

M. Hilal Abdel Kader*)

Infrarotuntersuchungen an Lithiumalkoxyalanaten

Aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München

(Eingegangen am 14. April 1969)

Die IR-Spektren von Lithiumalkoxyalanaten des Typs $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OX})_n$ (X = Methyl, Äthyl und tert.-Butyl) wurden in Nujol und Äther vermessen. Banden, die einer $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ -Brücke zuzuordnen sind, wurden nur in Nujol und nur bei LiAlH_4 und Trialkoxyverbindungen beobachtet. Monoalkoxyverbindungen zeigen Wechselwirkungen der Form $\text{Al}-\text{O}\cdots\text{Al}$, während Dialkoxyverbindungen wenig Tendenz zur Ausbildung von Nebervalenzen zeigen. Außer zwischen 1500 und 1800/cm wurden auch im Bereich 600–800/cm Banden gefunden, die $\text{Al}-\text{H}$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Lithiumtetraalkoxyalanate weisen wesentlich einfachere Spektren auf als die weniger symmetrischen wasserstoffhaltigen Alkoxyalanate.

Infrared Studies on Lithium Alkoxyalanates

I.r. spectra of lithium alkoxyalanates of the type $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OX})_n$ (X = methyl, ethyl, tert-butyl) have been measured. Bands corresponding to a $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ bridge have been found only in nujol and only in the case of LiAlH_4 and trialkoxy compounds. Monoalkoxy compounds show interactions in the form $\text{Al}-\text{O}\cdots\text{Al}$, whereas dialkoxy compounds show little tendency to form secondary valences. Bands associated with $\text{Al}-\text{H}$ vibrations are found between 600 and 800/cm as well as between 1500–1800/cm. The spectra of lithium tetraalkoxyalanates are much simpler than those of the less symmetric hydrogen containing alkoxyalanates.

Das Reduktionsvermögen von Lithiumaluminiumhydrid^{1–6)} wird bei zunehmender Substitution der H-Atome durch Alkoxyreste mehr und mehr geschwächt^{7–11)}. Diese Veränderung beruht nach verschiedenen Vorstellungen auf den elektronensaugenden Eigenschaften der Alkoxyreste, durch die die Polarität der $\text{Al}-\text{H}$ -Bindung und damit die Fähigkeit zur Abgabe von Hydrid-Ionen herabgesetzt wird¹⁰⁾.

*) Gegenwärtige Adresse: National Research Centre, Kairo.

1) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **64**, 323, 330 (1952).

2) K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **589**, 91 (1954).

3) F. A. Hochstein und W. G. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3484 (1948).

4) A. Dornow, G. Winter und W. Vissering, *Chem. Ber.* **87**, 629 (1954).

5) P. H. Lewis und R. E. Rundle, *J. chem. Physics* **21**, 986 (1953).

6) N. C. Baenziger, *Acta crystallogr. [London]* **4**, 216 (1951).

7) H. Hörmann, *Angew. Chem.* **68**, 601 (1956), sowie in *W. Foerst, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, S. 145, mit Nachtrag S. 152, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

8) G. Hesse und R. Schrödel, *Liebigs Ann. Chem.* **607**, 24 (1957).

9) H. C. Brown und R. F. MacFarlin, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 252 (1956).

10) H. C. Brown und R. F. MacFarlin, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5372 (1958).

11) H. C. Brown und B. C. Subba Rao, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5377 (1958).

In der vorliegenden Arbeit wurden vergleichende IR-Untersuchungen an Reihen verschieden stark alkoxylierter Lithiumalanate durchgeführt, um Aussagen über die Al—H-Bindungen in den Verbindungen mit abgeschwächter Reduktionswirkung zu ermöglichen. Es wurden die Glieder der Reihe $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OX})_n$ mit $n = 0-4$ und X = Methyl, Äthyl oder tert.-Butyl hergestellt (Tab. 1) und IR-spektroskopisch in Nujol oder Äther untersucht.

Tab. 1. In der vorliegenden Arbeit untersuchte Lithiumalkoxyalanate

Verbindung	Verbindung	Verbindung
1 $\text{LiAlH}_3\text{OCH}_3$	5 $\text{LiAlH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	9 $\text{LiAlH}_3\text{O-t-C}_4\text{H}_9$
2 $\text{LiAlH}_2(\text{OCH}_3)_2$	6 $\text{LiAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	10 $\text{LiAlH}_2(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_2$
3 $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$	7 $\text{LiAlH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	11 $\text{LiAlH}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_3$
4 $\text{LiAl}(\text{OCH}_3)_4$	8 $\text{LiAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	12 $\text{LiAl}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_4$

Schwingungen im Bereich 1500—1850/cm

In diesem Bereich finden sich intensive Banden der Al—H-Schwingungen (Abbild. 1). Diese ändern sich stark mit dem Substitutionsgrad. Im folgenden sei eine Zuordnung versucht (Tab. 2). Dabei erwies es sich als nützlich, Lithiumalanate verschiedenen Substitutionsgrades, bei denen die Substituenten gleicher Art waren, miteinander zu vergleichen.

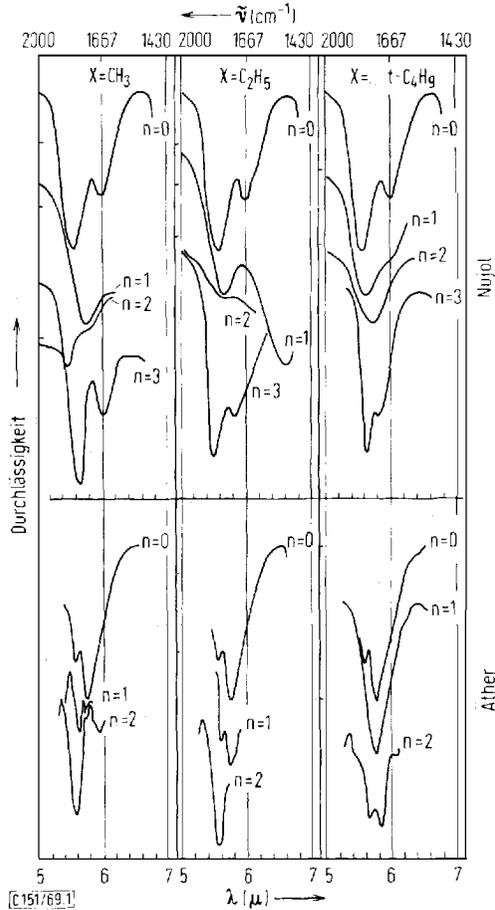
Tab. 2. Absorptionsbanden (cm^{-1}) von Lithiumalkoxyalanaten des Typs $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OX})_n$ zwischen 1500 und 1850/cm, aufgenommen in Nujol und Äther

X	Bindung	Nujol n (Alkoxyreste)			Äther n (Alkoxyreste)			
		0	1	2	3	0	1	2
CH ₃	Al—H	1779		1786		(1789)	(1789)	1789
	O···Al—H		1736	1748 *)	1764	1739	1739	
	Al—H···Al	1642			1656			
C ₂ H ₅	Al—H	1779		1780 *)	1820	(1789)	(1789)	1789
	O···Al—H		1767			1739	1739	
	Al—H···Al	1642			1718			
t-C ₄ H ₉	Al—H	1779	1779	1745 *)	1764	(1789)		1789
	O···Al—H					1739	1739	1739
	Al—H···Al	1642		1736	1732			

*) Schulter.

Will man die Banden der Al—H-Schwingungen zuordnen, so muß man verschiedene Wechselwirkungen berücksichtigen. Bei zunehmender Substitution der Alanate durch Alkoxygruppen wird sich ein induktiver Effekt bemerkbar machen, der die Al—H-Absorption etwas nach kürzeren Wellen verschiebt.

Dieser nicht sehr groß zu erwartende Einfluß wird jedoch durch Wechselwirkungen zwischen benachbarten Alanatmolekülen überlagert. Wechselwirkungen sind möglich durch Ausbildung von Al—H···Al-Brücken und Al—O···Al-Brücken. Im System $\text{H}_I\text{—Al—H}_{Ia}\cdots\text{Al—H}_{II}$ sollte die Al—H_I-Schwingung eine geringe Verschiebung nach kürzeren und die Al—H_{II}-Schwingung eine ähnlich starke nach längeren Wellen erleiden. Das Brückenatom H_{Ia} wird dagegen Anlaß zum Auftreten einer neuen Bande bei deutlich größeren Wellenlängen geben. Im System $\text{H}_I\text{—Al—O}\cdots\text{Al—H}_{II}$ wird die Al—H-Schwingung geringfügig nach kürzeren, die Al—H_{II}-Schwingung



Abbild. 1. IR-Banden von Lithiumalanaten vom Typ $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{OX})_n$ im Bereich von 1430–2000/cm, aufgenommen in Nujol und Äther bei 20°. $X = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ oder tert.- C_4H_9

dagegen etwas stärker nach längeren Wellen verschoben sein. Die durch Brückenbindung mit Sauerstoff beeinflusste $\text{Al}-\text{H}_{\text{II}}$ -Schwingung läßt sich isoliert studieren, wenn man die Alanate in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, z. B. Äthyläther, untersucht.

Das IR-Spektrum von Lithiumalanat (Nujol) zeigt im untersuchten Bereich zwei Banden bei 1642 und 1779/cm. Letztere wird der freien $\text{Al}-\text{H}$ -Schwingung, erstere einer $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ -Brücke zugeschrieben. In Äther, wo eine $\text{O}\cdots\text{Al}$ -Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel auftritt, findet man Banden bei 1789 und 1739/cm, die der freien und der durch Wechselwirkung mit dem Äthersauerstoff verschobenen $\text{Al}-\text{H}$ -Schwingung zuzuordnen sind. Banden, die $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ -Brücken entsprechen, sind bei Äther als Lösungsmittel nicht mehr nachweisbar.

Nach Einführung einer Methoxylgruppe (1) findet man in Nujol und in Äther nur eine Absorptionsbande bei 1736 bzw. 1739/cm, im gleichen Bereich, in dem auch

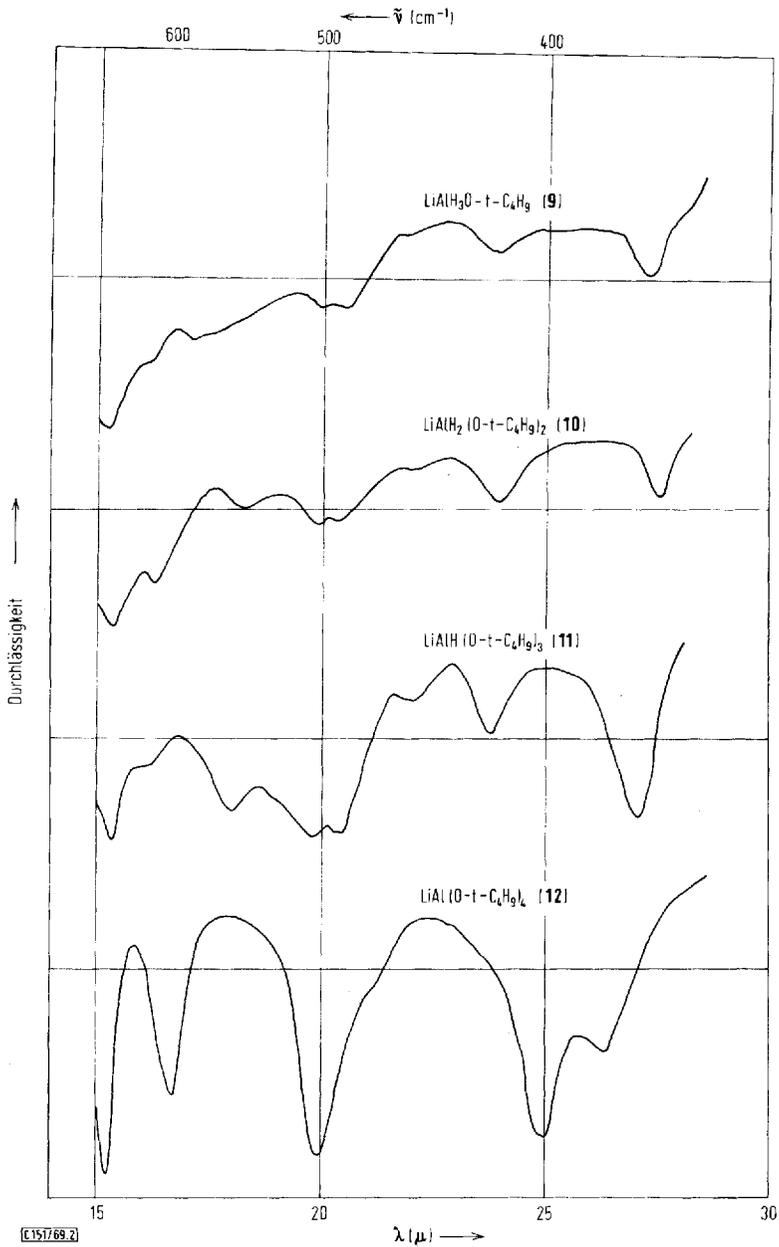
Lithiumalanat in Äther seine Hauptbande der sauerstoffbeeinflussten Al—H-Schwingung aufweist. Nach Einführung von weiteren Methoxygruppen (2, 3) bleibt diese Bande in Nujol erhalten. Daneben tritt aber beim Dimethoxyderivat (2), das eine höher symmetrische Struktur besitzt, stark die freie Al—H-Schwingung auf. Diese wird in Äther sogar allein beobachtet. Im Trimethoxyderivat (3) dagegen findet man in Nujol neben einer Schwingung des Systems $O \cdots Al-H$ eine zweite längerwellige Bande, die auf eine Al—H \cdots Al-Wechselwirkung schließen läßt. In Äther konnte 3 ähnlich wie alle Trialkoxyalkane wegen zu geringer Löslichkeit nicht vermessen werden.

Substitution durch die stärker raumerfüllenden Äthoxygruppen hat geringere Verschiebungen der Absorptionsbanden im untersuchten Bereich zur Folge, was auf schwächere Wechselwirkungen infolge sterischer Hinderung schließen läßt. Nach Einführung von einem (5) oder von zwei (6) Äthoxyresten erscheinen in Nujol die Maxima im Bereich von 1780/cm unverändert in ihrer Lage, aber mit abnehmender Intensität. Im längerwelligen Bereich tritt hier zusätzlich noch eine intensive Absorption auf, für die eine Erklärung noch aussteht. Im Trisubstitutionsprodukt (7) ist das Maximum der freien Al—H-Schwingung wieder sehr deutlich ausgeprägt. Daneben findet man eine schwächere Bande bei 1718/cm, die auf eine ähnliche, aber etwas schwächere intermolekulare Wechselwirkung der Form Al—H \cdots Al wie beim Trimethoxyderivat (3) schließen läßt. In Äther findet man beim Monosubstitutionsprodukt (5) die gleichen Banden wie bei $LiAlH_4$, während beim Disubstitutionsprodukt (6) die freie Al—H-Schwingung auf Kosten der $O \cdots Al-H$ -Schwingung stärker hervortritt. Auch hier lassen sich wieder keine Al—H \cdots Al-Schwingungen nachweisen.

Bei Substitution mit der noch stärker raumerfüllenden tert.-Butyloxygruppe ist eine $O \cdots Al-H$ -Wechselwirkung benachbarter Alkoxyalanate nicht mehr möglich. Das Monosubstitutionsprodukt (9) zeigt in Nujol die Al—H-Absorption an der gleichen Stelle wie $LiAlH_4$. Im Disubstitutionsprodukt (10) tritt dieselbe Bande als Schulter auf und daneben eine breite längerwellige Absorption, die anders als bei den übrigen disubstituierten Alkoxyalanaten auf eine Al—H \cdots Al-Wechselwirkung von Nachbarmolekülen schließen läßt. Im Trisubstitutionsprodukt (11) ist die freie Al—H-Schwingung wieder als scharfe Bande im gleichen Bereich wie im Disubstitutionsprodukt (10) vorhanden. Daneben findet man wieder eine Al—H \cdots Al-Bande, ähnlich wie in den anderen dreifach alkoxylierten Alanaten. In ätherischer Lösung geben sowohl Mono- (9) wie Disubstitutionsprodukt (10) Anlaß zu $O \cdots Al-H$ -Schwingungen. Im Disubstitutionsprodukt (10) findet man aber daneben wieder eine freie Al—H-Schwingung, die aber nicht mehr wie bei den anderen Disubstitutionsprodukten allein auftritt.

Schwingungen im Bereich von 360–700/cm

In diesem Bereich liegen die intensiven Banden der Al—O—X-Valenzschwingungen (X = Alkyl oder Al), die bisher noch wenig untersucht sind. In der Reihe der tert.-Butyloxyverbindungen verschiedenen Substitutionsgrades (9–12) in Nujol ändern sich die Spektren beim Übergang von der Mono-tert.-butyloxyverbindung zur Tri-tert.-butyloxyverbindung nur wenig (Abbild. 2). Wird jedoch ein vierter tert.-



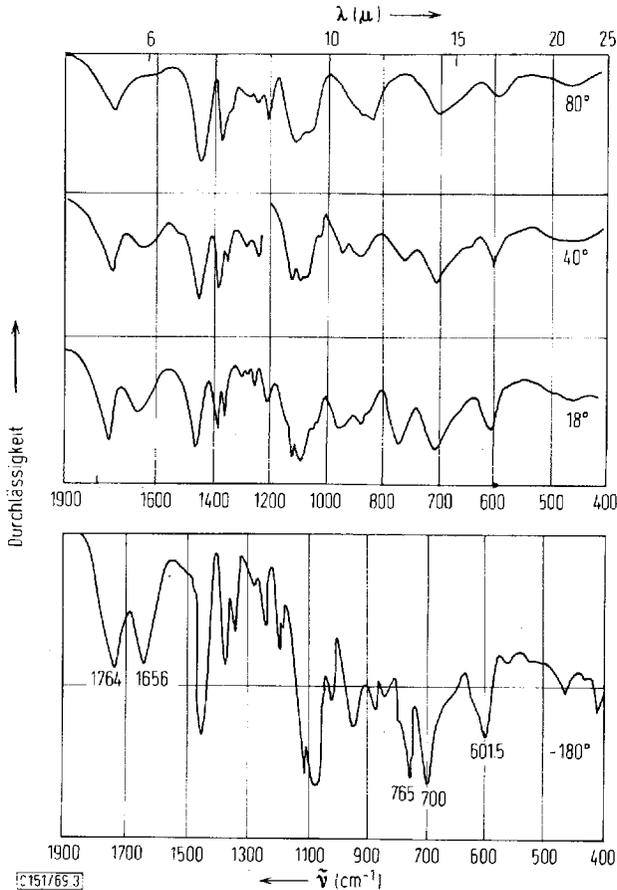
Abbild. 2. IR-Spektren von Lithiummono-, -di-, -tri- und -tetra-tert.-butyloxyalanat, aufgenommen in Nujol bei 20°

Butyloxyrest (12) eingeführt, was einerseits einen erheblichen Symmetriegewinn, andererseits aber auch gewisse Spannungen wegen der räumlichen Behinderung der sperrigen Substituenten zur Folge hat, dann tritt ein wesentlich einfacheres Spektrum

auf. Analoge Zusammenhänge beobachtet man in den Reihen der Lithiummethoxy- und -äthoxyalanate. Auch hier weisen die Tetraalkoxyalanate sehr einfache Spektren auf.

Temperaturabhängigkeit des IR-Spektrums von $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$

Die Wechselwirkungen zwischen Nachbarmolekülen machen sich in einer Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren bemerkbar, welche im Falle von $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$ (3) gelöst in Nujol im Bereich von -180 bis $+80^\circ$ näher untersucht wurde. Die Änderungen betreffen die oben besprochenen Al-H-Schwingungen (1500 – $1800/\text{cm}$) und einen weiteren Bereich zwischen 600 und $800/\text{cm}$. Wie man aus Abbild. 3 ersehen kann, nimmt mit steigender Temperatur die Intensität der Bande bei $1656/\text{cm}$, die durch eine intermolekulare Wechselwirkung über Al-H...Al-Brücken gedeutet wird, immer mehr ab. Bei $+80^\circ$ ist sie nur mehr schwach erkennbar. Die Al-H-Bande bei $1764/\text{cm}$ erleidet bei höherer Temperatur ebenfalls eine Minderung ihrer Intensität,



Abbild. 3. IR-Spektrum von $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$, aufgenommen in Nujol bei verschiedenen Temperaturen

verbunden mit einer gewissen Verbreiterung, und eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen. Die ursprüngliche Rotverschiebung dieser Bande gegenüber LiAlH_4 wird also bei höherer Temperatur immer stärker rückgängig gemacht.

Außer im kurzwelligen Bereich findet man auch eine Temperaturabhängigkeit der Absorptionen bei 601,5, 700 und 765/cm. Besonders die Bande bei 765/cm, die bei -180° sehr scharf auftritt, ist bei $+60^\circ$ kaum mehr nachweisbar und bei $+80^\circ$ ganz verschwunden. Ihre Intensität ändert sich etwa in gleichem Maße wie die der $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ -Bande bei 1656/cm. Sie dürfte somit auf einer Wechselwirkung derselben Art beruhen.

Diskussion

Die Untersuchungen der $\text{Al}-\text{H}$ -Schwingungen im Bereich von 700–1850/cm lassen bei alkoxylierten Lithiumalanaten deutliche Zusammenhänge mit dem Substitutionsgrad und der Art der Alkoxyreste erkennen.

In Nujol, wo Wechselwirkungen mit Heteroatomen des Lösungsmittels ausgeschlossen sind, findet man Banden, die auf Wechselwirkungen vom Typ $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ hinweisen, nur beim unsubstituierten Lithiumalanat und bei den Trialkoxyverbindungen. Für letztere mag die starke Polarisierung der einzigen $\text{Al}-\text{H}$ -Bindung durch die drei Alkoxyreste und eine sterische Hinderung einer $\text{O}\cdots\text{Al}$ -Brücke verantwortlich sein. Bei größerer Raumerfüllung der Substituenten wird die Stärke dieser $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ -Bindung, wahrscheinlich infolge Einebnung der $\text{Al}(\text{OR})_3$ -Struktur und der damit verbundenen geringeren Fähigkeit des Al -Zentralatoms zur Ausbildung von Valenzkräften senkrecht zu dieser Ebene, verringert sein, was sich in einer geringeren Verschiebung der Bande nach längeren Wellen äußert. Neben den assoziierten Banden findet man Schwingungen freier $\text{Al}-\text{H}$ -Gruppen, die nur beim Trimethoxyderivat (3) durch $\text{O}\cdots\text{Al}$ -Assoziationen beeinflusst zu sein scheinen.

Bei den Monosubstitutionsprodukten (1, 5) beobachtet man dagegen starke $\text{O}\cdots\text{Al}$ -Wechselwirkungen. Offenbar ist hier die Fähigkeit des Alkoxyisauerstoffs zur Komplexbildung mit dem Al -Zentralatom eines Nachbarmoleküls besonders stark. Lediglich im Mono-tert.-butyloxyalanat (9) kann sich eine solche Assoziation aus sterischen Gründen nicht ausbilden. Interessant ist das Verhalten der Disubstitutionsprodukte. Vor allem das Dimethoxyderivat (2) zeigt eine starke Bande, die mit einer $\text{Al}-\text{H}$ -Schwingung, unbeeinflusst durch $\text{Al}\cdots\text{O}$ -Assoziationen, erklärt werden kann. Daneben findet man auch noch eine schwächere $\text{O}\cdots\text{Al}-\text{H}$ -Bande. Im Diäthoxyderivat (6) ist letztere nicht mehr sicher festzustellen. Offensichtlich liegt in den Disubstitutionsprodukten wenig Tendenz zur Bildung von Nebenvalenzen vom Typ $\text{Al}\cdots\text{O}$ oder $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ vor. Dies kann mit der vergleichsweise hohen Symmetrie der Moleküle zusammenhängen. Lediglich das Di-tert.-butyloxyderivat (10), bei dem diese Symmetrie infolge der großen Raumerfüllung der Substituenten nicht mehr ganz verwirklicht werden kann, weist $\text{Al}-\text{H}\cdots\text{Al}$ -Wechselwirkungen auf.

Besonders eindrucksvoll äußert sich die geringe Neigung der Dialkoxyalanate zur Komplexbildung in den Spektren der in Äther gelösten Substanzen. Obwohl hier eine $\text{Al}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen des Lösungsmittels besonders begünstigt sein sollte, findet man kurzwellige Absorptionsbanden, die auf keine

Assoziation von Lösungsmittelmolekülen mit den Alanaten schließen lassen. Die Mono- und Trisubstitutionsderivate zeigen dagegen nahezu ausschließlich Absorptionsbanden vom Typ $O \cdots Al-H$. Lediglich das Tri-tert.-butyloxyderivat (**11**), in dem infolge sterischer Hinderung die genannte Wechselwirkung weniger leicht erfolgt, zeigt freie $Al-H$ -Schwingungen.

Banden, die auf Wechselwirkungen vom Typ $Al-H \cdots Al$ schließen lassen, wurden in Äther-Lösung nicht gefunden. Offensichtlich tritt die $Al \cdots O$ -Bindung in Konkurrenz zur $Al-H \cdots Al$ -Bindung und verdrängt letztere.

Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums von Lithiumtrimethoxyalanat (**3**) im Bereich der $Al-H$ -Schwingungen bestätigt die Vorstellungen über das Vorliegen von $Al-H \cdots Al$ -Assoziationen in Trialkoxyalanaten. Sie geben weiterhin Hinweise, daß auch im längerwelligen Bereich Banden vorkommen, die durch Assoziationsvorgänge erklärt werden können.

Herrn Prof. Dr. W. Graßmann und Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Hörmann sei für Interesse und für ihre Hilfe bei der Durchführung der Arbeit gedankt. Der *Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften* bin ich für das gewährte Stipendium dankbar.

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Alkoxyalanate vom Typ $LiAlH_{4-n}(OX)_n$ wurden durch Umsetzung von $LiAlH_4$ mit den entsprechenden stöchiometrischen Mengen an *Methanol*, *Äthanol* oder *tert.-Butylalkohol* nach Brown und Mitarbb.¹⁰⁻¹² hergestellt (Tabb. 3 und 4). Als Lösungsmittel dienten für die Darstellung der Methoxyverbindungen wasserfreies Tetrahydrofuran und für die Äthoxy- und tert.-Butyloxyverbindungen wasserfreier Äther. Beim Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb das gesuchte Lithiumalkoxyalanat als fester Rückstand. *Lithium-tri-tert.-butyloxyalanat* (**11**) fiel als ätherunlösliches Produkt während der Herstellung aus. Bezüglich Lithiumtriäthoxyalanat siehe l. c.¹²).

Sämtliche Reaktionen wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die verwendete Apparatur wurde zuerst unter N_2 ausgeheizt und abgekühlt. Alle Substanzen wurden bei -10° aufbewahrt, um Zersetzung zu vermeiden.

Methanol, Äthanol und tert.-Butylalkohol wurden durch mehrmaliges Rückflußkochen über Magnesiumspänen absolutiert und über CaH_2 destilliert.

Diäthyläther wurde nach Trocknen über Na-Draht mit $LiAlH_4$ unter Rückfluß gekocht und unmittelbar vor Gebrauch abdestilliert.

Hexan wurde über Na-Draht getrocknet.

Benzol wurde über Kalium unter Rückfluß gekocht und vor Gebrauch abdestilliert.

Die *wasserstoffhaltigen Lithiumalkoxyalanate* wurden durch Bestimmung ihres Hydrid- und Aluminiumgehaltes charakterisiert (Tab. 3). Sie wurden nach Entfernung des flüchtigen Lösungsmittels i. Vak. mit Diglyme versetzt und mit *Wasser* hydrolysiert. Das gebildete H_2 wurde in einer Gasbürette aufgefangen. Das während der Reaktion ausgeschiedene *Aluminiumhydroxid* wurde in verd. *Salzsäure* gelöst, in die *8-Hydroxy-chinolin-Verbindung* übergeführt und nach Trocknen ausgewogen¹²).

Von den Tetraalkoxyalanaten wurden Lithium und Aluminium quantitativ bestimmt (Tab. 4).

¹²) H. C. Brown und C. I. Shoaf, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1079 (1964).

Tab. 3. Angaben zur Synthese sowie analytische Charakterisierung der dargestellten Lithiummono-, -di- und -trialkoxyalanate. Lösungsmittel: 250 ccm Tetrahydrofuran (THF) oder Diäthyläther

Verbindung	Lösungsmittel	Synthese LiAlH ₄ mMol	Alkohol mMol	H ₂ ent- wickelt mMol	Ausb. g (%)	Analyse H/Al
1	THF	144.8	145	147	9.50 (80.1)	2.98
2	THF	145	290	299	14.15 (99.5)	2.02
3	THF	145	435	436	18.30 (98.6)	1.03
5	Äther	125	125	128	10.13 (98.8)	2.92
6	Äther	125	250	255	14.30 (90.7)	2.08
7	Äther	125	375	374	15.20 (71.5)	1.10
9	Äther	142	142	144	15.65 (98.9)	2.98
10	Äther	143	285	284	25.50 (98.0)	1.88
11	Äther	142.5	427	430	35.60 (98.4)	1.02

Tab. 4. Angaben zur Synthese sowie Analysenwerte der untersuchten Lithiumtetraalkoxyalanate. Lösungsmittel: 250 ccm Diäthyläther oder Diglyme

Verbindung	Lösungsmittel	Synthese		Alkohol mMol	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
		Art	Hydrid mMol			Al	Li
4	Äther	LiAlH ₄	145	580	LiAl(OCH ₃) ₄ (157.9)	Ber. 17.00 Gef. 17.08	4.43 4.40
8	Äther	LiAlH ₄	125	500	LiAl(OC ₂ H ₅) ₄ (213.9)	Ber. 12.61 Gef. 12.45	3.27 3.21
12	Diglyme	11	140	143	LiAl(O-t-C ₄ H ₉) ₄ (325.9)	Ber. 8.28 Gef. 8.24	2.14 2.09

Für die Durchführung der *Infrarotanalysen* dienten die Geräte Beckman IR 12 (NaCl-Bereich) und Perkin-Elmer, Modell 21 (CsBr-Bereich). Von den in Nujol gelösten Substanzen wurden Spektren im Bereich von 3–15 μ und 15–28 μ aufgenommen, von den in Äther gelösten nur im Bereich 3–15 μ .

[151/69]