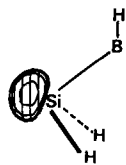


koordinierten Si-Atom aus, wobei die beiden H-Atome in einer, das freie Elektronenpaar und das rehybridisierte π -Orbital in der anderen Ebene liegen. Die freien Elektronenpaare, die in der Ebene des Si_4 -Rings liegen, richten die π -Orbitale auf die Spitze hin aus. Dies verstärkt die Überlappung zwischen Spitzen- und Ringorbitalen^[7], wie durch die MO-Koeffizienten bestätigt wird.



Schema 1. Ausschnitt von 9 mit dem Orbital des freien Elektronenpaares.

Zusammengefaßt sind also die Verzerrung bei 12–14 und die Ausrichtung der rehybridisierten π -Orbitale in den verbrückten Isomeren 9–11 entscheidend für die Stabilität der Siliciumanaloge von 1. Ihre Strukturen sind konträr zu den erwarteten und gefundenen Strukturen in 2 und seinen Analoga 3–5. Ähnliche Ergebnisse lieferten auch Untersuchungen an Siliciumclustern^[14]. Für eine quadratisch-pyramidale Si_4 -Struktur etwa wurde eine höhere Energie berechnet als für die trigonal-pyramidale, die ähnlich den hier diskutierten verzerrten Strukturen ist. Des weiteren lassen unsere Ergebnisse vermuten, daß $\text{Si}_6\text{H}_6^{2+}$ nicht pentagonal-pyramidal vorliegen sollte, wie das für $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ gefunden wurde^[15].

Eingegangen am 29. Dezember 1992,
ergänzte Fassung am 2. März 1993 [Z 5786]

- [1] a) R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210–214; b) W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661–1668; c) R. E. Williams, *Progress in Boron Chemistry*, Pergamon, Oxford, Großbritannien, **1970**, S. 51; d) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179–2195; e) W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York, **1963**, S. 80; f) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1046–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 991–1003; g) H. Kollmar, H. O. Smith, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5834–5836; h) M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *ibid.* **1973**, *95*, 5836–5837; i) W. J. Hehre, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1973**, *95*, 5837–5839; j) S. Yonda, Z. Yoshida, *Chem. Lett.* **1972**, 607–610; k) M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 255–256; l) J. Feng, J. Leszczynski, B. Weiner, M. C. Zerner, *ibid.* **1989**, *111*, 4648–4655; m) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 375–397.
- [2] a) S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, A. J. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8956–8958; b) S. Masamune, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 861–884; c) G. Maier, H. Rang, H. O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1293–1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1232.
- [3] a) E. D. Jemmis, B. V. Prasad, S. Tsuzuki, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5530–5535; b) E. D. Jemmis, B. V. Prasad, P. V. A. Prasad, S. Tsuzuki, K. Tanabe, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1990**, *102*, 107–115.
- [4] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; b) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665; c) J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. R. Kahn, Gaussian 82, Carnegie-Mellon University, Pittsburg, PA, USA, **1982**; d) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian 90, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, USA, **1990**; e) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622; f) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1976**, *10*, 1; g) R. Krishnan, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 91–100.
- [5] Die MP2/6-31G*-Geometrien von 6–14 weichen um nur etwa 3% von den SCF-Geometrien ab und werden daher in der Diskussion nicht berücksichtigt.
- [6] a) K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792–793; b) D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.* **1972**, 236, 99–102; c) W. W. Porterfield, M. E. Jones, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2919–2933; zit. Lit.

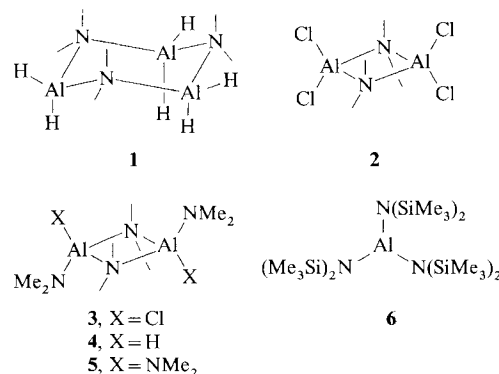
- [7] a) E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781–4788; b) E. D. Jemmis, *ibid.* **1982**, *104*, 7017–7020.
- [8] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York, **1986**, S. 151.
- [9] K. Krogh-Jespersen, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1492–1495.
- [10] Die Atomradien oder die optimierten Basissatz-Orbitalexponenten spiegeln den erwarteten Trend im diffusen Charakter der Orbitale wider ($C < B < Si$).
- [11] a) V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Yu. A. Zhdanov, *Nonclassical Structures of Organic Compounds*, Mir Publishers, Moskau, **1987**, S. 71; b) D. J. Wales, R. G. A. Bone, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5399–5406, zit. Lit.
- [12] a) B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 270–284; b) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 413–416; c) A. B. Sannigrahi, P. K. Nandi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 575–583, zit. Lit.; d) R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7990–7998, zit. Lit.; e) G. Trinquier, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9121–9130.
- [13] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130–2137.
- [14] a) K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5672–5686; b) G. Pacchioni, J. Koutecký, *ibid.* **1986**, *84*, 3301–3310; c) T. Slee, L. Zhenyang, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2256–2261.
- [15] K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 417–423, zit. Lit.
- [16] M. Buhl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477–491.

Dimere und trimere Aminoalane mit H-Atomen in Brückenfunktion**

Von Christiane Klein, Heinrich Nöth*, Matthias Tacke und Martina Thomann

Dr. Wolfgang Fritzsche zum 65. Geburtstag gewidmet

Monomere Aminoalane $\text{AlX}_n(\text{NR}_2)_{3-n}$ ($X = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$) sind bisher unbekannt, denn sie stabilisieren sich unter Bildung von μ -Diorganoaminogruppen zu cyclischen Dimeren oder Trimeren mit AlN-Gerüst. So liegt Me_2NAlH_2 im festen Zustand als Trimer 1 vor^[1] und $\text{Me}_2\text{NAlCl}_2$ als Dimer 2, das einen planaren Al_2N_2 -Vierring enthält^[2]. Danach beeinflussen, nicht unerwartet, sterische Faktoren die Ringgröße. Nach NMR-spektroskopischen Befunden liegen auch in 3, dem Dimer von $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$, μ -Dimethylaminogruppen neben entständigen Me_2N -Gruppen vor; letztere stehen *trans* zueinander^[3]. Analoges gilt für 4, das Dimer von $\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2$ ^[4]. Die Oligomerisierung der Aminoalane kann kinetisch unterdrückt werden, wie der Übergang vom dimeren $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ 5 zum monomeren $\text{Al}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3$ ^[5] oder $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 6^[6] zeigt. Wir hofften, durch Einführung

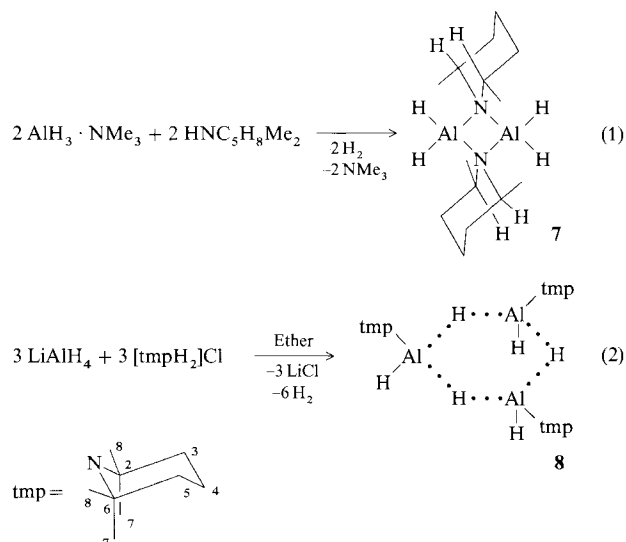


[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. C. Klein, Dr. M. Tacke, Dr. M. Thomann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2
Telefax: Int. + 89/590-2451

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Chemetall GmbH gefördert. M. Tacke dankt der DFG für ein Postdoktoranden-Stipendium und Herrn Professor Dr. A. Oskam für die Meßmöglichkeiten an einer Matrix-Apparatur.

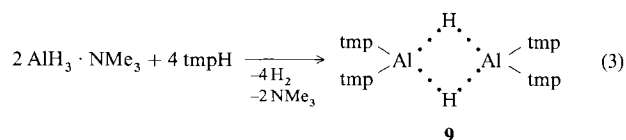
raumfüllender R_2N -Gruppen monomere Bis(diorganoamino)- und eventuell sogar monomere Mono(diorganoamino)alane zugänglich machen zu können.

Nach bekannten Verfahren^[7] führt die Umsetzung von $AlH_3 \cdot NMe_3$ mit 2,6-Dimethylpiperidin [Gl. (1)] in 79 % Ausbeute zum 2,6-Dimethylpiperidinoalan **7**, das sich als *dimer* erweist^[8,9]. Aus $LiAlH_4$ und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiniumchlorid ist trimeres 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoalan **8** leicht zugänglich [Gl. (2)]. IR- und NMR-Spektren belegen die Struktur eines μ -H-Trials.



Das Vorliegen terminaler 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino(tmp)-Gruppen ergibt sich aus den Lagen der ^{13}C -NMR-Signale^[10], die tetrakoordinierte Stickstoff-Atome ausschließen. Da nur Signale für eine Sorte tmp-Gruppen beobachtbar sind, müssen diese gleichsinnig (alle axial oder äquatorial bei Sesselkonformation oder alle *cis*-ständig bei planarer Konformation des Ringes) angeordnet sein^[11]. Die in Formel **8** angedeutete *cis*-Stellung der tmp-Gruppen folgt aus dem IR-Spektrum, das drei etwa gleich intensive Banden im Bereich der Al-H-Valenzschwingungen bei 1863, 1834 und 1778 cm^{-1} zeigt. Die beiden zuerst genannten ordnen wir der Gleichtakt- und Gegentaktsschwingung der terminalen Al-H-Gruppen zu. Die längerwellige, breitere Bande rührt von der Al_2H -Brückenschwingung her. Bei einer Anordnung der terminalen H-Atome in $(tmpAlH_2)_3$ mit zwei *cis*- und einem *trans*-ständigen H-Atom wären drei IR-Banden im Bereich der terminalen AlH-Valenzschwingungen zu erwarten.

Zu $(tmp_2AlH)_2$ **9** gelangt man in einer Reaktion gemäß Gleichung (3) in siedendem Toluol. Der Ersatz des Hydridwasserstoffatoms in **9** durch eine weitere tmp-Gruppe gelingt



selbst in 16 h und in Gegenwart eines großen tmpH-Überschusses in siedendem Toluol nicht. Auch in **9** findet man keine μ -Aminogruppe. Vielmehr liegt, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ein zweifach H-verbrücktes Tetraaminodialan vor. Charakteristisch für diese bis 255 °C thermisch stabili-

le Verbindung ist die breite IR-Bande bei 1770 cm^{-1} , die den Streckschwingungen der Brücken-H-Atome zugeordnet wird. Da das ^{13}C -NMR-Spektrum nur einen Satz von vier Signalen aufweist, ist die Rotation der tmp-Gruppen um ihre Al-N-Bindungen nicht behindert.

Die Strukturparameter^[12] (Abb. 1) von **9** sind mit dem Vorliegen einer Al-Al-Wechselwirkung in Einklang, da der Al-Al-Abstand mit 2.680(2) Å zwar länger ist als in $(Me_2AlH)_2$ (2.62 Å)^[13], jedoch nur wenig länger als der Al-Al-Abstand von 2.660(1) Å im Dialan(4) $[(Me_3Si)_2CH]_4Al_2$ ^[14]. Der mit 126.9(1)° im Vergleich zu

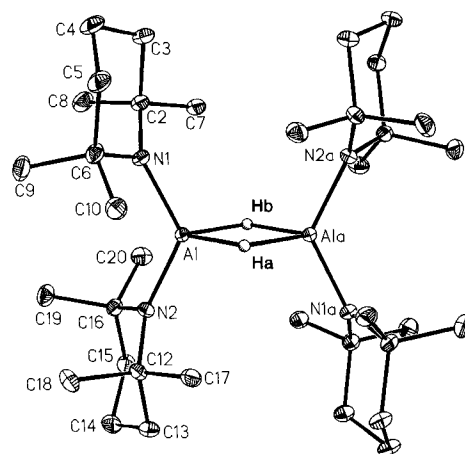


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall. Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al-Ala 2.680(2), Al-N1 1.836(3), Al-N2 1.835(2), Al-Ha 1.68(2), Al-Hb 1.67(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ha-Al-Hb 74.8(13), N1-Al-N2 126.9(1), Al-N1-C2 126.4(2), Al-N1-C6 116.5(2), Al-N2-C12 126.7(1), Al-N2-C16 116.4(1). Die N-Atome sind planar von C und Al umgeben. Wasserstoffatome der tmp-Gruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

einem Tetraeder stark aufgeweitete N-Al-N-Bindungswinkel ist sicher Folge des Raumanspruchs der tmp-Gruppen, wie der Vergleich mit den C-Al-C-Bindungswinkeln von 118.5(9)° und 117(1)° von $Me_2AlH_2AlMe_2$ ^[13] bzw. $Me_2AlMe_2AlMe_2$ ^[15] belegt. Auf diesen sterischen Effekt dürfte auch die Aufweitung des Al-Al-Abstands in **9** zurückzuführen sein. Die Al-N-Bindungslänge in **9** beträgt 1.835(3) Å. Sie ist damit etwas länger als die Al-N-Bindung in $Al[N(SiMe_3)_3]_3$ (1.78(2) Å), aber deutlich kürzer als Al-N-Bindungen von tetrakoordiniertem Al zu tetrakoordiniertem N, beispielsweise 1.951(3) Å in **7**.

Die Al-H-Abstände von **9** mit 1.68(2) Å ähneln den Al-H-Bindungslängen in $(Me_2AlH)_2$ (1.68(2) Å) und $[(Me_3C)_2AlH]_3$ (1.726(5) Å)^[16] und sind somit offenbar länger als in vielen Hydridoaluminaten (Beispiele: $Li[AlH_4]$ (1.54–1.69(1) Å)^[17,18], $Li[HAL(NMe_2)_3]$ (1.52(2) Å)^[19], $Li[H_2Al\{N(SiMe_3)_2\}_2] \cdot 2 OEt_2$ (1.55–1.62(2) Å) oder $Li[H_3AlN(SiMe_2)] \cdot OEt_2$ (1.58–1.62(2) Å)^[20]. Dies kann man als Hinweis auf einen nur „schwachen“ Zusammenhalt der beiden Monomereinheiten tmp_2AlH **10** in **9** werten, und damit sollte die Möglichkeit zur Monomerisierung von **9** unter Bildung von **10**^[22] nach Gleichung (4) gegeben sein.



Verdampft man **9** im Vakuum bei 50 °C und kondensiert den Dampf mit einem tausendfachen Überschuß an Argon zu einer Matrix^[21], dann beobachtet man im IR-Spektrum

(Abb. 2) eine einzige scharfe Bande im Al-H-Valenzschwingungsbereich bei 1858 cm^{-1} , die im Vergleich mit **9** um 88 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Dies entspricht dem Übergang von **9** zu monomerem tmp_2AlH

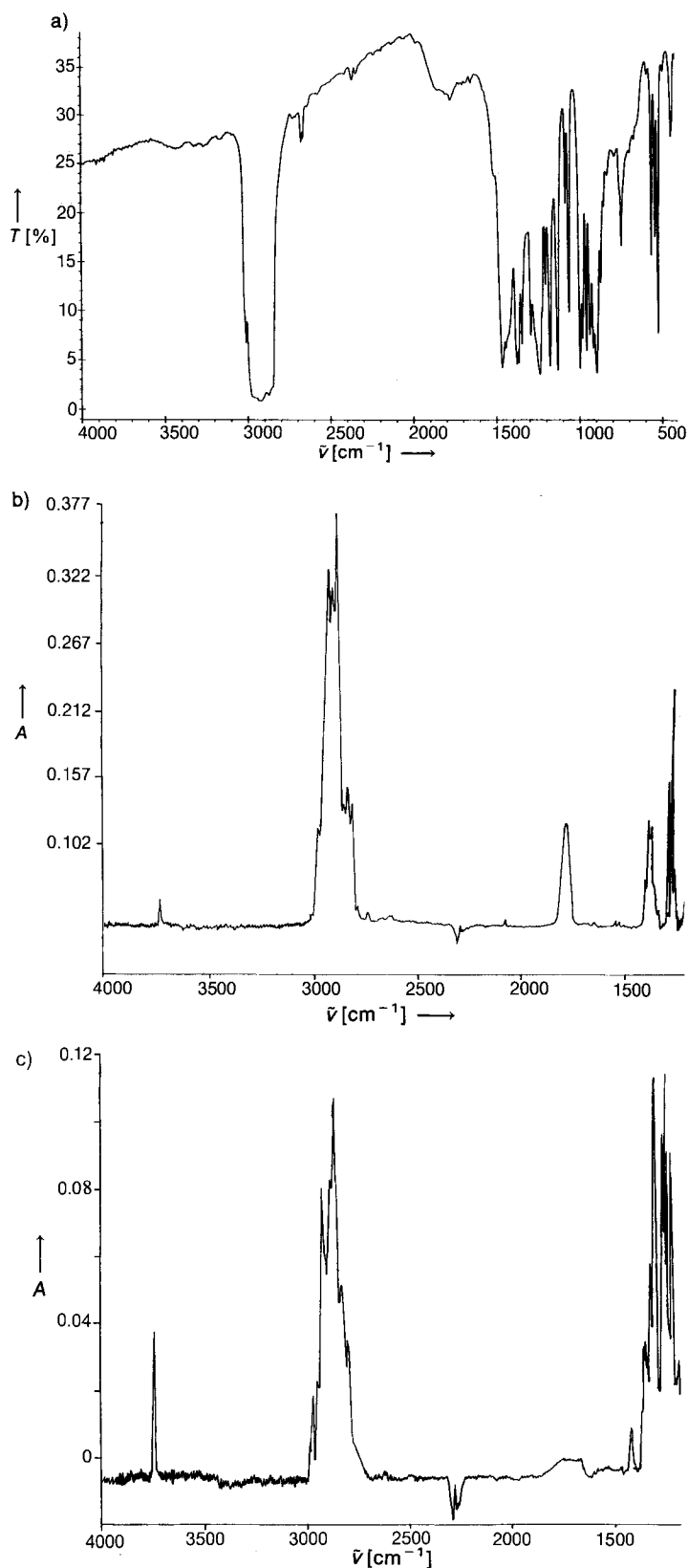


Abb. 2. IR-Spektren von monomerem (**10**) und dimerem tmp_2AlH (**9**) a) Vor dem Verdampfen: **9** (Aufnahme in Nujol im Bereich $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$). b) Nach Verdampfen von **9** und Einfrieren des Dampfes in einer Ar-Matrix; **10** (IR-Spektrum in Absorption im Bereich $4000 - 1210\text{ cm}^{-1}$). c) Nach Verdampfen der Ar-Matrix. T = Durchlässigkeit, A = Absorption (willkürliche Einheiten).

10^[22]. Beim Verdampfen des Argons dimerisiert **10** wieder zu **9**.

Unseres Wissens ist **10** damit neben HAlCl_2 ^[23] das zweite IR-spektroskopisch charakterisierte Alan vom Typ AlHX_2 . Die im Vergleich mit HAlCl_2 ($\tilde{\nu}(\text{Al-H}) = 1968\text{ cm}^{-1}$) um 110 cm^{-1} längerwellig liegende $\nu(\text{Al-H})$ -Schwingung ist mit dem geringeren negativ-induktiven Effekt der Aminogruppe vereinbar und entspricht im Gang der Veränderung der B-H-Valenzfrequenzen in der Reihe HBCl_2 , HB(OR)_2 und $\text{HB(NR}_2)_2$ ^[24].

8 und **9** sind somit erste Beispiele von Aminoalanen, in denen die Aminogruppe nicht mehr die Rolle des Brückenliganden übernimmt. Vielmehr wird bei den Verbindungen $(\text{tmp}_n\text{AlH}_{3-n})_2$ ($n = 1, 2$) die inverse Brückenfunktion $\text{Al} \cdots \text{H} \cdots \text{Al}$ realisiert, die nicht der chemischen Erwartung entspricht.

Experimentelles

7: Zu einer -40°C kalten Lösung von $3.59\text{ g AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (40 mmol) in 30 mL Toluol tropft man unter Rühren 10.8 mL 2,6-Dimethyl-piperidin. Wasserstoffentwicklung setzt bei Raumtemperatur ein. Nach 12 h Rühren entfernt man im Vakuum das Lösungsmittel, worauf reines **7** zurückbleibt. Einkristalle von **7** erhält man aus wenig Toluol. Ausbeute 4.45 g **7** (79%), $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) (270 MHz): $\delta = 1.16 - 1.37$ ($\gamma\text{-CH}_2$), 1.38 (CH_3), $1.55 - 1.88$ ($\beta\text{-CH}_2$), 3.46 ($\alpha\text{-CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 22.09, 22.27$ (C4), $30.61, 30.72$ (C3, 5), 34.53 (CH_3), 51.21 (C2, 6); $^{27}\text{Al-NMR}$ (70 MHz, Standard $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{3+}$): $\delta = 145$ (breit). IR: $\nu(\text{Al-H}) = 1828\text{ cm}^{-1}$.

8: 1.0 g LiAlH_4 (26 mmol) werden in 50 mL Ether suspendiert. Bei -40°C fügt man unter Rühren portionsweise $4.25\text{ g} [\text{tmpH}_2]\text{Cl}$ hinzu. Nach 12 h Rühren wird Unlösliches abgetrennt, der Ether im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei 60°C im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 1.3 g **8** (30%), Zers. $> 280^\circ\text{C}$; Molmasse (in Benzol): 528 g mol^{-1} , ber. 507 (für das Trimer). Von **8** konnten bisher keine Einkristalle gewonnen werden. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) (270 MHz): $\delta = 1.27$ ($\gamma\text{-CH}_2$), 1.36 (CH_3), $1.55 - 1.76$ ($\beta\text{-CH}_2$), 4.54 (AlH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 18.52$ (C4), 33.75 (C7, 8), 40.11 (C3, 5), 51.72 (C2, 6); $^{27}\text{Al-NMR}$ (70 MHz): $\delta = 112$; IR: $\nu(\text{Al-H})$ -Bereich: (Nujol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1863, 1834, 1778$; (Toluol) $1867, 1850, 1797, 1734$.

9: Bei -40°C tropft man unter Rühren zu einer Lösung von $3.31\text{ g AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (37 mmol) in 30 mL Toluol 15 mL Tetramethylpiperidin. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abklingen der Gasentwicklung wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt **9** aus. Ausbeute: 3.5 g (**31%**). Weiteres **9** erhält man durch Einengen der Lösung. Zers. $> 255^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) (270 MHz): $\delta = 1.06$ (CH_3 , 12H), $1.25 - 1.55$ (CH_2 , 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 18.81$ (C4), 32.03 (C7, 8), 38.59 (C3, 5), 49.58 (C2, 6); $^{14}\text{N-NMR}$ % (14 MHz, NaNO_3): $\delta = -257$; $^{27}\text{Al-NMR}$ (70 MHz): $\delta = 135$; IR: $\nu(\text{Al-H})$ -Bereich: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$: 1770 (breit).

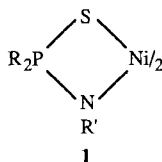
Eingegangen am 17. September 1992 [Z 5577]

- [1] A. J. Downs, D. Duckworth, J. C. Machell, C. R. Pulham, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1295–1304.
- [2] A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3574–3576.
- [3] Bei Raumtemperatur wird nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 2.44$ beobachtet; bei -80°C findet man hingegen zwei Signale. $\delta^{27}\text{Al} = 114.7$ entspricht tetrakoordiniertem Al. In Lösung erfolgt somit bei Raumtemperatur $\text{Me}_2\text{N-Gruppenaustausch}$; siehe auch P. Wolfgardt, Dissertation, Universität München, **1975**; J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1798–1800.
- [4] $\delta^1\text{H} = 2.69, 2.33$ (1:1), $\delta^{27}\text{Al} = 127$, $\delta^{14}\text{N} = -365$ (sehr breit), P. Wolfgardt, Dissertation, Universität München, **1975**.
- [5] J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2835–2839.
- [6] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279–2282.
- [7] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 535–538.
- [8] Im Gegensatz zu $(\text{Me}_2\text{NAlH}_2)_3$ [1] ist $\text{Me}_2\text{N-GaH}_2$ dimer: P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 807–814. Gleiches gilt auch für die „inversen“ Verbindungen Me_2ENH_2 (E = Al, Ga): L. V. Interrante, G. A. Siegel, M. Garbaskar, C. Hejna, G. A. Slack, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 252–257; M. J. Almond, M. G. B. Drew, G. F. Jenkins, D. A. Rice, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 5–9.
- [9] Für **7** wurden die folgenden kristallographischen Daten bestimmt: $a = 16.055(3)$, $b = 8.906(2)$, $c = 11.886(2)\text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1699.5(9)\text{ Å}^3$. Die Strukturlösung in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe *Ibam* führte zu einem Modell mit Fehlordnung der Dimethylpiperidino-Gruppe. Das Modell erfüllte aber bei Betrachtung der Lage der Schwingungsellipsoide nicht die zu erwartende Symmetrie. Die Strukturlösung in der azentrischen Raumgruppe *Iba2* beseitigte diese

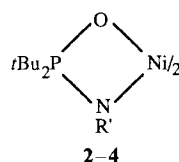
Fehlordnung nicht und lieferte ebenso wie die Verfeinerung in *Ibam* unrealistische C-C-Abstände. Im Prinzip gleiches gilt für Strukturlösungen im monoklinen System. Auch bei -80°C gesammelte Daten führten zu keiner befriedigenden Strukturlösung, so daß nur der dimere Charakter der Verbindung gesichert ist.

- [10] Läge eine μ -Amino-Struktur vor, dann sollte $\delta^{13}\text{C}$ der den N-Atomen benachbarten C-Atome (C2,6) im Bereich von $\delta = 58-64$ liegen (S. Weber, Dissertation, Universität München, 1983; H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. Teil B* 1983, 38, 1460-1465).
- [11] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen 1, Hauptgruppenelemente*, Thieme, Stuttgart, 1981.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **9**: $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Al}$, $M_r = 308.5$, $a = 21.414(8)$, $b = 7.945(2)$, $c = 24.231(5)$ Å, $\beta = 113.76(2)^{\circ}$, $V = 3773(2)$ Å³, Raumgruppe C2/c , $Z = 8$, Einkristall: $0.32 \times 0.2 \times 0.65$ mm³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Siemens-P4-Diffraktometer, ω -Scans, Reflexbreite 1.10° , 2θ -Bereich: $3.0-50.0^{\circ}$, Meßgeschwindigkeit: $2.5-29.3^{\circ}\text{min}^{-1}$, 3470 gemessene Intensitäten, 2653 als beobachtet eingestuft ($F > 3\sigma(F)$), Strukturlösung mit direkten Methoden. $R = 0.0473$, $R_w = 0.0722$, SHELXTL PLUS-PC-Programmsystem, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop und Brückenwasserstoffatome in Lage und U_i frei verfeinert, alle übrigen H-Atome in berechneten Lagen mit Reitermodell. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57170, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] A. Almenningsen, G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 1972, 26, 2315-2321.
- [14] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 1988, 43, 1113-1118.
- [15] A. Almenningsen, S. Halvorsen, A. Haaland, *Acta. Chem. Scand.* 1971, 25, 1937-1945.
- [16] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989, 570, 37-51.
- [17] N. Skar, B. Post, *Inorg. Chem.* 1967, 6, 669-671; G. Linti, Dissertation, Universität München, 1990, (Tiefentemperaturmessung).
- [18] G. Linti, Dissertation, Universität München, 1990.
- [19] G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, *Z. Naturforsch. B* 1988, 43, 1101-1111.
- [20] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* 1992, 104, 941-942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 854-855.
- [21] Matrix-Apparatur: G. Boxhoorn, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta.* 1978, 29, 243-248.
- [22] $\delta^{27}\text{Al}$ von **9**, gelöst in Toluol, änderte sich beim Erwärmen von 20 auf 80°C praktisch nicht, d. h. die in der Gasphase beobachtete Monomerisierung ist mit NMR-Methoden nicht nachweisbar. Eine Molmassenbestimmung von **9** in Benzol wurde aus diesem Grunde nicht durchgeführt.
- [23] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* 1978, 50, 275-280.
- [24] L. Lynds, *Spectrochim. Acta* 1966, 22, 2123-2127; W. J. Lehmann, T. P. Onak, I. S. Shapiro, *J. Chem. Phys.* 1959, 30, 1215-1220; J. Goubeau, E. Bessler, D. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1967, 352, 285-262.

allgemeiner Erfahrung beruhenden Zuordnungskriterien im Falle von **1** als zutreffend erwiesen, versagten sie bei **2**: Dieser Komplex ist im Festzustand paramagnetisch und weist als Pulver eine Absorption im Elektronenspektrum bei 7300 cm^{-1} auf, enthält jedoch, wie die Kristallstrukturbestimmung ergab, den exakt planaren Chromophor *trans*- NiN_2O_2 [1].

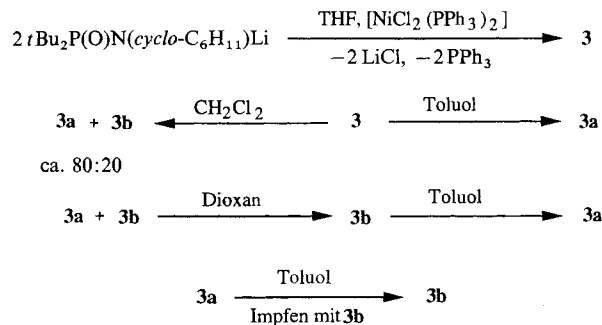


R = Alkyl
R' = Alkyl, Phenyl



2, R' = *i*Pr
3, R' = *cyclo*- C_6H_{11} ; a: olivgrün, b: tintenblau
4, R' = *t*Bu

Uns gelang es nunmehr, auf die in Schema 1 gezeigte Art, olivgrüne (**3a**) und tintenblaue Kristalle (**3b**) zu isolieren, die aus dem planaren bzw. tetraedrischen Isomer des Titelkomplexes **3** bestehen [2]. **3a** und **3b** scheiden sich aus den klaren Lösungen der Komplexe in den angegebenen Lösungsmitteln innerhalb einiger Tage bei 4°C als gut ausgebildete Kristalle mit charakteristischem Habitus ab. Aus einer Lösung von **3a** erhält man **3b** nach Zusatz einiger Impfkristalle.



Schema 1. Synthese der Isomere **3a** (olivgrün) und **3b** (tintenblau).

Bis(*P,P*-di-*tert*-butyl-*N*-cyclohexylphosphinsäureamidato-*N,O*)nickel(II): ob planar oder tetraedrisch – beide Isomere sind paramagnetisch

Von Thomas Frömmel, Wilfried Peters,
Hartmut Wunderlich und Wilhelm Kuchen*

Professor Dietrich Mootz zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe mit tetrakoordiniertem Ni^{II} sind meist planar, seltener tetraedrisch. Gelegentlich bildet ein Ligand beide Formen, oder es liegt in Lösung ein Gleichgewicht beider Isomere vor. Dies gilt, wie wir in vorausgegangenen Arbeiten zeigen konnten, auch für die zweizähligen Chelatliganden $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]^-$, wie sie in den Komplexen des Typs **1** vorliegen [1]. Als sichere Unterscheidungsmerkmale galten bisher Diamagnetismus und das Fehlen von Absorptionsbanden im Elektronenspektrum bei Wellenlängen $< 10000\text{ cm}^{-1}$ im Fall der planaren und Paramagnetismus ($\mu_{\text{eff}} \approx 3.0-3.4\mu_{\text{B}}$) bei den tetraedrischen Komplexen. Während sich diese auf

3a und **3b** verändern sich langsam an Luft. In Benzol liegen sie monomer vor. Das ^{31}P -NMR-Signal ist, wie bei **2**, stark hochfeldverschoben und liegt sowohl für **3a** als auch für **3b** bei $\delta = -813$ (CD_2Cl_2 , 290 K). Beide Isomere zeigen identische magnetische Eigenschaften: $\mu_{\text{eff}} = 3.3\mu_{\text{B}}$ (298 K), Curie-Weiss-Verhalten zwischen 280 und 80 K (Festzustand). In CD_2Cl_2 wurde das gleiche magnetische Moment bei 293 K ermittelt und Curie-Weiss-Verhalten zwischen 293 und 190 K beobachtet. Dementsprechend verläuft auch die isotrope Verschiebung der NMR-Signale (^1H , ^{31}P) in diesem Temperaturbereich streng linear bezüglich T^{-1} .

Die an Pulverproben von **3a** und **3b** aufgenommenen Elektronenspektren (Abb. 1 oben) unterscheiden sich nur wenig in der Lage der Absorptionsbanden, wohl aber in deren Intensität. Die Einkristalltransmissionsspektren [3] beider Substanzen entsprechen den Pulverspektren und lassen bei **3b** wegen der im tetraedrischen Komplex fehlenden Zentrosymmetrie eine erheblich höhere Bandenintensität erkennen. Letztere Aussage ist gerechtfertigt, da die Strukturuntersuchung (siehe unten) zeigt, daß Kristalle von **3a** und **3b** fast die gleiche Zahl von Molekülen pro Volumeneinheit enthalten, und da Kristalle annähernd gleicher Dicke zur Aufnahme der Spektren verwendet wurden. Es sei noch er-

[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dipl.-Chem. T. Frömmel, Dr. W. Peters, Dr. H. Wunderlich
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf
Telefax: Int. + 211/311-2287