(^{27}\text{Al}) = 153$, $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{OMe})]_3$: $\delta(^{27}\text{Al}) = 152$ ppm) [20].

Von den Diisobutylaryloxyaluminium-Derivaten mit sterisch weniger anspruchsvollen Phenoxyresten liegt 3 im Kristall als Dimer vor. Die Molekülstruktur dieser Verbindung im Kristall zeigt Fig. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Das Molekül besitzt ein kristallographisch bedingtes (exaktes) Inversionszentrum. Die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Bindungswinkel O–Al–O und Al–O–Al betragen $78.5(1)^\circ$ und $101.5(1)^\circ$. Die Phenylringe beider Phenoxyeinheiten sind coplanar, sie stehen senkrecht zu der durch Al_2O_2 definierten Ebene (90.7°). Die Bindung Al–O scheint mit $1.874(2)$ Å geringfügig länger als in den vergleichbaren Dialkylalkoxyaluminium-Verbindungen zu sein: $[\text{Me}_2\text{AlO}^i\text{Bu}]_2$ $d(\text{Al–O})$: $1.864(6)$ Å [26] oder $[\text{Me}_2\text{AlOMe}]_3$ $d(\text{Al–O})$: $1.851(3)$ Å [27].

In Benzollösung wurde für 3 ein Assoziationsgrad von ca. 3 und für 4 von ca. 2 gefunden. Danach hat das Aluminiumatom in 3 und 4 die Koordinationszahl 4. Die $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte in den Lösungsspektren von 3 und 4 in Toluol sind gleich und betragen 167 ppm. Verglichen mit Dialkylalkoxyaluminium-Verbindungen $[\text{R}_2\text{Al}(\text{OR}')_n]_n$ ($n = 2$ oder 3 , je nach R' , $\delta(^{27}\text{Al}) \sim 146\text{--}152$ ppm), in denen das Aluminiumatom ebenfalls vierfach koordiniert ist, sind die magnetischen Abschirmungen für 3 und 4 um 15–20 ppm geringer und die Signallinien wesentlich breiter, Tab. 2.

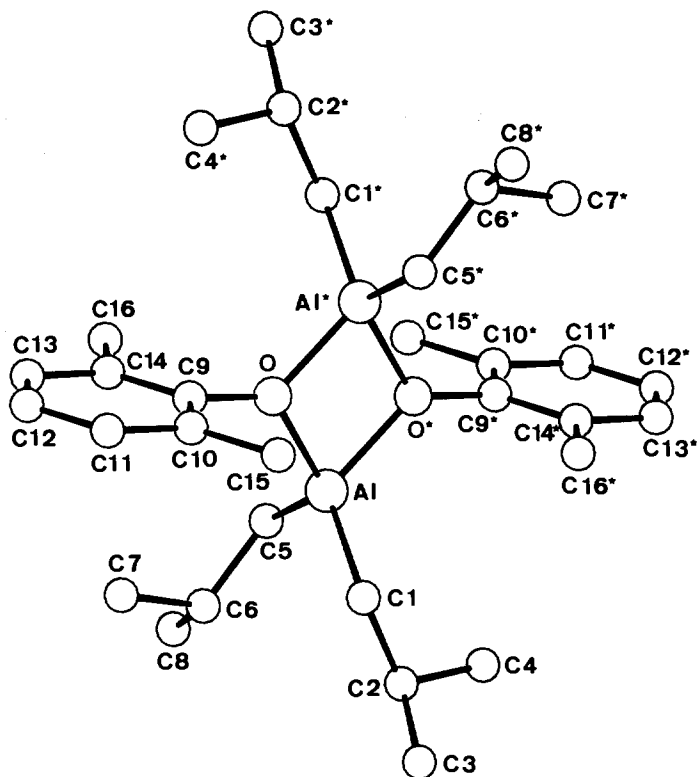


Fig. 1. Molekülstruktur von 3.

b. Monoalkyldiaryloxyaluminium-Verbindungen

Die monomeren Alkyldiaryloxyaluminium-Verbindungen 6–8 mit dreifach koordiniertem Aluminiumatom kommen in Toluollösung bei $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werten um 100 ppm zur Resonanz, Tab. 2. Das Signal ist jedoch bei 310 K so breit, daß Temperaturen von 343–353 K nötig waren, um die Linie eindeutig detektieren zu können.

Tabelle 3

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) von 3

Al–O	1.874(2)	Al–C(1)	1.972(2)
Al–C(5)	1.969(3)	Al–O*	1.871(1)
O–C(9)	1.405(2)	C(1)–C(2)	1.535(3)
C(2)–C(3)	1.505(5)	C(2)–C(4)	1.492(5)
C(5)–C(6)	1.532(4)	C(6)–C(7)	1.508(5)
C(6)–C(8)	1.504(5)	Al...Al*	2.899(1)
O*–Al–C(5)	113.0(1)	O*–Al–C(1)	115.9(1)
O*–Al–O	78.5(1)	C(5)–Al–C(1)	115.6(1)
C(5)–Al–O	116.5(1)	C(1)–Al–O	112.1(1)
Al*–O–C(9)	129.8(1)	Al*–O–Al	101.5(1)
C(9)–O–Al	128.7(1)	C(2)–C(1)–Al	118.3(2)
C(6)–C(5)–Al	117.6(2)		

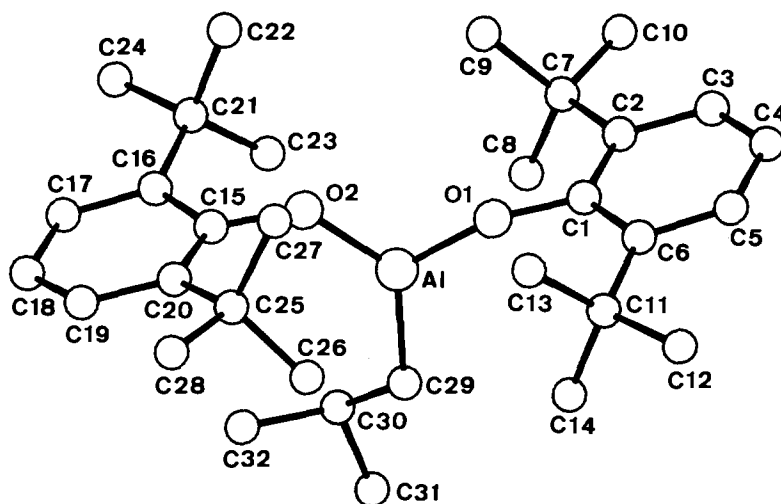


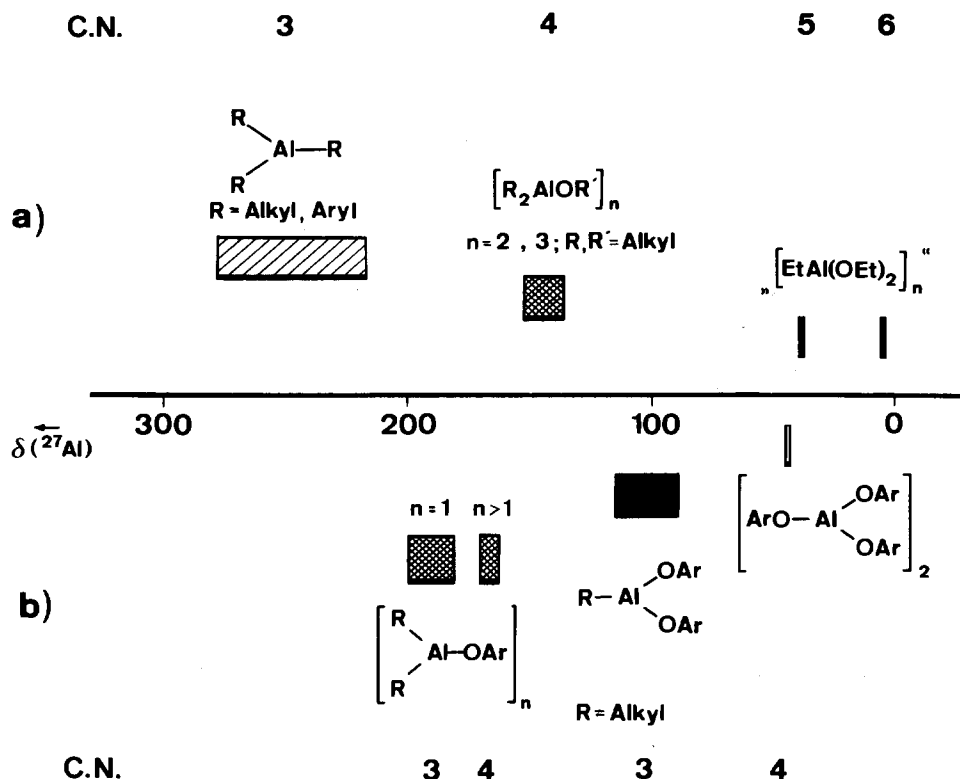
Fig. 2. Molekülstruktur von 8.

Die Molekülstruktur von 8 im Kristall zeigt Fig. 2, ausgewählte Bindungslängen und -winkel enthält Tab. 4. Das Aluminiumatom ist trigonal-planar koordiniert, die Winkelsumme der Bindungswinkel C(29)–Al–O(1), C(29)–Al–O(2) und O(1)–Al–O(2) beträgt rund 360° . Im Gegensatz zu 6 [12,13] sind bei 8 die Bindungslängen des Aluminiums zu den beiden Sauerstoffatomen O(1) (1.682(1) Å) und O(2) (1.702(1) Å) unterschiedlich. Die Bindungswinkel Al–O(1)–C(1) ($157.3(1)^\circ$) und Al–O(2)–C(15) ($134.7(1)^\circ$) unterscheiden sich ebenfalls, wobei die Phenoxygruppe mit dem größeren Al–O–C Bindungswinkel den kürzeren Al–O Bindungsabstand aufweist. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß bei zunehmendem Al–O–C Bindungswinkel der *p*-Orbitalanteil in der Al–O σ -Bindung kleiner wird (sp^2 Hybride \rightarrow *sp* Hybride). Die Phenylringe der Aryloxygruppen bilden einen Interplanarwinkel von 6° und sind fast coplanar wie in 6. Sie stehen fast senkrecht zu der durch die Atome C(29), Al, O(1), O(2) definierten Ebene (83.2° bzw. 88.6°). Diese Anordnung ermöglicht eine gute Überlappung eines *p*-Orbitals am

Tabelle 4

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) von 8

Al–O(1)	1.682(1)	Al–O(2)	1.702(1)
Al–C(29)	1.952(2)	O(1)–C(1)	1.366(2)
O(2)–C(15)	1.377(2)	C(29)–C(30)	1.541(2)
C(30)–C(31)	1.528(3)	C(30)–C(32)	1.529(3)
C(29)–Al–O(2)	129.8(1)	C(29)–Al–O(1)	120.1(1)
O(2)–Al–O(1)	110.1(1)	C(1)–O(1)–Al	157.3(1)
C(15)–O(2)–Al	134.7(1)	C(6)–C(1)–C(2)	121.7(1)
C(6)–C(1)–O(1)	118.9(1)	C(2)–C(1)–O(1)	119.3(1)
C(20)–C(15)–C(16)	122.0(1)	C(20)–C(15)–O(2)	119.1(1)
C(16)–C(15)–O(2)	118.9(1)	C(30)–C(29)–Al	123.4(1)
C(32)–C(30)–C(31)	110.1(1)	C(32)–C(30)–C(29)	111.1(1)
C(31)–C(30)–C(29)	110.9(1)		



Schema 1. Bereiche für $\delta(^{27}\text{Al})$ (a) in Trialkylaluminium- und Alkylalkoxyaluminium-Verbindungen [20,23] und (b) in Alkylaryloxyaluminium- und Trisaryloxyaluminium-Verbindungen in Abhängigkeit von Substitutionsart und Koordinationszahl des Aluminiumatoms (C.N.).

Sauerstoffatom mit dem Akzeptororbital der Phenoxygruppe und eine gleichzeitige günstige Wechselwirkung des dazu senkrecht stehenden *p*-Orbitals mit dem leeren Aluminium *p*-Orbital.

In der Reihe der monomeren iso-Butylaluminium-Verbindungen gleicher Koordinationszahl 3 des Metalls bewirkt jeder Ersatz einer iso-Butylgruppe durch einen Aryloxyrest in der Reihe $(^i\text{Bu})_3\text{Al} > (^i\text{Bu})_2\text{Al}(\text{OAr})$ (1, 2) $< (^i\text{Bu})\text{Al}(\text{OAr})_2$ (7, 8) eine Vergrößerung der Abschirmung in den ^{27}Al -NMR-Spektren um 80–100 ppm, Schema 1.

Bereiche der ^{27}Al -NMR-chemischen Verschiebung bleiben für Verbindungen der Typen $[\text{R}_2\text{Al}(\text{OAr})]_n$ und $[\text{RAl}(\text{OAr})_2]_n$ ($n = 1$ oder 2, 3) bei ungleichen Koordinationszahlen des Aluminiums deutlich voneinander getrennt, was eine Charakterisierung solcher Verbindungen oder Gemische bezüglich des Verbindungstyps durch ^{27}Al -NMR leicht möglich macht. Auch bei nicht einheitlichen Produkten, wie sie beispielsweise den analytischen Zusammensetzungen von (5), (9) oder (10) entsprechen, kann die ^{27}Al -NMR-Methode bei der Identifizierung der Einzelkomponenten helfen. Nach ^1H -NMR-Untersuchungen [12] liegt (5) als Gleichgewichtsmischung von 6, $\text{Al}_2\text{Me}_5(\text{OAr})$, 5 und Al_2Me_6 im Verhältnis 47 : 26 : 15 : 12 vor. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum von (5) sind zwei sich überlappende Resonanzsignale beobachtbar, von denen wir die schmalere Linie bei 150 ppm aufgrund ihres δ -Wertes und der Halblinienbreite dem Al_2Me_6 und das breitere Signal bei ca. 110

ppm Verbindung **6** ($\delta = 115$) zuordnen. Diese Annahmen werden durch das Ergebnis der ^{13}C -NMR-Messungen gestützt, wonach **6** als Hauptkomponente und Al_2Me_6 als Nebenkomponente eindeutig identifiziert werden können. Noch komplexere Verhältnisse liegen bei (**9**) und (**10**) vor. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum von (**9**) in Toluol beobachtet man mindestens drei Linien (Tab. 2), deren Trennung nicht ausreichend ist, um die Halblinienbreiten genau zu bestimmen. Auf der Basis der Verschiebungsbereiche und der abgeschätzten Linienbreiten lassen sich die beobachteten Resonanzen folgenden definierten Verbindungen zuordnen: $\delta(^{27}\text{Al}) \approx 160$ ppm (**3**), $\delta(^{27}\text{Al}) = 92$ ppm, $W_{1/2} \approx 9000$ Hz (**9**) und $\delta(^{27}\text{Al}) = 47$ ppm, $W_{1/2} \approx 4700$ Hz (**11**). Für diese drei Komponenten können auch entsprechende Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden. Im Lösungsspektrum von (**10**) beobachtet man u.a. eine schmale Linie bei $\delta(^{27}\text{Al}) = -5$ ppm, $W_{1/2} \approx 300$ Hz. Dieser Verschiebungsbereich und die geringe Linienbreite wird oktaedrisch koordiniertem Aluminium (C.N. = 6) zugeordnet, z.B. ist $\delta(^{27}\text{Al})$ in Toluol für das zentrale, oktaedrisch koordinierte Aluminiumatom (C.N. = 6) in $[\text{Et}_6\text{Al}_4(\text{OEt})_6]$ 7.4 ppm ($W_{1/2} \approx 14$ Hz) [23] und in $[\text{Al}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}]$ 1.5 ppm ($W_{1/2} = 370$ Hz) [28,29]. Die Linie bei 50 ppm ordnen wir dem unsubstituierten Triphenoxyaluminium-Analogon von **11** zu und die Linie bei 100 ppm dem gesuchten **10**. Ein weiteres Signal in den Lösungsspektren von (**10**) bei 24 ppm konnte nicht mit Sicherheit zugeordnet werden.

c. Trisaryloxyaluminium

Trisaryloxyaluminium **11**, das als Disproportionierungsprodukt in der Gleichgewichtsmischung (**9**) aufgrund des Verschiebungsbereiches seines ^{27}Al -NMR-Signals zugeordnet worden war, wurde auf einem unabhängigen Weg aus Triisobutylaluminium und 2,6-Dimethylphenol im Molverhältnis 1 : 3 in reiner Form isoliert.

In den Lösungsspektren von **11** findet man ein einziges schmales ^{27}Al -NMR-Signal bei 47 ppm ($T = 343$ K). Die geringe Linienbreite ($W_{1/2} = 3150$ Hz) schließt das Vorliegen einer monomeren $\text{Al}(\text{OAr})_3$ -Spezies mit dreifach koordiniertem Aluminiumatom aus und deutet auf eine symmetrische Umgebung des Aluminiums hin. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **11** treten alle Signale paarweise im Intensitätsverhältnis 2:1 auf, wie es für dimer oder trimer assoziiertes Trisaryloxyaluminium mit terminalen und μ -verbrückten Phenoxygruppen im Verhältnis 2:1 zu erwarten ist. Der Vergleich der Halblinienbreiten mit denjenigen unterschiedlich assoziierter Dialkylalkoxyaluminium-Derivate [20] $[\text{R}_2\text{AlOR}]_n$ ($n = 2$ oder 3) führte zu der Schlußfolgerung, daß **11** in Lösung dimer vorliegt. Dies wurde durch Kryoskopie in Benzol bestätigt. Im Kristall ist **11** ebenfalls dimer. Die Molekülstruktur zeigt Fig. 3, ausgewählte Bindungslängen und -winkel enthält Tab. 5. Die Verbindungen **11** und **3** zeichnen sich durch einen nahezu strukturgleichen Zentralmolekülteil aus, wobei die Al–O-Abstände in **11** (Mittelwert: 1.834(2) Å) signifikant kleiner (0.04 Å) und die O–C-Abstände etwas größer (1.423(3) Å bzw. 1.405(2) Å) als die entsprechenden Abstände in **3** sind. Diese Beobachtung deutet auf eine stärkere Bindung zwischen den Aluminium- und den Sauerstoffatomen in der Verbindung **11** hin. Die Al–O-Bindungsabstände in den endständigen Phenoxygruppen sind ebenfalls kurz (Mittelwert: 1.686(2) Å), ähnlich wie die im monomeren **8** (Mittelwert: 1.69(1) Å). Die endständigen Phenoxygruppen in **11** liegen aber nicht parallel zueinander, wie in **8** zu beobachten ist, da hier das Aluminiumatom kein freies p -Orbital zur Verfügung stellt, das mit einem freien Elektronenpaar am Sauerstoff in Wechselwirkung treten kann.

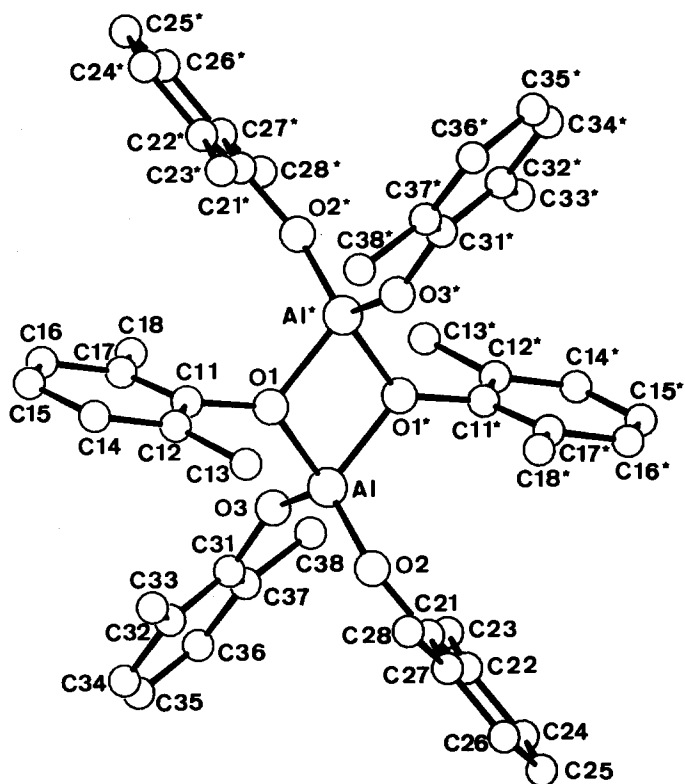


Fig. 3. Molekülstruktur von 11.

B. Komplexbildung von Alkylaryloxyaluminium-Verbindungen mit THF

Monomere Dialkylaryloxy- und Monoalkyldiaryloxy-aluminium-Verbindungen mit dreifach koordinierten Aluminiumatomen sind Lewis-säuren und bilden mit Lewisbasen, z.B. Benzaldehyd [30], PMe_3 , [19,31] und Pyridinen [32] Komplexverbindungen. Beim monomeren 2 ändert sich beim Wechsel von Toluol zum lewisbasischen THF als Lösungsmittel die ^{27}Al -NMR-chemische Verschiebung δ von 189 auf 146 ppm. Für die Verbindung 8 mit zwei Aryloxygruppen beträgt die Verschie-

Tabelle 5

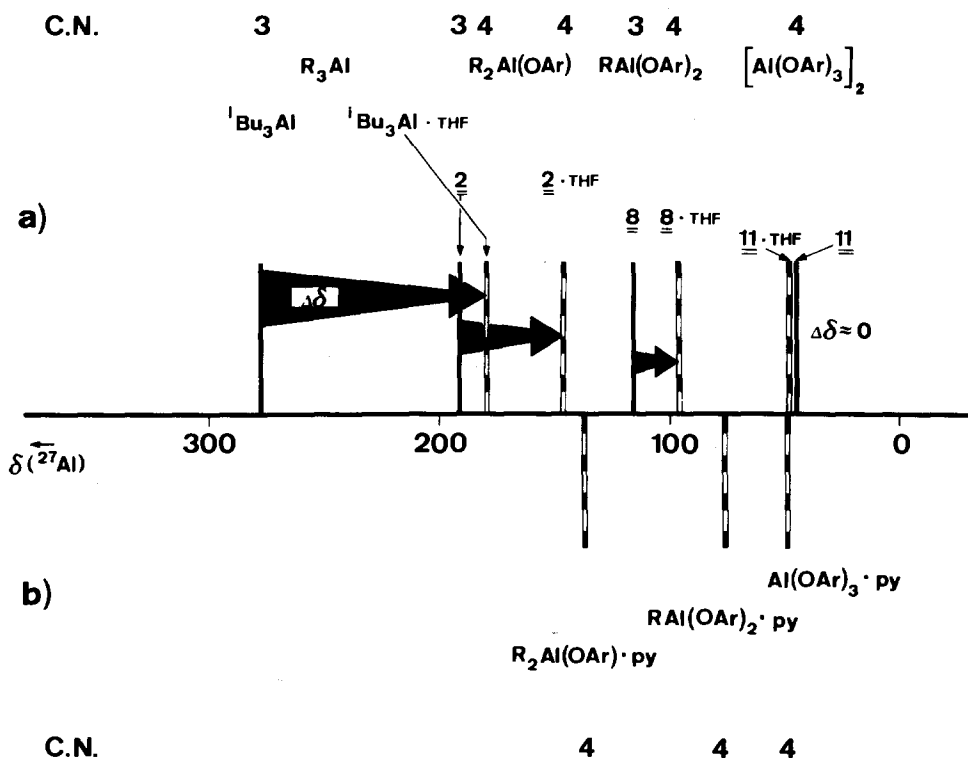
Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) von 11

Al-O(1)	1.833(2)	Al-O(2)	1.685(2)
Al-O(3)	1.686(2)	Al-O(1)*	1.835(2)
O(1)-C(11)	1.423(3)	O(2)-C(21)	1.365(3)
O(3)-C(31)	1.369(4)	Al...Al*	2.815(1)
O(1)*-Al-O(3)	112.7(1)	O(1)*-Al-O(2)	111.8(1)
O(1)*-Al-O(1)	79.7(1)	O(3)-Al-O(2)	120.2(1)
O(3)-Al-O(1)	110.1(1)	O(2)-Al-O(1)	115.5(1)
Al*-O(1)-C(11)	124.6(1)	Al*-O(1)-Al	100.3(1)
C(11)-O(1)-Al	133.5(1)	C(21)-O(2)-Al	149.7(2)
C(31)-O(3)-Al	142.4(2)		

bungsdifferenz zwischen einer THF- und einer Toluollösung ca. -20 ppm. Diesen Effekt der größeren magnetischen Abschirmung des Aluminiums in THF-Lösung führen wir überwiegend auf die Bildung eines Lewisäure-Lewisbase-Komplexes von **2** oder **8** mit THF zurück. Reine Solvatationseffekte beim Wechsel zwischen zwei Lösungsmitteln sind erfahrungsgemäß wesentlich kleiner und betragen höchstens einige ppm. In der Reihe der monomeren Aluminiumverbindungen $(^i\text{Bu})_{3-n}\text{Al}(\text{OAr})_n$ ($n = 0$ bis 2) nimmt die Koordinationsverschiebung des ^{27}Al -NMR-Signals durch THF-Komplexierung $\Delta\delta(^{27}\text{Al}) = \delta_{\text{THF-Komplex}} - \delta_{\text{unkoordiniert}}$ mit zunehmender Zahl n der Aryloxygruppen im Molekül ab: -76 ($n = 0$), -43 ($n = 1$) und -20 ($n = 2$). Wir schließen hieraus auf eine abnehmende Lewisacidität der Aluminium-Verbindungen mit zunehmendem n .

Bei der assoziierten Verbindung **3** führt die Zugabe von THF nicht nur zur Komplexierung des Eduktes sondern auch zu teilweiser Disproportionierung. Neben dem zu ca. 80% vorliegenden Komplex $3 \cdot \text{THF}$ ($\delta(^{27}\text{Al}) = 140$) findet man jeweils 10% Anteile an $9 \cdot \text{THF}$ ($\delta(^{27}\text{Al}) \approx 90$) und $(^i\text{Bu})_3\text{Al} \cdot \text{THF}$ ($\delta(^{27}\text{Al}) \approx 180$ ppm). Diese Zuordnungen werden durch die Ergebnisse von ^{13}C -NMR-Messungen gestützt.

Dimeres **11** zeigt beim Wechsel von Toluol zu THF als Lösemittel keine ^{27}Al -NMR-Koordinationsverschiebung ($\delta(^{27}\text{Al}) = 50$ ppm; $W_{1/2} = 1650$ Hz), obwohl unterschiedliche ^{13}C -NMR-Lösungsspektren in Toluol und THF für eine Spaltung der



Schema 2. ^{27}Al -NMR-chemische Verschiebung für Verbindungen vom Typ $\text{R}_{3-n}\text{Al}(\text{OAr})_n$ ($n = 0$ [20], 1 bis 3) und deren THF (a)- bzw. Pyridin-Komplexe (b) [32]. Die Pfeile spiegeln die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(^{27}\text{Al})$ wider. Bezeichnung $11 \cdot \text{THF}$ steht für einen $\text{Al}(\text{OAr})_3 \cdot \text{THF}$ Komplex.

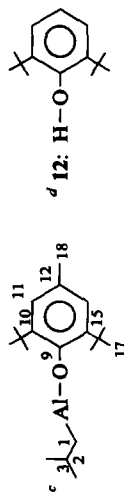
Tabelle 6

^{13}C -NMR Daten (bei 100.62 MHz) von Dialkylaryloxyaluminium- (1-4), Alkyldiaryloxyaluminium- (6-8) und Trisaryloxyaluminium-Verbindungen (11) in Toluol- d_8 bei $T = 310\text{ K}$, $\delta(^{13}\text{C})\text{ CD}_3 = 20.40$; zur Nummerierung der C-Atome siehe Legende ^c

Verbind. Nr.	^{13}C -NMR C-Atome ^c																	
	1	2	3	9	10	11	12	15	17	18								
1	δ	24.0	25.7	28.1	153.8	138.0	125.9	127.1	34.7	32.0	21.5							
	$^1J(\text{C}, \text{H})$	112	125	125	-	-	155	-	-	124	125							
	Multipl.	t	d	q	s	s	d	s	s	q	q							
2	δ	23.9	25.6	28.1	155.9	138.1	125.1	119.1	34.6	31.9	-							
	δ^a	-25(br)	26.5	28.6	158.3	138.4	125.1	117.3	35.4	31.4	-							
	$^1J(\text{C}, \text{H})$	113	124	124	-	-	155	158	-	126	-							
Multipl.	t	d	q	s	s	d	d	s	s	q	-							
3	δ	25.2	26.0	28.2	148.5	129.8	129.9	124.6	18.8	-	-							
	δ^a	23.0	26.7	28.5	157.6	126.6	128.6	117.7	18.1	-	-							
	$^1J(\text{C}, \text{H})$	112	125	124	-	-	159	161	127	-	-							
Multipl.	t	d	q	s	s	d	d	q	d	-	-							
4	δ	23.1	25.9	28.4	152.0	119.7	130.2	124.1	-	-	-							
	$^1J(\text{C}, \text{H})$	114	125	124	-	159	160	160	-	-	-							
	Multipl.	t	d	q	s	d	d	d	-	-	-							
6	δ	-9.1	-	-	152.7	138.5	126.2	128.0	35.1	32.0	21.4							
	$^1J(\text{C}, \text{H})$	120	-	-	-	-	154	-	-	126	125							
	Multipl.	q	-	-	s	s	d	s	s	q	q							
7	δ	22.4	25.2	27.6	152.9	138.3	126.2	127.9	35.2	32.1	21.4							
	$^1J(\text{C}, \text{H})$	112	126	125	-	-	154	-	-	125	125							
	Multipl.	t	d	q	s	s	d	s	s	q	q							

8	δ	22.1	25.1	27.5	155.0	138.5	125.5	120.0	35.2	32.0	-
	δ^b	25.6	24.5	28.7	157.2	138.8	125.8	118.1	35.6	32.2	-
	δ^a	~26(br)	26.6	28.9	157.8	139.3	126.1	118.2	36.1	32.6	-
	$^1J(\text{C}, \text{H})$	113	126	125	-	-	156	159	-	125	-
	Multipl.	t	d	q	s	s	d	d	s	q	-
11	$\delta(\text{term})$	-	-	-	153.4	126.5	129.3	120.3	17.3	-	-
	δ^a	-	-	-	155.7	127.1	128.8	119.0	17.5	-	-
	$^1J(\text{C}, \text{H})(\text{term})$	-	-	-	-	-	156	161	126	-	-
	Multipl.	-	-	-	s	s	d	d	q	-	-
	$\delta(\text{Brück})$	-	-	-	148.6	131.3	130.2	126.5	18.0	-	-
	δ^a	-	-	-	155.7	127.1	128.8	119.0	17.5	-	-
	$^1J(\text{C}, \text{H})(\text{Brück})$	-	-	-	-	-	160	161	128	-	-
	Multipl.	-	-	-	s	s	d	d	q	-	-
12^{d)}	δ	-	-	-	154.1	136.0	125.1	120.2	34.2	30.4	-
	δ^a	-	-	-	154.9	138.0	125.3	120.6	35.2	30.8	-
	$^1J(\text{C}, \text{H})$	-	-	-	-	-	156	160	-	126	-
	Multipl.	-	-	-	s	s	d	d	s	q	-

br = breit.

^a in THF-*d*₆; $\delta(^{13}\text{C}) \text{CD}_2 = 25.3$. ^b Daten für THF-Addukt; **8**: THF = 1:1, in Toluol-*d*₆; THF-Signale: 26.1 (-CH₂-), 72.8 (-CH₂-O).

μ -gebundenen Aryloxybrücken durch THF und Koordination der monomeren $\text{Al}(\text{OAr})_3$ -Einheiten an THF sprechen. Der Übergang vom dimeren **11** in den $(\text{ArO})_3\text{Al} \cdot \text{THF}$ -Komplex unter Beibehaltung der Koordinationszahl 4 für jedes Aluminiumatom bewirkt keine Änderung der ^{27}Al -NMR-chemischen Verschiebung mehr. Aufgrund der geringen Linienbreite des ^{27}Al -NMR-Signals von **11** in THF kann das Vorliegen einer nicht an THF komplexierten, monomeren $(\text{ArO})_3\text{Al}$ -Spezies und trigonalplanarer Koordinationsgeometrie des Aluminiumatoms ausgeschlossen werden.

Für die THF-Lösungen der Aryloxyaluminium-Verbindungen $\text{R}_{3-n}\text{Al}(\text{OAr})_n$ ($n = 1-3$) beobachtet man drei getrennte ^{27}Al -NMR-Verschiebungsbereiche bei ca. 150–140 ppm ($n = 1$), ca. 100 ppm ($n = 2$) und ca. 50 ppm ($n = 3$), Schema 2.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die kürzlich beschriebenen Pyridin-Komplexe von $\text{R}_{3-n}\text{Al}(\text{OAr})_n$ ($n = 1-3$), für die drei Verschiebungsbereiche der ^{27}Al -NMR-Signale in Abhängigkeit von n bei 140–134 ppm ($n = 1$), 69–72 ppm ($n = 2$) und 47–50 ppm ($n = 3$) [32] beobachtet wurden. Die geringfügig höhere Abschirmung des Aluminiums durch den Komplexbildner Pyridin bei sonst gleichem Verbindungstyp führen wir (vergleiche z.B. die $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte von $(^i\text{Pr})_3\text{Al} \cdot \text{THF}$ (182 ppm) und $(^i\text{Pr})_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$ (165 ppm) [20]) auf die stärkere Lewisbasizität der Stickstoffbase im Vergleich mit THF zurück.

Wir konnten zeigen, daß sowohl Alkylaryloxyaluminium-Verbindungen als auch deren THF-Komplexe sich bezüglich ihrer Konstitution (Art der Liganden am Aluminium, Koordinationszahl des Aluminiumatoms) mit Hilfe der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie einfach charakterisieren lassen.

Experimentelles

Die Versuche wurden unter Argon als Schutzgas in ausgeheizten Apparaturen und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

NMR-Untersuchungen: Die NMR-Spektren wurden mit einem multinuklearen Bruker WH-400 Spektrometer unter Temperaturkontrolle aufgenommen. In den meisten Fällen wurden für die Aufnahme von ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Spektren gleiche Proben verwendet: 30-50 proz. Lösungen in Toluol bzw. THF- d_6 in 10 mm Probenröhrchen. Zur Durchführung der ^{27}Al -NMR Messungen und der Datenverarbeitung siehe die Beschreibung in [20]. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte lediglich für den Nachweis von Reinheit und Einheitlichkeit der Produkte eingesetzt werden; die Konstitutionsaufklärung der untersuchten Verbindungen und der THF-Addukte war mit dieser Methode nicht möglich. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich beim Vergleich von Dialkylaryloxy- und Monoalkyl-diaryloxyaluminium-Verbindungen mit gleichen Liganden nur geringe Verschiebungsunterschiede von 1-2 ppm ablesen, und diese sind dann auch noch auf wenige Molekülpositionen wie C-1 und C-9 beschränkt, s. Tab. 6.

Die Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3**, **8** und **11** enthält Tab. 7; die Atomkoordinaten von **3**, **8** und **11** sind in Tab. 8, 9 und 10 zusammengefaßt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Alkylaryloxyaluminium-Verbindung: Zu 20–70 mmol Trialkylaluminium in 150 ml Pentan werden bei Raumtemperatur stöchiometrisch entsprechende Mengen des Phenols in ca. 50 ml Pentan oder Toluol

Tabelle 7

Kristallographische Daten von **3**, **8** und **11**^a

	3	8	11
Summenformel	C ₃₂ H ₅₄ Al ₂ O ₂	C ₃₂ H ₅₁ AlO ₂	C ₄₈ H ₅₄ Al ₂ O ₆
Mol.-Masse	524.7	494.7	780.9
Kristallgröße (mm)	0.32 × 0.58 × 0.47	0.43 × 0.54 × 0.43	0.32 × 0.61 × 0.72
Kristallfarbe	farblos	farblos	weiß
a (Å)	9.190(1)	31.595(4)	10.733(1)
b (Å)	9.843(1)	10.745(1)	11.204(2)
c (Å)	10.272(1)	17.944(2)	11.948(1)
α (°)	72.67(1)	90.0	117.74(1)
β (°)	77.22(1)	99.99(1)	93.25(1)
γ (°)	72.94(1)	90.0	116.65(1)
V (Å ³)	838.8	5999.4	1070.6
Z	1	8	1
D _x (g cm ⁻³)	1.04	1.10	1.21
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	P $\bar{1}$ [2]	C2/c [15]	P $\bar{1}$ [2]
Wellenlänge λ (Å)	1.54178	0.71069	0.71069
μ (cm ⁻¹)	9.32	0.88	1.10
Nonius CAD4 Diffraktometer			
Meßtemperatur (°C)	20	-160	20
Meßmethode	ω-2θ	ω-2θ	ω-2θ
Reflexe:			
gemessen [± h ± k + l]	3500	16149	5139
unabhängig	3499	8046	4882
beobachtet [I > 2.0 σ(I)]	3164	4924	3628
Verfeinerte Parameter	163	520	253
R	0.059	0.038	0.053
R _w [w = 1/σ ² (F _o)]	0.086	0.037	0.056
Restelektronendichte _{max} (e Å ⁻³)	0.31	0.24	0.30
Strukturlösung durch direkte Methoden (SHELX86)			
Wasserstoffatome	berechnet	gefunden	berechnet
H-Temperaturfaktoren fixiert (Å ²)	0.08	isotrop verf.	0.08

^a Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55068, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

innerhalb 1–3 Stunden langsam getropft. Pentan wird anschließend abdestilliert. Bei Verwendung von Toluol wird dieses bei Raumtemperatur/10⁻¹ Torr entfernt. Den Rückstand trocknet man 2 Stunden bei 50°C/10⁻⁴ Torr.

Diisobutyl-(2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium (1) [10,12]: Aus 5.52 g (27.9 mmol) (ⁱBu)₃Al und 6.23 g (28,0 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol wurden 10.03 g (27.8 mmol; quant.) **1** als farbloses Öl erhalten. Analysen siehe Tab. 11.

Diisobutyl-(2,6-di-tert-butylphenoxy)aluminium (2): Aus 12.38 g (62.5 mmol) (ⁱBu)₃Al und 13.00 g (62.5 mmol) 2,6-Di-tert-butylphenol wurden 21.54 g (62.2 mmol; quant.) **2** als farbloses Öl erhalten. Analysen siehe Tab. 11.

Diisobutyl-(2,6-dimethylphenoxy)aluminium (3): Aus 9.07 g (45.8 mmol) (ⁱBu)₃Al und 5.59 g (45.8 mmol) 2,6-Dimethylphenol wurden 12.64 g fester Rückstand

Tabelle 8

Atomkoordinaten und thermische Parameter (\AA^2) von **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Al	0.4568(1)	0.3704(1)	0.0929(1)	0.042
O	0.4518(2)	0.5634(1)	0.0882(1)	0.042
C(1)	0.5954(3)	0.2250(2)	0.2183(2)	0.050
C(2)	0.6026(3)	0.0618(3)	0.2421(3)	0.062
C(3)	0.7039(4)	-0.0354(3)	0.3477(4)	0.089
C(4)	0.6470(6)	0.0101(4)	0.1130(4)	0.116
C(5)	0.2577(3)	0.3278(3)	0.1034(3)	0.059
C(6)	0.1825(3)	0.2533(3)	0.2449(3)	0.076
C(7)	0.1418(5)	0.3477(5)	0.3457(4)	0.109
C(8)	0.0443(4)	0.2071(5)	0.2345(5)	0.118
C(9)	0.3979(3)	0.6360(2)	0.1948(2)	0.046
C(10)	0.4995(3)	0.6281(2)	0.2817(2)	0.052
C(11)	0.4415(4)	0.6986(3)	0.3881(3)	0.074
C(12)	0.2911(4)	0.7743(4)	0.4074(3)	0.086
C(13)	0.1943(4)	0.7813(3)	0.3203(3)	0.079
C(14)	0.2429(3)	0.7123(3)	0.2124(3)	0.058
C(15)	0.6664(3)	0.5483(3)	0.2640(3)	0.063
C(16)	0.1332(3)	0.7230(3)	0.1196(3)	0.075

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \cdot \bar{a}_j).$$

erhalten. Den Feststoff löste man in 35 ml Toluol bei 40°C und erhielt beim Stehen der Lösung bei 20°C 6.11 g (23.3 mmol; 51%) kristallines **3**. Von der Mutterlauge wurde Toluol in Vak. abdestilliert. Den Rückstand löste man in Pentan. Beim Stehen der Pentanlösung bei -78°C erhielt man weitere 3.91 g (14.9 mmol, 33%) kristallines **3**. Analysen siehe Tab. 11.

Diisobutyl-phenoxyaluminium (4): Aus 11.69 g (59.0 mmol) (ⁱBu)₃Al und 5.44 g (57.8 mmol) Phenol wurden nach vergeblichen Kristallisationsversuchen 10.09 g (43.1 mmol, 75%) **4** als wachsartiger Rückstand erhalten. Analysen siehe Tab. 11.

Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy)methylaluminium (6) [10,12]: Aus 2.21 g (15.4 mmol) Me₆Al₂ und 13.61 g (61.2 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol wurden 15.00 g (30.8 mmol, quant.) **6** als farbloser Feststoff erhalten. Analysen siehe Tab. 11.

Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy)isobutylaluminium (7) [10,12]: Aus 4.06 g (20.6 mmol) (ⁱBu)₃Al und 8.98 g (40.4 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol in 200 ml Pentan/Toluol (1 : 1) wurden nach Abdestillieren des Lösungsmittels 10.56 g (20.2 mmol, quant.) **7** als farbloser Feststoff erhalten. Analysen siehe Tab. 11.

Bis(2,6-di-tert-butylphenoxy)isobutylaluminium (8): Aus 6.92 g (34.9 mmol) (ⁱBu)₃Al und 14.23 g (68.3 mmol) 2,6-Di-tert-butylphenol in 160 ml Toluol wurde nach Abdestillieren des Toluols i. Vak. ein wachsartiger Rückstand erhalten. Das Wachs löste man in 75 ml Pentan, filtrierte 6.31 g (12.8 mmol) ungelöstes festes **8** ab und lagerte das Filtrat bei -78°C. Es fielen weitere 6.43 g (13.0 mmol) **8** als zweites Kristallinat an. Die Gesamtausbeute betrug 74%. Analysen siehe Tab. 11.

Tris(2,6-dimethylphenoxy)aluminium (11): Aus 8.15 g (41.2 mmol) (ⁱBu)₃Al und 16.10 g (131.8 mmol) 2,6-Dimethylphenol wurden nach Abdestillieren des Lösungsmittels 18.40 g fester, farbloser Rückstand erhalten. 4.93 g dieses Feststoffs wurden zweimal mit je 70 ml Pentan gewaschen, filtriert und getrocknet. Man

Tabelle 9

Atomkoordinaten und thermische Parameter (\AA^2) von **8**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Al	0.1152(1)	0.6988(1)	0.1826(1)	0.017
O(1)	0.1579(1)	0.6795(1)	0.2519(1)	0.018
O(2)	0.1268(1)	0.8045(1)	0.1184(1)	0.020
C(1)	0.1836(1)	0.6221(1)	0.3111(1)	0.016
C(2)	0.2101(1)	0.5217(1)	0.2964(1)	0.018
C(3)	0.2385(1)	0.4726(2)	0.3579(1)	0.023
C(4)	0.2407(1)	0.5185(2)	0.4304(1)	0.025
C(5)	0.2135(1)	0.6138(2)	0.4439(1)	0.021
C(6)	0.1840(1)	0.6675(1)	0.3856(1)	0.017
C(7)	0.2080(1)	0.4654(2)	0.2167(1)	0.021
C(8)	0.1626(1)	0.4161(2)	0.1866(1)	0.025
C(9)	0.2225(1)	0.5611(2)	0.1625(1)	0.026
C(10)	0.2377(1)	0.3512(2)	0.2177(1)	0.032
C(11)	0.1536(1)	0.7709(1)	0.4036(1)	0.018
C(12)	0.1587(1)	0.7971(2)	0.4891(1)	0.027
C(13)	0.1629(1)	0.8943(2)	0.3662(1)	0.024
C(14)	0.1063(1)	0.7311(2)	0.3788(1)	0.021
C(15)	0.1031(1)	0.8675(1)	0.0586(1)	0.018
C(16)	0.1019(1)	0.8215(1)	-0.0157(1)	0.019
C(17)	0.0735(1)	0.8799(2)	-0.0739(1)	0.022
C(18)	0.0493(1)	0.9818(2)	-0.0602(1)	0.024
C(19)	0.0543(1)	1.0319(2)	0.0118(1)	0.022
C(20)	0.0817(1)	0.9782(1)	0.0730(1)	0.018
C(21)	0.1320(1)	0.7174(2)	-0.0338(1)	0.021
C(22)	0.1789(1)	0.7606(2)	-0.0086(1)	0.027
C(23)	0.1241(1)	0.5930(2)	0.0042(1)	0.027
C(24)	0.1263(1)	0.6897(2)	-0.1193(1)	0.031
C(25)	0.0890(1)	1.0410(2)	0.1517(1)	0.023
C(26)	0.0705(1)	0.9620(2)	0.2103(1)	0.028
C(27)	0.1373(1)	1.0648(2)	0.1786(1)	0.026
C(28)	0.0665(1)	1.1687(2)	0.1489(1)	0.034
C(29)	0.0617(1)	0.6104(2)	0.1866(1)	0.022
C(30)	0.0314(1)	0.5624(2)	0.1158(1)	0.025
C(31)	-0.0023(1)	0.4743(2)	0.1378(1)	0.032
C(32)	0.0095(1)	0.6701(2)	0.0685(1)	0.034

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \cdot \bar{a}_j).$$

erhielt 3.78 g (9.7 mmol) **11**, entsprechend 36.2 mmol (88%) bezogen auf die Gesamtmenge. (Rekristallisation von **11** erfolgte aus heißem Toluol.) Analysen siehe Tab. 11. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Daten siehe Tab. 6) von **11** in Toluol- d_8 findet man zwei Sätze von Signalen im Intensitätsverhältnis 2:1, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und Intensitäten den terminalen und den μ -gebundenen Phenoxygruppen zugeordnet werden. Die μ -Brückenbildung führt bei diesen Liganden zur Entschirmung der C-Atome in den *ortho*- und *para*-Positionen der aromatischen Ringe, siehe Tab. 6. In THF-Lösung sind durch Spaltung der Brücken und Koordination der monomeren Einheiten an THF die Aryloxygruppen in **11** · THF äquivalent. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man nur einen Satz von fünf Linien (s. Tab. 6), deren chemische Verschiebungen gegenüber denjenigen in den terminalen Aryloxygruppen von **11** in Toluol nur geringfügig verändert sind.

Tabelle 10

Atomkoordinaten und thermische Parameter (\AA^2) von **11**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Al	0.0156(1)	0.9689(1)	0.5996(1)	0.034
O(1)	-0.0067(1)	1.1094(2)	0.5760(1)	0.035
O(2)	0.1836(2)	1.0452(2)	0.7000(1)	0.045
O(3)	-0.1388(2)	0.8500(2)	0.6151(2)	0.048
C(11)	-0.0444(2)	1.2231(3)	0.6503(2)	0.038
C(12)	0.0720(3)	1.3816(3)	0.7372(2)	0.048
C(13)	0.2297(3)	1.4285(3)	0.7618(3)	0.062
C(14)	0.0353(4)	1.4938(3)	0.8035(3)	0.071
C(15)	-0.1096(4)	1.4493(4)	0.7829(3)	0.085
C(16)	-0.2212(3)	1.2921(4)	0.6997(3)	0.070
C(17)	-0.1921(3)	1.1726(3)	0.6321(2)	0.047
C(18)	-0.3174(3)	1.0011(3)	0.5484(3)	0.057
C(21)	0.2856(2)	1.0224(3)	0.7448(2)	0.039
C(22)	0.2469(3)	0.8721(3)	0.7167(2)	0.048
C(23)	0.0929(3)	0.7301(3)	0.6373(3)	0.069
C(24)	0.3573(3)	0.8578(3)	0.7653(3)	0.064
C(25)	0.4998(3)	0.9862(4)	0.8386(3)	0.074
C(26)	0.5358(3)	1.1333(3)	0.8649(3)	0.062
C(27)	0.4305(2)	1.1536(3)	0.8178(2)	0.043
C(28)	0.4716(3)	1.3130(3)	0.8444(3)	0.058
C(31)	-0.1912(2)	0.8148(3)	0.7045(2)	0.045
C(32)	-0.1578(3)	0.9352(3)	0.8344(3)	0.055
C(33)	-0.0602(4)	1.1085(4)	0.8842(3)	0.075
C(34)	-0.2197(4)	0.8924(4)	0.9193(3)	0.075
C(35)	-0.3097(4)	0.7355(5)	0.8761(4)	0.091
C(36)	-0.3400(3)	0.6182(4)	0.7484(4)	0.079
C(37)	-0.2819(3)	0.6536(3)	0.6593(3)	0.057
C(38)	-0.3151(3)	0.5233(4)	0.5210(3)	0.082

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \cdot \bar{a}_j).$$

Tabelle 11

Elementaranalysen der Komplexe **1–4**, **6–8** und **11**

	Summenformel (Molmasse)		C	H	Al
1	C ₂₃ H ₄₁ AlO (360.6)	Ber.	76.62	11.46	7.48
		Gef.	75.27	11.62	7.40
2	C ₂₂ H ₃₉ AlO (346.5)	Ber.	76.25	11.34	7.79
		Gef.	74.42	11.48	7.58
3	C ₁₆ H ₂₇ AlO (262.4)	Ber.	73.25	10.37	10.28
		Gef.	72.80	10.76	10.18
4	C ₁₄ H ₂₃ AlO (234.3)	Ber.	71.76	9.89	11.51
		Gef.	69.69	9.07	11.24
6	C ₃₁ H ₄₉ AlO ₂ (480.7)	Ber.	77.46	10.27	5.61
		Gef.	76.89	11.29	5.49
7	C ₃₄ H ₅₅ AlO ₂ (522.8)	Ber.	78.11	10.61	5.16
		Gef.	77.78	10.98	5.15
8	C ₃₂ H ₅₁ AlO ₂ (494.7)	Ber.	77.69	10.39	5.45
		Gef.	77.72	11.04	5.50
11	C ₂₄ H ₂₇ AlO ₃ (390.5)	Ber.	73.83	6.97	6.91
		Gef.	73.43	7.12	7.02

Die Umsetzungen von Me_6Al_2 mit 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol im Molverhältnis 1:2 und von $(^i\text{Bu})_3\text{Al}$ mit 2,6-Dimethylphenol oder Phenol im Molverhältnis 1:2 führten zwar zu Reaktionsprodukten, deren analytische Zusammensetzung denjenigen von (5), (9) bzw. (10) entsprachen, laut ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Untersuchungen liegen jedoch Gleichgewichtsmischungen mehrerer Komponenten vor [10,12]. Für (5) wurden in den ^{13}C -NMR-Spektren Verbindung 6 als Hauptkomponente und Al_2Me_6 als Nebenkomponekte eindeutig identifiziert. Bei (9) ließen sich mit der gleichen Methode 3 und 11 als Bestandteile des Gemisches nachweisen. Für die Aufklärung der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von $(^i\text{Bu})_3\text{Al}$ mit Phenol (10) leistete weder die ^1H - noch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine Hilfe.

Literatur

- 1 Brit. Pat. 799823 (1954); K. Ziegler, Erf. K. Ziegler, H. Breil, H. Martin und E. Holzkamp, Chem. Abstr., 53 (1959) 20912.
- 2 H. Lehmkuhl und K. Ziegler, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/4, Thieme, Stuttgart, 1970, S. 81.
- 3 (a) E.A. Jeffery und T. Mole, Aust. J. Chem., 21 (1968) 2683; (b) T. Mole und E.A. Jeffery, Organoaluminium Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1972, S. 216.
- 4 V.M. Mardykin, P.N. Gaponik und V.K. Saevich, Zh. Obshch. Khim., 36 (1966) 2162.
- 5 S. Pasynkiewicz, W. Dahlig und K.B. Starowieyski, Roczniki Chem., 36 (1962) 1583.
- 6 K. Starowieyski und S. Pasynkiewicz, J. Organomet. Chem., 19 (1969) 249.
- 7 K.B. Starowieyski, S. Pasynkiewicz und M.D. Skowrońska, J. Organomet. Chem., 31 (1971) 149.
- 8 S. Pasynkiewicz, K.B. Starowieyski und M. Skowrońska-Ptasińska, J. Organomet. Chem. 52 (1973) 269.
- 9 (a) J.P. Oliver und R. Kumar, Polyhedron, 9 (1990) 409; (b) R. Kumar, M.L. Sierra, V.S. J. de Mel und J.P. Oliver, Organometallics, 9 (1990) 484.
- 10 K.B. Starowieyski, S. Pasynkiewicz und M. Skowrońska-Ptasińska, J. Organomet. Chem., 90 (1975) C43.
- 11 M. Skowrońska-Ptasińska, K.B. Starowieyski, S. Pasynkiewicz und M. Carewska, J. Organomet. Chem. 160 (1978) 403.
- 12 A.P. Shreve, R. Mulhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins und S.D. Ittel, Organometallics, 7 (1988) 409.
- 13 R. Goddard (MPI für Kohlenforschung) und K.B. Starowieyski, unveröffentlicht (1981).
- 14 K. Nonoshita, H. Banno, K. Maruoka und H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 316.
- 15 K. Maruoka, Y. Araki und H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2650.
- 16 K. Maruoka, K. Nonoshita und H. Yamamoto, Tetrahedron Lett., 28 (1987) 5723.
- 17 A.J. Stern und J.S. Swenton, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988) 1255.
- 18 M.D. Healy, D.A. Wierda und A.R. Barron, Organometallics, 7 (1988) 2543.
- 19 (a) K. Maruoka, T. Itoh, M. Sakurai, K. Nonoshita und H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 3588; (b) K. Maruoka, S. Nagahara und H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 6115.
- 20 R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl und A. Ruffińska, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 155.
- 21 R. Benn, A. Ruffińska, H. Lehmkuhl, E. Janssen und C. Krüger, Angew. Chem., 95 (1983) 808; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 779.
- 22 R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl und A. Ruffińska, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 169.
- 23 R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl und A. Ruffińska, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 181.
- 24 H. Lehmkuhl, Angew. Chem., 75 (1963) 1090.
- 25 E.G. Hoffmann, Liebigs. Ann. Chem., 629 (1960) 104.
- 26 A. Haaland und O. Stokkeland, J. Organomet. Chem., 94 (1975) 345.
- 27 D.A. Drew, A. Haaland und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 398 (1973) 241.
- 28 D.C. Kleinschmidt, Dissertation, Indiana University, 1966; Diss. Abstr. B26 (1967) 2344.
- 29 O. Kříž, B. Čásenský, A. Lyčka, J. Fusek und S. Heřmánek, J. Magn. Reson., 60 (1984) 375.
- 30 M.B. Power und A.R. Barron, Polyhedron, 9 (1990) 233.
- 31 D.L. Lichtenberger, R.H. Hogan, M.D. Healy und A.R. Barron, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 3369.
- 32 M.D. Healy, J.W. Ziller und A.R. Barron, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2949.