

CYCLISIERUNG EINES ALUMINIUMORGANISCHEN 3-CUMULEN ZUM 1,4-DIALUMINACYCLOHEXADIEN

HEINZ HOBERG * und 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-Diethylaluminumyl-1,4-diphenyl-3-cumulene gives on UV irradiation at 20°C or on heating to 90°C the 1,4-dialuminacyclohexadiene derivative. The cyclisation mechanism of this reaction is discussed.

Zusammenfassung

Aus 1,4-Diethylaluminumyl-1,4-diphenyl-3-cumulen wird durch UV-Belichtung bei 20°C oder beim Erhitzen auf 90°C das 1,4-Dialumina-cyclohexadienderivat. Der Cyclisierungsmechanismus wird diskutiert.

Das phenylsubstituierte 3-Cumulen 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien dimerisiert bei Bestrahlung mit UV-Licht [1] zum 4-Radialen.

Im Rahmen unserer photochemischen Untersuchungen metallorganischer Verbindungen [2] wollten wir testen, ob das kürzlich hergestellte aluminiumorganische 3-Cumulen (1) [3] auch durch UV-Bestrahlung zu einer [2 + 2]-Cycloaddition angeregt werden kann. Es war zu erwarten, dass somit metallorganische Verbindungen vom 4-Radialen-Typ (2) zugänglich werden.

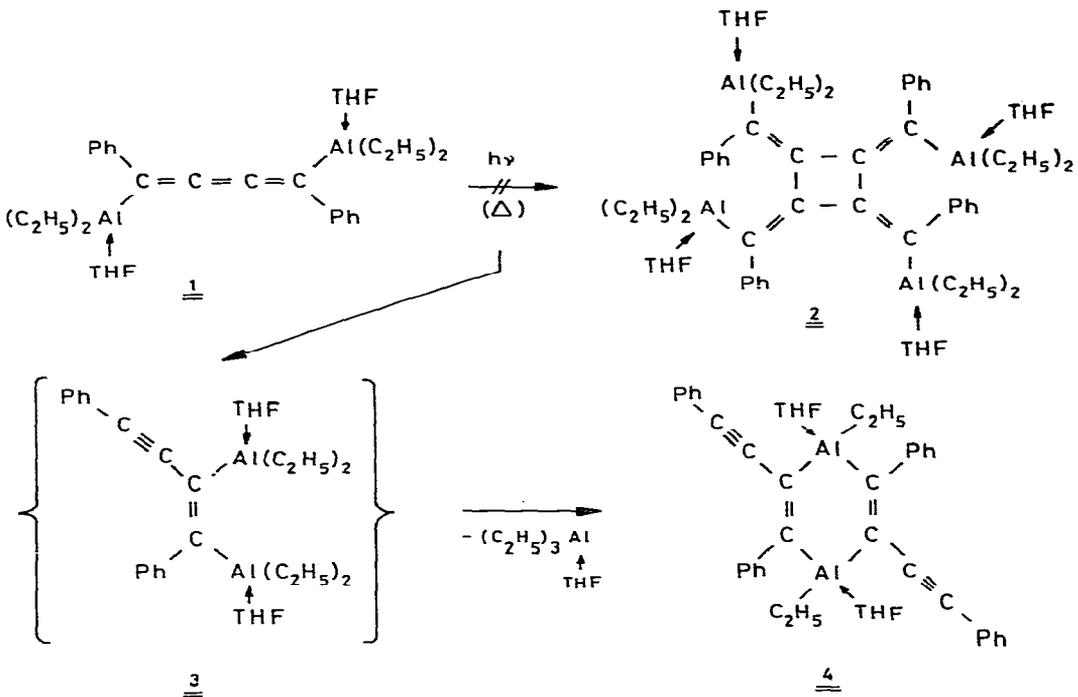
Wir stellten fest, dass sich zwar 1 als photochemisch aktiv erwies (UV(THF): λ_{\max} (log ϵ) 320 (4.3); 465 (2.9)), die Umsetzung jedoch einen anderen Verlauf nimmt. So wird bei Belichtung von 1 mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (20°C, 10 Std.) nicht 2, sondern die cyclische Di-aluminiumverbindung 4 in 42% Ausbeute gebildet.

Die hier aufgefundene photochemische induzierte Cyclisierung 1 → 4, lässt sich auch in einer Dunkelreaktion nachvollziehen, wobei jedoch 90°C (24 Std.) erforderlich sind und 4 in 30% Ausbeute anfällt.

Über die genaue Anordnung der beiden Alkylsubstituenten am 1,4-Dialumina-sechsring (4, 2,5- oder 2,6-Position) können spektroskopische Methoden

keine Auskunft liefern. Dies bleibt einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten. Wir bevorzugen die in 4 angeführte symmetrische 2,5-Anordnung. Für die Reaktionsfolge 1 → 4 schlagen wir den Mechanismus vor wie gezeigt im Schema 1.

SCHEMA 1



Zunächst erfolgt, photochemisch als auch thermisch induziert, die 1,3-Wanderung eines R_2Al -Restes gemäss 1 → 3, wie sie auch kürzlich bei der Isomerisierung aluminiumorganischer Verbindungen diskutiert wurde [4] auf die sich die Cyclisierung in bekannter Weise unter Abspaltung von R_3Al [5] zu 4 anschliesst.

Experimentelles

Darstellung von (4)

(a) *Photochemisch.* 7.6 g (14.8 mmol) 1 [3] werden in 200 ml Toluol gelöst und bei 20°C in einer Tauchlampenapparatur aus Quarzglas mit einer Philips-HPK-125-Lampe 10 Stdn. belichtet. Anschliessend wird das Lösungsmittel bis auf ca. 30 ml abgezogen, 100 ml Hexan zugegeben und auf -20°C abgekühlt. Nach 6 Tagen werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Erhalten: 2.2 g (3.3 mmol, 42%) 4, farblose Kristalle, Fp.: 195°C. Analyse: Gef.: C, 80.2; H, 6.94; Al, 7.9; Mol.-Masse 680 (vaporimetrisch in Benzol). $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Al}_2\text{O}_2$ (660.8) ber. C, 79.97; H, 7.01; Al, 8.16%. IR (KBr): starke Bande bei 2150 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). Alkoholyse: 0.58 g (0.88 mmol) liefern mit 10 ml 2-Ethylhexanol 37.5 ml N (1.75 mmol) 95.4% Ethan. Hydrolyse: 0.8 g (1.2 mmol) wurden mit 10

ml 0.1 N H₂SO₄ hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert 0.22 g (1.0 mmol, 94%) *cis*-1,4-Diphenylbutenin (GC).

(b) *Thermisch.* 8.0 g (15.5 mmol) 1 [3] werden in 150 ml Toluol gelöst und 24 Stdn. auf 90°C erwärmt. Weitere Aufarbeitung wie bei der photochemischen Umsetzung. Erhalten: 1.7 g (2.6 mmol, 30%) 4.

Literatur

- 1 R.O. Uhler, H. Shechter und G.V.D. Tiers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3397.
- 2 H. Hoberg und F. Aznar, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) C13; *idem*, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 3 H. Hoberg, V. Gotor und R. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 1.
- 4 H. Hoberg, F. Aznar, C. Krüger und L.-K. Liu, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 5 H. Hoberg, V. Gotor, A. Milchereit, C. Krüger und J. Sekutowski, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 539; H. Hoberg und F. Aznar, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) C13.