

977 (s), 941 (m), 909 (w), 889 (w), 859 (m), 810 (w), 802 (w), 768 (m), 727 (w), 659 (m), 634 (w).

Eingegangen am 15. Januar 1992 [Z 5124]

CAS-Registry-Nummern:

1, 141635-57-6; 2, 141635-58-7; 2 · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 141635-59-8; LiAlH<sub>4</sub>, 16853-85-3.

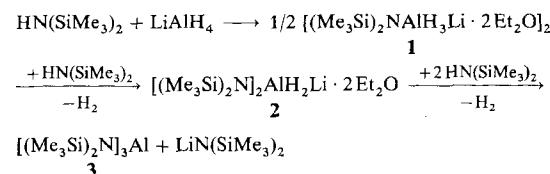
- [1] D. C. Bradley, *Adv. Chem. Ser.* **1959**, *23*, 10.
- [2] a) R. A. Anderson, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2153; b) A. G. Goel, R. C. Mehrotra, *Indian J. Chem. Sect. A* **1978**, *16*, 428; c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1499; d) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *27*, 183; e) J. Calabrese, M. A. Cushing, Jr., S. D. Ittel, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 867; f) H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *ibid.* **1988**, *27*, 1132; g) M. F. Lappert, A. Singh, R. G. Smith, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 164; h) K. H. Whitmire, H. W. Roesky, S. Brooker, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C4.
- [3] B. Çetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2089; M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1383.
- [4] a) M. D. Healy, D. A. Wierda, A. R. Barron, *Organometallics* **1988**, *7*, 2543; b) M. D. Healy, J. W. Ziller, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2949.
- [5] a) M. Skowronska-Ptasinska, K. B. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, M. Carewska, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 403; b) A. P. Streve, R. Mülhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, S. D. Ittel, *Organometallics* **1988**, *7*, 409; c) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rüfinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 37.
- [6] K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2633.
- [7] B. Çetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2086.
- [8] A. R. Barron, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1897.
- [9] A. W. Appleby, A. C. Warren, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 167.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 2 · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 12.903(9)$ ,  $b = 13.911(8)$ ,  $c = 16.201(9)$  Å,  $\alpha = 99.71(5)$ ,  $\beta = 103.16(5)$ ,  $\gamma = 114.63(6)$ °,  $V = 2457(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.155$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 0.295$  mm<sup>-1</sup>, 6348 unabhängige Reflexe, 3758 beobachtet ( $I > 6\sigma(I)$ ),  $R = 0.083$ ,  $R_w = 0.085$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56189, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Strukturen zweier hochreaktiver Intermediate bei der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion im Festkörper und in Lösung: [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NAIH<sub>3</sub>Li · 2 Et<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> und [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>Li · 2 Et<sub>2</sub>O\*\*

Von Andreas Heine und Dietmar Stalke\*

Lithiumaluminiumpseudohydrid LiAlH<sub>4</sub> ist sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Synthese ein vielseitiges und weitverbreitetes Reduktionsmittel und Hydrierungsreagens<sup>[1, 2]</sup>. Obwohl man von mehr als 60 funktionellen Gruppen weiß, daß sie mit LiAlH<sub>4</sub> 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**<sup>[3, 4]</sup> führt, vollzieht sich stufenweise, wobei das



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

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

reaktive monosubstituierte Intermediate **1** und das disubstituierte Intermediate **2** isoliert werden können. Obwohl die Isolierung von **1** und **2** nicht beweist, daß diese Verbindungen Intermediate des oben vorgeschlagenen Reaktionspfades sind, so wäre es dennoch chemisch plausibel. LiAlH<sub>4</sub> wurde in Diethylether mit Bis(trimethylsilyl)amin umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wurden Kristalle von **1** nach drei Tagen bei  $-35^\circ\text{C}$  erhalten. Diese Kristalle wurden bei  $-50^\circ\text{C}$  direkt aus der Mutterlauge auf das Diffraktometer montiert; dadurch wurde die Röntgenstrukturanalyse möglich. Bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  beginnen die farblosen Kristalle wie Champagner zu perlen und wandeln sich in ein weißes, unlösliches Pulver um. Wir nehmen an, daß Wasserstoff abgegeben wird.

**1** (Abb. 1) ist im festen Zustand ein Dimer<sup>[5]</sup>. Die Aluminiumatome im zentralen achtgliedrigen Al<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>-Ring sind jeweils von drei Wasserstoffatomen und einem N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-

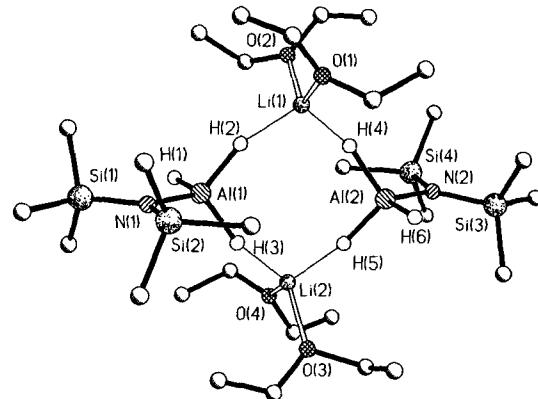


Abb. 1. Struktur des reaktiven Intermediates  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAIH}_3\text{Li} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}\}_2$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Al1-H2 163(4), Al1-H3 158(4), Al2-H4 166(4), Al2-H5 161(4), Al1-H1 158(5), Al2-H6 161(4), Li1-H2 181(4), Li1-H4 174(4), Li2-H3 180(4), 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  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAIH}_3\text{Li}$ -Einheiten durch Li-H-Kontakte. Des Weiteren 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)<sup>[6]</sup> oder gar in LiAlH<sub>4</sub> (188–216 pm)<sup>[7]</sup>. Unseres Wissens wurde nur ein kürzerer Li-H-Kontakt in  $(t\text{Bu}_3\text{AlH}_2\text{Li})_2$  gefunden (168 und 192 pm, durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt)<sup>[8]</sup>. Den kürzesten Li-H-Kontakt (159.6 pm) findet man mit Hilfe von spektroskopischen Methoden in molekularem LiH<sup>[9]</sup>. Der durchschnittliche Al-H-Abstand von 161.0 pm stimmt mit Literaturwerten überein<sup>[8, 10–12]</sup>.

Die Zugabe von HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether, über 3 h unter Rückfluß Erhitzen und 12 h Rühren bei Raumtemperatur führen zur Bildung des disubstituierten Intermediates **2**. Kristalle wurden bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten<sup>[5]</sup>. 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.  $-10^\circ\text{C}$  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<sub>2</sub>Li-Ring, in dem das Lithiumatom die beiden alumi-

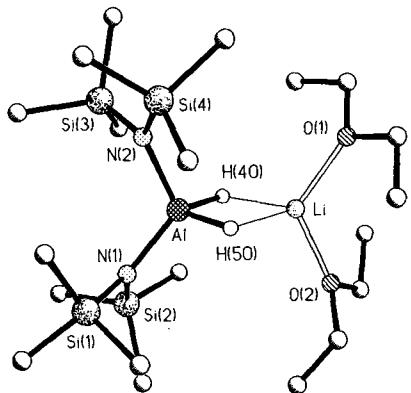


Abb. 2. Struktur des Intermediates  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{AlH}_2\text{Li} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Al-H40 162(2), Al-H50 155(2), Li-H40 189(2), Li-H50 197(2), mittlere Li-O 194.4(6), Al-N1 186.7(3), Al-N2 185.7(2), mittlere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

riumgebundenen Wasserstoffatome verbrückt. Die Bindungswinkel zeigen, daß **2** eine relativ gespannte Struktur hat. Der durchschnittliche H-Al-H-Bindungswinkel in **2** ( $94.3^\circ$ ) ist um  $12.9^\circ$  kleiner als der in **1** ( $107.2^\circ$ ). Der durchschnittliche H-Li-H-Bindungswinkel in **2** ( $73.6^\circ$ ) ist sogar um  $33.8^\circ$  kleiner als der in **1** ( $107.4^\circ$ ). 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  $\text{LiAlH}_4$ <sup>[17]</sup>. Die Wasserstoffatome sind durch diese Anordnung nur 233.1 pm voneinander entfernt. Trotz der sterischen Spannung dissoziert das Moleköl in Lösung nicht. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt eine  $^1\text{J}(\text{Li},\text{H})$ -Kopplungskonstante von 10.5 Hz (Abb. 3), die mit den einzigen anderen bekannten  $^1\text{J}(\text{Li},\text{H})$ -Kopplung (8.4 Hz), die im  $^1\text{H}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}^*\text{IrH}_3\text{Li}(\text{pmdata})]$  (pmdata = Pentamethyldiethylenetriamin) gemessen wurde, vergleichbar ist<sup>[13]</sup>. Unsere Annahme, daß Bindungen zu Lithiumatomen kovalenteren Charakter haben, als bisher angenommen wurde<sup>[14]</sup>, wird somit bestätigt. In **2** ist die  $^7\text{Li}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung nur im Temperaturbereich von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $-70^\circ\text{C}$  auflösbar. Außerhalb dieses Bereichs geht die Triplettstruktur des Signals verloren (Abb. 3). Bei höheren Temperaturen wird diese infolge von Austauscheffekten und bei niedrigeren Temperaturen wahrscheinlich wegen des Quadrupolmoments des  $^7\text{Li}$ -Kerns nicht mehr aufgelöst. Die Kopplung konnte im  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment nicht nachgewiesen werden, da die Signale der

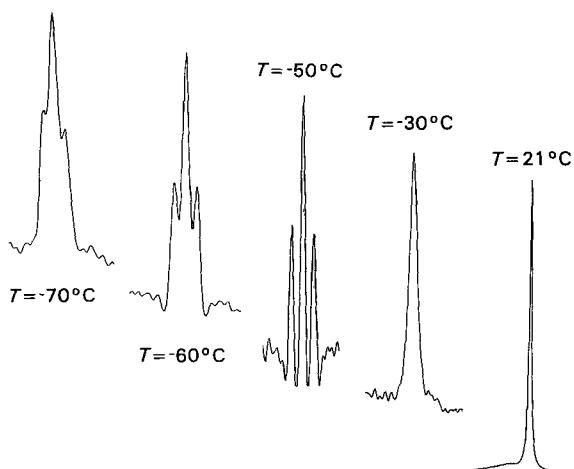


Abb. 3.  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von **2** bei unterschiedlichen Temperaturen. Die chemische Verschiebung bei  $-50^\circ\text{C}$  beträgt 0.4, die Kopplungskonstante  $^1\text{J}(\text{Li},\text{H})$  10.5 Hz.

hydridischen Wasserstoffatome zu breit waren. Des weiteren konnten wir keine  $^1\text{J}(\text{Li},\text{H})$ -Kopplung in **1** im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und  $-120^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  beobachten. **1** fluktuiert in Lösung. Diese Fluktuation könnte ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht anzeigen, das von einem  $\mu_1$ - und/oder  $\mu_2$ - und/oder  $\mu_3$ -Hydridenbrückenaustausch überlagert ist.

### Experimentelles

1: Zu einer Suspension von 1.26 g (33.3 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  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  $-35^\circ\text{C}$  ergibt nach ungefähr einer Woche farblose Kristalle.  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , ca.  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 0.35 (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.08 (t, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.35 (q, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^7\text{Li}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , ca.  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = -0.37.

2: Zu einer Suspension von 0.71 g (18.7 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  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  $-18^\circ\text{C}$  farblose Kristalle in der Lösung.  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , ca.  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 0.47 (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.94 (t, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.19 (q, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^7\text{Li}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , ca.  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 0.31, ( $-50^\circ\text{C}$ ): 0.4,  $^1\text{J}(\text{Li},\text{H})$  = 10.5 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. Amberg, *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,  $\beta = 95.71(3)^\circ$ ,  $V = 4937$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 0.930$   $\text{Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1536$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153$  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 Öltopfen mit den Maßen  $0.5 \times 0.4 \times 0.2$  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 Kleinstfehlerquadrate-Verfahren mit voller Matrix zu den  $R$ - und  $R_w$ -Werten von 0.070 bzw. 0.069 verfeinert. **2**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{LiN}_2\text{O}_2\text{AlSi}_4$ ,  $M = 505.0$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 11.225(4)$ ,  $b = 11.416(5)$ ,  $c = 14.460(3)$  Å,  $\alpha = 190.15(3)$ ,  $\beta = 100.64(5)$ ,  $\gamma = 112.07(2)^\circ$ ,  $V = 1682(3)1$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 0.997$   $\text{Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 560$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153$  K,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.219$   $\text{mm}^{-1}$ . Die Daten wurden ebenfalls auf einem Siemens-Stoe-AED gesammelt. Ein schockgekühlter Kristall im Öltopfen mit den Maßen  $0.5 \times 0.4 \times 0.2$  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 Kleinstfehlerquadrate-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 Wasserstoffatomenpositionen 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, CB-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. Hrneir, 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.