

HUBERT SCHMIDBAUR und FRITZ SCHINDLER
**Trimethylsiloxyaluminium-chloridhydrid, eine kristalline,
 destillierbare Aluminiumwasserstoffverbindung mit
 Vierringstruktur¹⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 28. Oktober 1963)

Die Umsetzung von dimerem Trimethylsiloxyaluminium-dichlorid mit 2 Moll. Lithiumalanat in Äther führt über einen intermediären Alanatkomplex in guter Ausbeute zu kristallinem, destillierbarem Trimethylsiloxyaluminium-chloridhydrid. Analyse, kryoskopische Mol.-Gewichtsbestimmungen sowie IR- und NMR-spektroskopische Daten bestätigen die Zusammensetzung und die dimere Struktur der Verbindung.

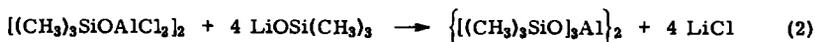
Im Rahmen unserer Untersuchungen an Verbindungen des Typs $R_3SiOAlX_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$; $X = Cl, Br, J, CH_3, C_2H_5$) konnten wir zeigen, daß allen derartigen Trialkylsiloxyaluminium-dihalogeniden bzw. -dialkylen dimere Struktur mit ebenem (oder fast ebenem) $Si-O \begin{array}{c} \diagup Al \\ \diagdown Al \end{array} O-Si$ -Skelett zugrunde liegt. Über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen wurde ausführlich berichtet²⁻⁵⁾.

Es erwies sich bereits bei der Umsetzung von Trimethylsiloxyaluminium-dichlorid mit Methyllithium in Äther^{3,4)} nach



daß der $-O \begin{array}{c} \diagup Al \\ \diagdown Al \end{array} O-$ -Vierring Substitutionsreaktionen am Aluminium zuläßt.

In analoger Weise reagiert Trimethylsiloxyaluminium-dichlorid mit Lithiumtrimethylsilanolat^{6,7)},



wobei glatt „verbrücktes“ dimeres Tris-trimethylsiloxy-aluminium gebildet wird.

Die vorliegende Arbeit beschreibt nun Versuche zur Substitution der Halogenatome in $[(CH_3)_3SiOAlCl_2]_2$ durch Wasserstoff, die zu entsprechenden neuartigen Aluminiumwasserstoffverbindungen mit Vierringstruktur führen sollten.

1) Vorgetragen auf der GDCh.-Tagung Heidelberg 1963 (Angew. Chem. **75**, 1115 [1963]).

2) H. SCHMIDBAUR, H. HUSSEK und F. SCHINDLER, Chem. Ber. **97**, 255 [1964].

3) H. SCHMIDBAUR, J. Organometallic Chem. **1**, 26 [1963].

4) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1069 [1962].

5) P. J. WHEATLEY, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2562.

6) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Angew. Chem. **74**, 328 [1962].

7) H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **96**, 2696 [1963].

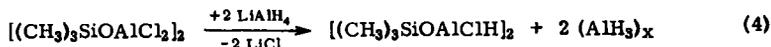
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Dimeres Trimethylsiloxyaluminium-dichlorid wurde in Äther mit äquimolaren Mengen ätherischer Lithiumalanatlösung umgesetzt. Nach Abtrennen des ausgeschiedenen Lithiumchlorids wurde das Filtrat eingeeengt und der feste Rückstand im Vakuum destilliert. Beim Erhitzen unter 1 Torr gab dieses farblose Produkt zunächst noch Äther ab, bis bei 90° Badtemperatur im Bereich von 60–85° eine farblose Flüssigkeit überdestillierte, die in der Vorlage zu prächtigen Kristallen erstarrte. — Bei weiterem Erhitzen zersetzte sich der zunächst farblose, pulverige Rückstand (polymeres $(\text{AlH}_3)_x$) unter Wasserstoffentwicklung und Graufärbung (Aluminium). Diese Wasserstoffentwicklung kann zu einer derartigen Drucksteigerung führen, daß die Apparatur zertrümmert wird. Vor Erhitzen des Ölbadess über 120° wird daher eindringlich gewarnt.

Überraschenderweise war das Destillat chlorhaltig; die Substitution erfolgte somit nicht, wie zunächst vermutet, nach



sondern nur partiell. Wie Analysen und Mol.-Gewichtsbestimmungen zeigten, verlief die Reaktion nach folgendem Bruttoschema:



Dieser Reaktionsweg wurde auch durch quantitative Bestimmung des Halogenidniederschlags bestätigt. Bezogen auf eingesetztes Dichlorid ergab sich eine etwa 50-proz. Ausbeute an Trimethylsiloxyaluminium-chloridhydrid.

Nach kryoskopischen Mol.-Gewichtsbestimmungen ist die Verbindung in Benzol dimer.

Die farblosen, großen Kristalle sind in protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln leichtlöslich und zersetzen sich an der Luft nur langsam. Von viel Wasser werden geringe Mengen der Verbindung nur allmählich hydrolysiert; Methanol bewirkt spontane Alkoholyse unter Wasserstoffentwicklung. Wird die Substanz in größeren Mengen auf wenig Wasser gebracht, so erfolgt explosionsartige Selbstentzündung.

INFRAROTSPEKTRUM

Das IR-Spektrum der Verbindung wurde im NaCl-Bereich von 2.5–15 μ aufgenommen. Es ähnelt weitgehend dem Spektrum des Trimethylsiloxyaluminiumdichlorids²⁾, weist jedoch im Gegensatz zu diesem bei 1930/cm eine starke zusätzliche Bande auf, die unter Bezugnahme auf die Arbeiten von E. G. HOFFMANN und G. SCHOMBURG^{8,9)} der Al–H-Valenzschwingung zugeordnet wurde. Nach den Untersuchungen dieser Autoren lassen sich aus der Halbwertsbreite der vorliegenden Al–H-Bande Aussagen über die Natur der jeweiligen Al–H-Bindung machen. Eine geringe Halbwertsbreite von etwa 50/cm, wie sie die Al–H-Bande unserer Verbindung besitzt, beweist, daß keine Al–H–Al-Anionbrücken vorliegen. Eine derartige Konstitution würde zu einer erheblichen Verbreiterung der Bande führen.

⁸⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1101 [1957].

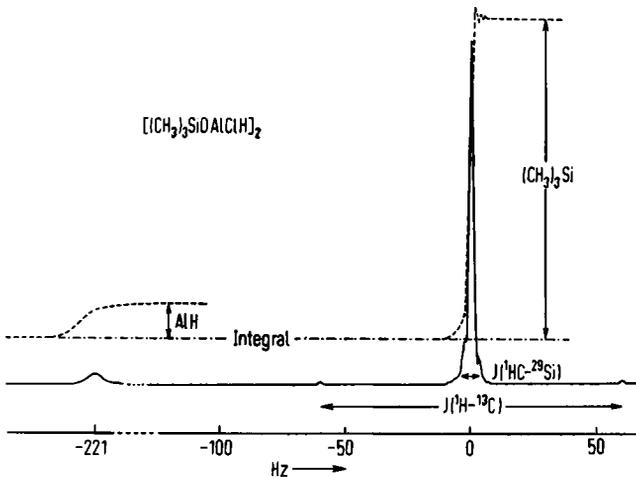
⁹⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1110 [1957].

Für die Lage der Al–H-Valenzschwingung gibt die Literatur⁹⁾ den Bereich von 1900 (im Falle von $\text{AlHBr}_2 \cdot \text{OR}_2$) bis 1715/cm (im Falle von $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$) an. Bei der vorliegenden Verbindung ergibt sich eine noch stärkere Verschiebung nach höheren Wellenzahlen (1930/cm), die wohl auf die hohe Elektronegativität der übrigen drei Liganden am Aluminium zurückzuführen ist.

Die Lage von Al–H-Deformationsschwingungen wurde bisher bei ca. 740/cm angegeben. Im Spektrum des Trimethylsiloxyaluminium-chloridhydrids findet sich bei 773/cm eine mittelstarke Bande, die man dieser Schwingung zuordnen könnte. Das Auftreten anderer Banden im gleichen Bereich läßt jedoch eine irrtümliche Auslegung möglich erscheinen.

NMR-SPEKTRUM

Die Schmelze von reinem Trimethylsiloxyaluminium-chloridhydrid zeigt im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei Protonensignale mit einer gegenseitigen Verschiebungsdifferenz von 221 Hz (bei 60 MHz), entsprechend 3.68 ppm (Abbild.). Die Intensitäten der beiden Signale verhalten sich in Übereinstimmung mit der Theorie wie 1:9. Die bei niedrigeren Feldstärken liegende Resonanz des Hydridwasserstoffs erscheint infolge der starken Beeinflussung durch das hohe Kernspin- und -quadrupolmoment des Aluminiums als unscharfes, breites Signal, die Resonanz der Methylprotonen dagegen als scharfes Signal geringer Halbwertsbreite. Zusätzlich treten bei dieser Protonenresonanz erwartungsgemäß zwei Satellitendubletts auf, die auf Spin-Spin-Wechselwirkung der Wasserstoffkerne mit den Isotopen ^{13}C und ^{29}Si zurückzuführen sind¹⁰⁾. Wir haben die zugehörigen Kopplungskonstanten unter hoher Auflösung gemessen und die erhaltenen Werte in der Tabelle zusammengestellt.



NMR-Spektrum des Trimethylsiloxyaluminium-chloridhydrids (reine Schmelze, $\sim 30^\circ$)

Die Lösung der Substanz in wasserfreiem, reinem Cyclohexan zeigt das Methylsignal mit einer chemischen Verschiebung von +1.1 ppm gegen die Resonanz des Lösungs-

¹⁰⁾ H. SCHMIDBAUR, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 [1963].

mittels und von -0.325 ppm gegen Tetramethylsilan als äußeren Standard. Die Lage des hier offenbar noch stärker verbreiterten Hydridsignals ist nicht sicher festzustellen.

NMR-Daten des Trimethylsiloxyaluminium-chloridhydrids und einiger Vergleichssubstanzen^{2,3)} (alle Werte in Hz bei einer Gerätekonstante von 60 MHz)

Verbindung	δ_{CH_3}	$J[{}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}(\text{Si})]$	$J[{}^1\text{H}-{}^{29}\text{Si}]$	$\delta_{\text{Al}-\text{H}}$
$\{(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlClH}\}_2$	$-19.5^*)$	120.0	7.10	$-221^{**})$
$\{(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2\}_2$	$-25.5^{***})$	119.2	7.08	—
$\{(\text{CH}_3)_3\text{SiOAl}(\text{CH}_3)_2\}_2$	$-12.0^{***})$	119.0	7.08	—

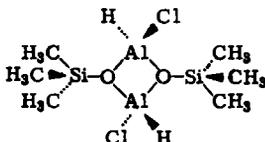
^{*}) In Cyclohexan

^{**}) Reinsubstanz gegen δ_{CH_3}

^{***}) In CCl_4

STRUKTUR- UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Aufgrund der Analyse, der Ergebnisse der Mol.-Gewichtsbestimmung sowie der IR- und NMR-spektroskopischen Resultate schlagen wir für Trimethylsiloxyaluminium-chloridhydrid eine dimere Struktur vor, in der die monomeren Einheiten über dreibindige Sauerstoffatome aneinander gebunden sind und in der die vierbindigen Aluminiumatome neben den beiden Sauerstoffatomen je ein Chlor- und ein Wasserstoffatom tragen.



In Analogie zu den Verhältnissen bei den Verbindungen des Typs $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlX}_2\}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) ist auch hier eine ebene oder fast ebene Anordnung der Silicium-, Sauerstoff- und Aluminiumatome anzunehmen. Die gemessenen Kopplungskonstanten und, weniger verlässlich, auch die chemischen Verschiebungen sind eine wichtige Stütze für die Richtigkeit dieser Vorstellungen. Sie zeigen beim Vergleich mit den Werten der analogen Verbindungen deutlich den sehr ähnlichen Bindungszustand der beteiligten Atome.

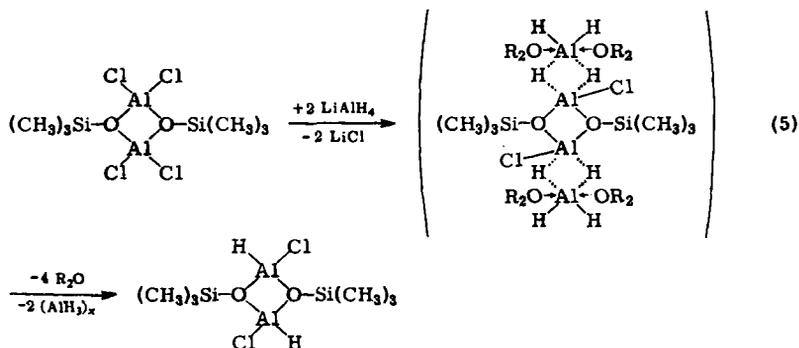
Die Vorteile, die durch eine ebene Hybridisierung der Sauerstoffatome (mit senkrecht zur Bindungsebene angeordneten freien Elektronenpaaren) erreicht werden können, wurden bereits an anderer Stelle diskutiert. Auch sterische Effekte spielen hier eine wichtige Rolle^{2,3)}.

Die an dieses $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ -Gerüst gebundenen Chlor- und Wasserstoffatome

nehmen dann Plätze oberhalb und unterhalb dieser Ebene ein. Zur Klärung der Frage, ob dabei die Chlor- bzw. Wasserstoffatome in *trans*- oder *cis*-Stellung angeordnet sind, haben wir Dipolmessungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind jedoch bisher, wohl wegen experimenteller Schwierigkeiten, nicht verlässlich. Das gefundene Dipolmoment ist aber in allen Fällen auffallend klein und bestätigt damit die auch theoretisch wahrscheinlichste Konstitution mit *trans*-Stellung, für die unter Ausschaltung von Verschiebungspolarisationen das Moment 0 anzunehmen ist. Ein Isomerisierungsgleich-

gewicht mit Konfigurationswechsel kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, wengleich wegen der eindeutigen NMR-Singulettsignale den Isomerenpaaren und eventuell auch dem Monomeren dann nur eine sehr kurze mittlere Lebensdauer zukommen kann ($<$ Relaxationszeit).

Für den Gesamtverlauf der Darstellungsreaktion nehmen wir folgenden Mechanismus an:



Der primär gebildete Alanatkomplex läßt sich IR-spektroskopisch anhand der beiden Al—H-Banden, die das Vorliegen von „freien“ und „verbrückten“ Hydridwasserstoffen anzeigen, nachweisen.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. MAX SCHMIDT, danken wir für die großzügige Förderung der Arbeiten und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer. F. S. dankt dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Gewährung eines Stipendiums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2]_2$ mit LiAlH_4 (Molverhältnis 1:1): In einem Zweihalskolben wurden unter Stickstoff 15.28 g (40.8 mMol) Trimethylsiloxyaluminium-dichlorid unter magnetischem Rühren in 50 ccm über LiAlH_4 dest. Äther gelöst und innerhalb von 40 Min. mit einer Ätherlösung von 1.55 g (40.8 mMol) LiAlH_4 tropfenweise versetzt. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren kochte man 3 Std. unter Rückfluß, ließ unter Rühren erkalten und über Nacht absetzen. Es wurde über eine peinlichst getrocknete G3-Umkehrfritte unter Stickstoff abfiltriert, das Lösungsmittel vom farblosen Filtrat bei Normaldruck abdestilliert, restlicher Äther i. Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Sdp.₁ 60–85°. Dieser große Siedebereich ist auf Überhitzung des $(\text{AlH}_3)_x$ -Rückstandes zurückzuführen. Erneute Destillation ergab ein Produkt mit Sdp.₁ 63–65°, Schmp. 20.5°. (Zur Destillation wurde statt eines Siedesteins ein teflonüberzogener Rührmagnet verwendet, da der poröse Siedestein eine Zersetzung des Hydrids katalysiert.) Ausb. 6.27 g (48% d. Th., bez. auf $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2]_2$).

Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2]_2$ mit LiAlH_4 (Molverhältnis 1:2): Analog oben wurden 19.70 g (52.6 mMol) Trimethylsiloxyaluminium-dichlorid mit einer Ätherlösung von 4.00 g (105.2 mMol) LiAlH_4 umgesetzt. Ausb. 10.17 g (67% d. Th., bez. auf eingesetztes Dichlorid).

Analysen: Die Substanz wurde zur Halogen- und Aluminiumbestimmung in absol. Cyclohexan gelöst und langsam mit Methanol (p. a.) versetzt. Es wurde mit Wasser aufgenommen, Lösungsmittel und gebildetes Siloxan unter magnetischem Rühren verkocht und Chlor

argentometrisch nach VOLHARD, *Aluminium komplexometrisch* nach SCHWARZENBACH ermittelt. — Zur Bestimmung des *aktiven Wasserstoffs* wurde die Verbindung hydrolysiert, der entstandene Wasserstoff in einer Gasburette aufgefangen und das gemessene Gasvolumen auf Normalbedingungen reduziert.

$C_6H_{20}Al_2Cl_2O_2Si_2$ (305.3) Ber. Al 17.70 Cl 23.30 akt. H 0.660
Gef. Al 17.20 Cl 24.40, 24.50 akt. H 0.697, 0.628

Das Mol.-Gewicht wurde kryoskopisch in einer geschlossenen Beckmann-Apparatur in absol. Benzol bestimmt. Ber. (dimer) 305.3 Gef. 313, 305

Spektren: Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Gerät innerhalb der üblichen Fehlergrenzen aufgezeichnet. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer (60 MHz) bei Raumtemperatur aufgenommen. Fehlergrenze für δ und $J[{}^1H-{}^{13}C]$ ± 1 Hz, für $J[{}^1H-{}^{29}Si]$ ± 0.1 Hz. Negative δ -Werte geben die Lage des Signals bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf den Standard, an.
