

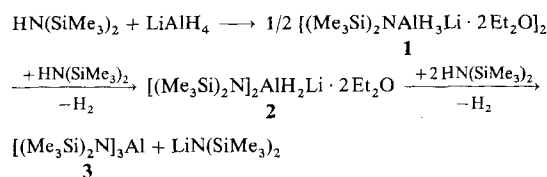
1, 141635-57-6; 2, 141635-58-7; 2 · 2CH₂Cl₂, 141635-59-8; LiAlH₄, 16853-85-3.

- # Strukturen zweier hochreaktiver Intermediate bei der LiAlH_4 -Reduktion im Festkörper und in Lösung: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlH}_3\text{Li} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}]_2$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{AlH}_3\text{Li} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}^{**}$

Von *Andreas Heine* und *Dietmar Stalke**

Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4 ist sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Synthese ein vielseitiges und weitverbreitetes Reduktionsmittel und Hydrierungsreagens^[1, 2]. Obwohl man von mehr als 60 funktionellen Gruppen weiß, daß sie mit LiAlH_4 reagieren, ist doch sehr wenig über die reaktiven Intermediate dieser Umsetzungen bekannt. Wir berichten hier von der Isolierung der Intermediate **1** und **2**.

Die Gesamtreaktion, die zur trisubstituierten Aluminiumverbindung **3**^[3, 4] führt, vollzieht sich stufenweise, wobei das



[*] Dr. D. Stalke, Dipl.-Chem. A. Heine
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

1 (Abb. 1) ist im festen Zustand ein Dimer^[5]. Die Aluminiumatome im zentralen achtegliedrigen $\text{Al}_2\text{H}_4\text{Li}_2$ -Ring sind jeweils von drei Wasserstoffatomen und einem $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -

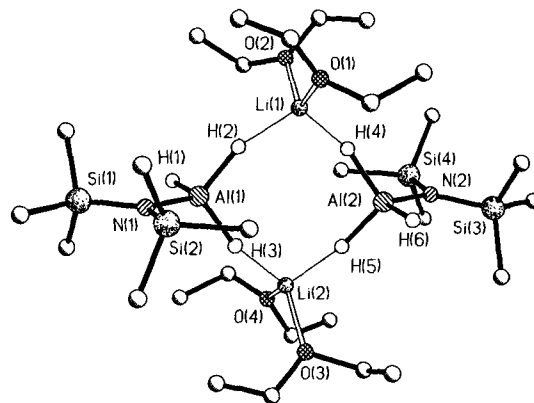


Abb. 1. Struktur des reaktiven Intermediates $\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NAlH}_3\text{Li} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}\}_2$.
Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Al1-H2 163(4), Al1-H3 158(4), Al2-H4 166(4), Al2-H5 161(4), Al1-H1 158(5), Al2-H6 161(4), Li1-H2 181(4), Li1-H4 174(4), Li2-H3 180(4), Li2-H5 176(4), Al1-N1 185.5 (3), Al2-N2 186.0(3), mittlere Li-O 193.1(8), mittlere Si-N 171.3(3), mittlere H-Al-H 107(2), mittlere H-Li-H 107(2), mittlere Al-H-Li 157(3), mittlere Si-N-Si: 125.6(2), mittlere Al-N-Si 117.2(2).

Ligand umgeben. Die Lithiumatome verbinden die beiden $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlH}_3$ -Einheiten durch Li-H-Kontakte. Desweiteren werden jeweils zwei Ethermoleküle an ein Li-Atom koordiniert. Der durchschnittliche Li-H-Abstand in **1** beträgt 177.7 pm und ist somit signifikant kürzer als in festem LiH (204.0 pm)^[6] oder gar in LiAlH_4 (188–216 pm)^[7]. Unseres Wissens wurde nur ein kürzerer Li-H-Kontakt in $(t\text{Bu}_3\text{AlHLi})_2$ gefunden (168 und 192 pm, durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt)^[8]. Den kürzesten Li-H-Kontakt (159.6 pm) findet man mit Hilfe von spektroskopischen Methoden in molekularem LiH^[9]. Der durchschnittliche Al-H-Abstand von 161.0 pm stimmt mit Literaturwerten überein^[8, 10–12].

Die Zugabe von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu LiAlH_4 in Diethylether, über 3 h unter Rückfluß Erhitzen und 12 h Rühren bei Raumtemperatur führen zur Bildung des disubstituierten Intermediates **2**. Kristalle wurden bei -18°C erhalten^[5]. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktion nach Substitution von zwei Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)amin gestoppt, ohne daß das dreifach substituierte Produkt **3** entsteht. Kristalle von **2** wurden bei ca. -10°C auf das Diffraktometer montiert, da sie bei $+5^\circ\text{C}$ zu perlen beginnen. Auch sie verlieren vermutlich Wasserstoff. Abbildung 2 zeigt die monomere Struktur von **2** im festen Zustand. Das auffälligste Merkmal ist der zentrale, viergliedrig drachenförmige AlH_2Li -Ring, in dem das Lithiumatom die beiden alumi-

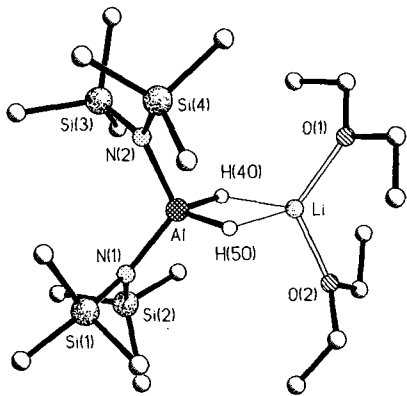


Abb. 2. Struktur des Intermediates $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{AlH}_2\text{Li} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Al-H40 162(2), Al-H50 155(2), Li-H40 189(2), Li-H50 197(2), mittlere Li-O 194.4(6), Al-N1 186.7(3), Al-N2 185.7(2), mittlere Li-H50-Al 96(1), Li-H40-Al 96(1), H40-Li-H50 74(1), O1-Li-O2 120.6(3), N1-Al-N2 117.5(1).

niumgebundenen Wasserstoffatome verbrückt. Die Bindungswinkel zeigen, daß **2** eine relativ gespannte Struktur hat. Der durchschnittliche H-Al-H-Bindungswinkel in **2** (94.3°) ist um 12.9° kleiner als der in **1** (107.2°). Der durchschnittliche H-Li-H-Bindungswinkel in **2** (73.6°) ist sogar um 33.8° kleiner als der in **1** (107.4°). Das intramolekular verbrückende Lithiumatom führt zu einem längeren Li-H-Abstand (durchschnittlich 193.3 pm; dagegen 177.7 pm in **1**), der vergleichbar ist mit dem in LiAlH_4 ^[7]. Die Wasserstoffatome sind durch diese Anordnung nur 233.1 pm voneinander entfernt. Trotz der sterischen Spannung dissoziiert das Molekül in Lösung nicht. Das ^7Li -NMR-Spektrum von **2** zeigt eine $^1J(\text{Li},\text{H})$ -Kopplungskonstante von 10.5 Hz (Abb. 3), die mit der einzigen anderen bekannten $^1J(\text{Li},\text{H})$ -Kopplung (8.4 Hz), die im ^1H - und ^7Li -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^*\text{IrH}_3\text{Li}(\text{pmdeta})]$ (pmdeta = Pentamethyldiethylentriamin) gemessen wurde, vergleichbar ist^[13]. Unsere Annahme, daß Bindungen zu Lithiumatomen kovalenteren Charakter haben, als bisher angenommen wurde^[14], wird somit bestätigt. In **2** ist die ^7Li - ^1H -Kopplung nur im Temperaturbereich von -30°C bis -70°C auflösbar. Außerhalb dieses Bereichs geht die Tripletstruktur des Signals verloren (Abb. 3). Bei höheren Temperaturen wird diese infolge von Austauscheffekten und bei niedrigeren Temperaturen wahrscheinlich wegen des Quadrupolmoments des ^7Li -Kerns nicht mehr aufgelöst. Die Kopplung konnte im ^1H -NMR-Experiment nicht nachgewiesen werden, da die Signale der

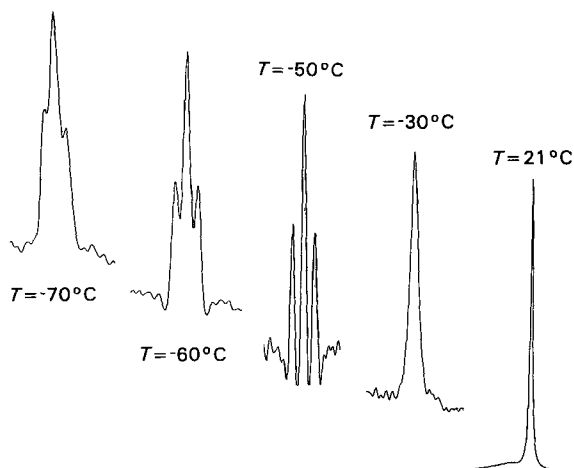


Abb. 3. ^7Li -NMR-Spektren von **2** bei unterschiedlichen Temperaturen. Die chemische Verschiebung bei -50°C beträgt 0.4, die Kopplungskonstante $^1J(\text{Li},\text{H})$ 10.5 Hz.

hydridischen Wasserstoffatome zu breit waren. Des weiteren konnten wir keine $^1J(\text{Li},\text{H})$ -Kopplung in **1** im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und -120°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ beobachten. **1** fluktuiert in Lösung. Diese Fluktuation könnte ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht anzeigen, das von einem μ_1 - und/oder μ_2 - und/oder μ_3 -Hydridbrückenaustausch überlagert ist.

Experimentelles

1: Zu einer Suspension von 1.26 g (33.3 mmol) LiAlH_4 in 30 mL Diethylether wurden im Laufe von 8 h 7 mL (33.3 mmol) $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ gegeben. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Abfiltrieren des Niederschlags führt zu einer klaren Lösung. Das Lagern dieser Lösung bei -35°C ergibt nach ungefähr einer Woche farblose Kristalle. ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, ca. 25°C): $\delta = 0.35$ (s, 36 H, SiMe_3), 1.08 (t, 24 H, CH_2CH_3), 3.35 (q, 16 H, CH_2CH_3); ^7Li -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, ca. 25°C): $\delta = -0.37$.

2: Zu einer Suspension von 0.71 g (18.7 mmol) LiAlH_4 in 20 mL Diethylether werden 8 mL (38.1 mmol) $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 mL Diethylether gegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags entstehen nach einigen Tagen bei -18°C farblose Kristalle in der Lösung. ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, ca. 25°C): $\delta = 0.47$ (s, 36 H, SiMe_3), 0.94 (t, 12 H, CH_2CH_3), 3.19 (q, 8 H, CH_2CH_3); ^7Li -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, ca. 25°C): $\delta = 0.31$, (-50°C): 0.4, $^1J(\text{Li},\text{H}) = 10.5 \text{ Hz}$; IR: $\tilde{\nu}(\text{AlH}) = 1754 \text{ cm}^{-1}$ (s).

Eingegangen am 25. Januar 1992 [Z 5148]

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, 1984, S. 256 ff; *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1988, S. 282 ff.
- [2] E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of the Main Groups I-IV*, Elsevier, Amsterdam, 1971, S. 381 ff.
- [3] J. Pump, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* **1963**, 8, 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 264.
- [4] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279.
- [5] Kristalldaten: **1**: $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Al}_2\text{Si}_4$, $M = 691.2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 21.157(4)$, $b = 9.387(2)$, $c = 24.983(5)$ Å, $\beta = 95.71(3)^\circ$, $V = 4937$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 0.930 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1536$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.328 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED gesammelt. Es wurde ein schockgekühlter Kristall im Öltropfen mit den Maßen $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ benutzt. Die Intensitäten wurden nach der $2\theta/\omega$ -Methode ($8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) abgetastet. Von den 8921 insgesamt gesammelten Reflexen waren 8643 unabhängig und 5201 wurden zur Strukturverfeinerung verwendet [$F > 3\sigma(F)$], Daten-zu-Parameter-Verhältnis 12.8:1. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren mit voller Matrix zu den R - und R_w -Werten von 0.070 bzw. 0.069 verfeinert. **2**: $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{LiN}_2\text{O}_2\text{AlSi}_4$, $M = 505.0$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.225(4)$, $b = 11.416(5)$, $c = 14.460(3)$ Å, $\alpha = 190.15(3)$, $\beta = 100.64(5)$, $\gamma = 112.07(2)^\circ$, $V = 1682(3) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 0.997 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 560$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.219 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden ebenfalls auf einem Siemens-Stoe-AED gesammelt. Ein schockgekühlter Kristall im Öltropfen mit den Maßen $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ wurde mit der $2\theta/\omega$ -scan-Methode ($8^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$) gemessen. Von 11310 gesammelten Reflexen waren 8893 unabhängig und 5793 wurden zur Strukturverfeinerung verwendet [$F > 4\sigma(F)$], Daten-zu-Parameter-Verhältnis 19.6:1. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren mit voller Matrix zu den R - und R_w -Werten von 0.055 bzw. 0.058 verfeinert. In beiden Fällen wurde das SHELXTL-Plus Programm in der PC-Version benutzt. Alle Wasserstoffatompositionen wurden der Differenzelektronendichtedarstellung entnommen und mit Hilfe eines Reitermodells in die Verfeinerung einbezogen, wobei in chemisch äquivalenten Gruppen gemeinsame U -Werte verfeinert wurden. Die Hydridatome wurden in beiden Strukturen frei verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. B* **1935**, 28, 478.
- [7] N. Sklar, B. Post, *Inorg. Chem.* **1969**, 6, 669.
- [8] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 570, 37.
- [9] K. P. Huber, G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, 4. Constants of diatomic molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979, S. 382 f.
- [10] J. L. Atwood, D. C. Hrncir, R. D. Rogers, J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6787.
- [11] A. Almenningen, G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 2315.
- [12] J. W. Lauher, D. Dougherty, P. J. Herley, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1454.
- [13] T. M. Gilbert, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6391.
- [14] D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 37.