

Synthese und Kristallstruktur von $\text{Li}_2[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ – ein Addukt des Dilithiomethans CH_2Li_2 ?

Werner Uhl^{*a}, Marcus Layh^a und Werner Massa^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart^a,
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Eingegangen am 5. Januar 1991

Key Words: Dilithium bis(aluminate), methylene-bridged / Hexacoordinated carbon atom / Dilithiomethane derivative

Synthesis and Crystal Structure of $\text{Li}_2[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ – a Dilithiomethane Derivative?

Reaction of (trimethylsilyl)methylaluminum with the methylene-bridged aluminum tetrachloride $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ yields dilithium methylenebis[tris(trimethylsilylmethyl)aluminate] (**2**) as the only isolable product. All attempts for preparing the tetraalkyl analogue have been unsuccessful. The crystal structure of **2** exhibits a hexacoordinated central carbon atom with

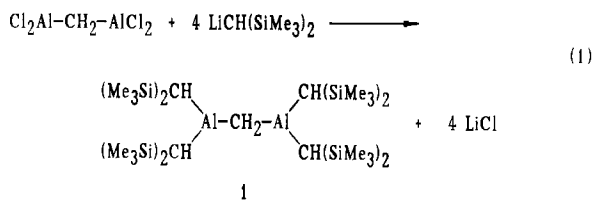
short Li–C distances. Both lithium atoms and the methylene hydrogens of the $\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}$ unit are almost coplanar. The discussion of the structure and properties leads to the attractive description of **2** as an adduct of tris(trimethylsilylmethyl)aluminum to dilithiomethane CH_2Li_2 .

Verbindungen mit einer CH_2 -Gruppe zwischen zwei Aluminiumatomen wurden bisher nur selten beschrieben. Ausgehend von dem aus Aluminium und Dichlormethan leicht zugänglichen Tetrachlorderivat $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ ¹⁾ erhielt man durch Umsetzung mit Ethyllithium ein methylenverbrücktes Bis(diethylaluminium)²⁾, das sich in Reinsubstanz aber nicht isolieren ließ und beim Versuch einer Destillation unter Bildung von Triethylaluminium dismutierte. In Lösung liegen aufgrund von Untersuchungen anderer Autoren für die Tetraethylverbindung komplizierte Mischungen der Trialkylaluminium-Verbindung mit wenig untersuchten oligomeren oder polymeren CH_2 -verbrückten Spezies vor³⁾.

Ergebnisse und Diskussion

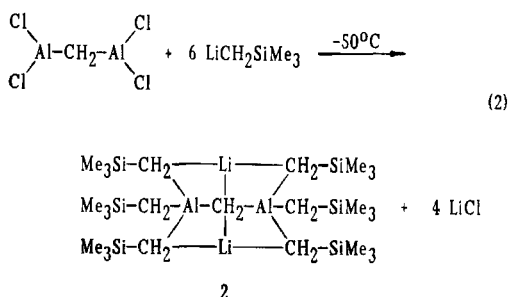
Die Umsetzung der in *n*-Pentan suspendierten Ausgangsverbindung $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ ¹⁾ mit vier Äquivalenten (Trimethylsilyl)methylaluminum bei -50°C führt zu einem farblosen, pyrophoren Feststoff. Sein ¹H-NMR-Spektrum in C_6D_6 zeigt drei Signale mit einem Integrationsverhältnis von 54:12:2 [$\text{SiMe}_3:\text{CH}_2(\text{Si}):\text{AlCH}_2\text{Al}$] sowie eine mit $\delta = -0.95$ und -1.25 sehr starke Hochfeldverschiebung der CH_2 -Signale, wie sie für Tetraalkylaluminat charakteristisch ist^{5,6)}. Im später noch zu diskutierenden (Trimethylsilyl)methylaluminum **3** (Gl. 3) beobachtet man den erwarteten Wert $\delta = -0.41$ und für die Methylenbrücke in **1** $\delta = -0.50$ ⁴⁾. Aus dem Massenspektrum ergibt sich das Vorliegen eines Adduktes (**2**, Gl. 2) von zwei Molekülen (Trimethylsilyl)methylaluminum an das eigentlich erwartete methylenverbrückte Bis(dialkylaluminium) analog zu **1**; die Konstitution wird durch die Kristallstrukturbestimmung (s. u.) bestätigt. Nach kryoskopischer Molmassenbestimmung liegt **2** in benzolischer Lösung monomer und undissoziiert vor; im IR-Spektrum zeigen sich im Bereich der Al–C- und Li–C-Valenzschwingungen bei 570 und 400 cm^{-1} wegen der Ausbildung von Brückenbindungen sehr breite Banden.

Die unerwartete Bildung des Bis(aluminats) führen wir auf die Unlöslichkeit des Tetrachlorderivats im eingesetzten Lösungsmittel zurück. Das Lithiumorganyl fängt offensichtlich intermediär entstandene, lösliche Aluminiumverbindungen ab und stabilisiert dadurch das Fragment der Methylenbrücke zwischen beiden Aluminiumatomen, das ohne Komplexierung, wie noch zu beschreibende Versuche zeigen, vermutlich unbeständig ist.



Kürzlich gelang in unserer Arbeitsgruppe die Synthese und kristallstrukturanalytische Charakterisierung des analogen Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]-Derivats **1** (Gl. 1), das aufgrund der hohen sterischen Abschirmung durch die voluminösen Substituenten auch in Lösung bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar ist⁴⁾. Versuche, auf entsprechendem Weg die *tert*-Butyl-, Mesityl- oder Trimethylsilylgruppe einzuführen, blieben ohne Erfolg⁴⁾. Wir berichten im folgenden über zu Gleichung (1) analoge Umsetzungen mit (Trimethylsilyl)methylaluminum.

Aufgrund der für **2** gefundenen Zusammensetzung führten wir im folgenden Umsetzungen mit dem daraus abgeleiteten stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsverbindungen von 1:6 durch (Gl. 2). Die Ausbeute, bezogen auf die Chloraluminium-Verbindung, bleibt dabei jedoch mit ungefähr 50% nahezu unverändert, während die Ausbeute bezogen auf $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ von 77 auf nahezu 50% absinkt. Die Gründe dafür sind unbekannt, möglicherweise bewirkt ein großer Überschuß des Lithiumalkyls unkontrollierte Folgereaktionen, oder das nur durch Elementaranalyse und Deuteriolyseexperimente charakterisierte Tetrachlordialuminium weist, wie bereits in der Literatur beschrieben¹⁾, höhermolekulare Bestandteile auf, die zu unlöslichen Produkten führen.



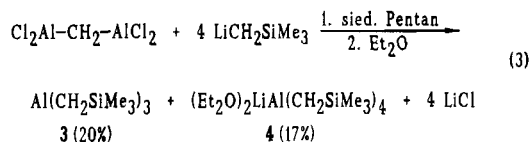
Aus dem LiCl -Niederschlag der 1:6-Reaktion läßt sich durch Behandeln mit Diethylether $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (**4**) (s. u.) mit einer Ausbeute von im Mittel 8% isolieren.

2 verfügt über eine hohe thermische Beständigkeit und zersetzt sich im Festkörper erst ab 199°C ; in siedendem *n*-Pentan oder *n*-Hexan tritt im Lauf von 30 Stunden keine Veränderung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf. Beim Abkühlen auf -20°C beobachtet man in $[\text{D}_8]$ Toluol eine Aufspaltung des Singulets für die Trimethylsilylprotonen in zwei Signale bei $\delta = 0.20$ und 0.26 mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1, entsprechend einer terminalen und zweier verbrückenden Alkylgruppen. Das weitere Abkühlen führt zu sehr komplizierten Spektren, die vermutlich zum Teil auf die in der Kristallstruktur ermittelte Wechselwirkung der Lithiumatome zu $\text{C}-\text{H}-\sigma$ -Bindungen der Trimethylsilylreste zurückzuführen sind. Gegenüber Elektrophilen wie Chlortrimethylsilan oder Benzylchlorid ist **2** in siedendem Pentan völlig inert.

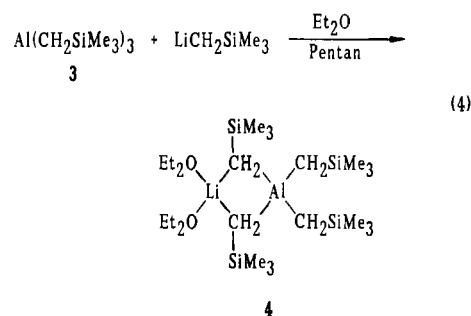
Ein zu **2** analoges ethylsubstituiertes Bis(aluminat) wird in der Literatur ohne nähere Angaben zur Charakterisierung²⁾ erwähnt.

Mit dem Ziel, dennoch zu $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ zu gelangen, führten wir in siedendem Pentan Umsetzungen des Ausgangshalogenids mit (Trimethylsilyl)methylolithium im Molverhältnis 1:4 durch. Dabei erhielten wir eine hochviskose Flüssigkeit, aus der sich das bereits bekannte, im Vakuum flüchtige Tris[(trimethylsilyl)methyl]aluminium (**3**)⁷⁾ mit 20% Ausbeute abdestillieren läßt (Gl. 3). Der Destillationsrückstand zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl von Linien; Produkte ließen sich

daraus nicht isolieren. Den bei der Reaktion erhaltenen Niederschlag behandelten wir zunächst erfolglos mit Toluol und anschließend mit Diethylether; dabei geht das bereits oben erwähnte Ether-Addukt **4** in Lösung (Gl. 3), das nach Umkristallisieren aus Pentan mit 17% Ausbeute, bezogen auf das Lithiumalkyl, anfällt.



Die Konstitution von **4** wurde aufgrund der Ergebnisse aus NMR-Spektren, des IR-Spektrums und einer Elementaranalyse sowie der gezielten Synthese durch Umsetzung von Tris[(trimethylsilyl)methyl]aluminium (**3**) mit (Trimethylsilyl)methylolithium (Gl. 4) ermittelt. Die kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse liegt mit 410 g/mol im Vergleich zum berechneten Wert von 531 g/mol viel zu niedrig, vermutlich läßt sich dies auf ein teilweises Freisetzen von Diethylether zurückführen. In Übereinstimmung damit steht auch ein NMR-spektroskopisch ermittelter schwankender Ethergehalt in **4** zwischen 1.5 und 2 Molekülen je Formeleinheit. Da das Lithiumatom in **4** durch die beiden Sauerstoffatome nur unzureichend koordiniert wird, nehmen wir, wie in Gleichung (4) gezeigt, in Anlehnung an ähnliche Verbindungen^{6,8)} die Ausbildung von $\text{Li}-\text{C}-\text{Al}$ -Brücken an. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt sich bis -65°C jedoch keine Aufspaltung der Signale für verbrückende und terminale Substituenten beobachten; der daraus abzuleitende schnelle Austausch der Substituenten tritt auch in anderen Lithiumaluminaten⁸⁾ oder -gallaten⁶⁾ auf.



Kristallstruktur von **2**

2 besitzt zwei unabhängige halbe Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die jeweils mit dem zentralen Methylenkohlenstoffatom C01 (C02) auf zweizähligen kristallographischen Drehachsen liegen. Beide Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Werden Zahlenwerte im Text erwähnt, wird der Wert des zweiten Moleküls in Klammern angefügt.

Abbildung 1 zeigt die stereoskopische Darstellung eines vollständigen Moleküls von **2** mit einer CH_2 -Brücke zwischen zwei Aluminatresten. Die beiden Lithiumatome weisen eine sehr enge Nachbarschaft zu drei Kohlenstoffatomen auf: zu C01 der Methylenbrücke mit 213 (210) pm sowie zu

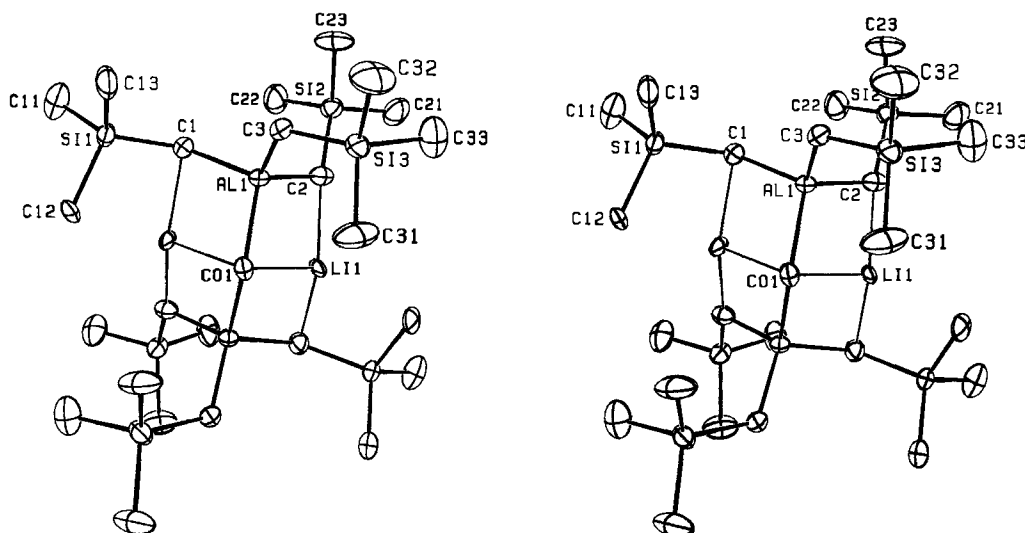


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 (stereoskopische Darstellung)

zwei α -C-Atomen der elementorganischen Substituenten mit 219 und 217 (225 und 216) pm (Tab. 1), wobei die durch die zweizählige Achse ineinander überführten Molekülhälften zusätzlich verbrückt werden. Daneben verfügt jedes Lithiumatom noch über einen engen Kontakt zu einer Methylgruppe eines Trimethylsilylrests (C12') mit Li-C 248 (241) und Li-H 221 (221) pm entsprechend einer agostischen Wechselwirkung⁹⁾.

Tab. 1. Bindungslängen für 2 [pm]. Die mit Apostroph gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieeoperationen $1 - x$, $2 - y$, z (Molekül 1) und $1 - x$, $-y$, z (Molekül 2) erzeugt

Molekül 1:		Molekül 2:	
A11-C01	206.0(5)	A12-C02	207.1(5)
A11-C1	204.9(8)	A12-C4	207.2(7)
A11-C2	205.3(8)	A12-C5	199.5(8)
A11-C3	198.5(8)	A12-C6	205.0(8)
L11-C01	213(2)	L12-C02	210(1)
L11-C2	219(1)	L12-C6	225(1)
L11-C1'	217(1)	L12-C4'	216(1)
L11-C12'	248(1)	L12-C42'	241(1)
L11...A11	265(1)	L12...A12	265(1)
L11...A11'	264(1)	L12...A12'	259(1)
L11...L11'	351(2)	L12...L12'	350(2)
L11-H21	213(6)	L12-H61	223(8)
L11-H22	189(7)	L12-H62	204(7)
L11-H01	211(6)	L12-H02	217(6)
L11-H11	190(6)	L12-H41	206(5)
L11-H121'	226	L12-H422	221
L11-H122'	221	L12-H423	232
C1-S11	188.7(8)	C4-S14	183.4(7)
C2-S12	187.4(8)	C5-S15	185.9(8)
C3-S13	185.2(8)	C6-S16	185.0(8)
	n = 1	n = 2	n = 3
Si n-Cn1	189.0(9)	187.0(8)	185.5(9)
Si n-Cn2	189.5(8)	188.7(9)	185.9(9)
Si n-Cn3	183.2(9)	188.5(8)	189.0(9)
	n = 4	n = 5	n = 6
Si n-Cn1	188.3(8)	183.8(9)	186.1(8)
Si n-Cn2	185.3(8)	189.0(8)	189.3(8)
Si n-Cn3	184.6(9)	187(1)	188.2(9)

Insbesondere die Bindung zum zentralen Atom C01 ist bemerkenswert kurz, ähnlich kurze Abstände beobachtet man sonst nur in Verbindungen mit stark carbanionischem Charakter wie in den Chelataddukten PMDETA · LiCH(SiMe₃)₂ 213(5)¹⁰⁾, PMEDA · LiC₆H₂(CMe₃)₃ 211.7(9)¹¹⁾ oder THF · LiC(SiMe₂C₆H₅)₃ 212(2) pm¹²⁾. Größere Li-C-Abstände werden in den solvatenfreien Verbindungen des Lithiums gefunden: Me₄Li₄ 225.6¹³⁾, Et₄Li₄ 220–241¹⁴⁾, (LiCH₂SiMe₃)₆ 215–229¹⁵⁾, (LiC₆H₁₁)₆ 217–231¹⁶⁾, [LiC(SiMe₃)₃]₂ 230 pm¹⁷⁾. Geminale Dilithiumverbindungen wurden unseres Wissens nach bisher nur in dem kürzlich beschriebenen Dilithiomethan¹⁸⁾ kristallstrukturanalytisch untersucht, das in einer verzerrten Antifluorit-Struktur kristallisiert. Der kürzeste Li-C-Abstand beträgt 217(2) pm¹⁸⁾.

Die Al-C01-Bindung ist mit 206.0 (207.1) pm im Vergleich zur methylenverbrückten Bis(dialkylaluminium)-Verbindung 1 (193.8 pm) sehr stark verlängert. Sie liegt im Bereich der normalerweise für Bindungen zu Brücken-C-Atomen beobachteten Werte: [LiHA(CMe₃)₃]₂ 208⁸⁾, Mg[AlMe₄]₂ 208–212¹⁹⁾, LiAlEt₄ 202.3 pm²⁰⁾. Nahezu gleichlang sind die Al-C-Bindungen zu denjenigen (Trimethylsilyl)methylgruppen, die über eine Dreizentrenbindung Aluminium und Lithium miteinander verbinden (205.1 bzw. 206.1 pm im zweiten Molekül), während zu dem terminalen Substituenten ein erwarteter Wert²¹⁾ von 198.5 (199.5) pm beobachtet wird.

Der Winkel Al-C01-Al' (Tab. 2) am zentralen Kohlenstoffatom ist mit 137.5° (135.1°) überraschend groß. Er ist gegenüber dem entsprechenden Winkel im Tetraalkylderivat 1⁴⁾, der mit 129.6° bereits ungewöhnlich hoch ausfiel, nochmals deutlich aufgeweitet.

Durch die Bindung zu zwei Lithium-, zwei Wasserstoff- und zwei Aluminiumatomen erreicht das zentrale C-Atom die Koordinationszahl sechs in stark verzerrter oktaedrischer Umgebung. Die vier leichten Atome (Li, H) liegen dabei mit einer maximalen Abweichung von 11 pm (2 pm) annähernd ideal mit C01 in einer Ebene, und die beiden Al-Atome sind so aus der idealen Oktaederposition verschoben,

Tab. 2. Ausgewählte Bindungswinkel für **2** [°] (Symmetrieoperationen entsprechend Tab. 1)

Molekül 1:		Molekül 2:	
A11-C01-A11'	137.5(6)	A12-C02-A12'	135.1(6)
L11-C01-L11'	110.7(8)	L12-C02-L12'	112.7(7)
H1-C01-H1'	101(5)	H02-C02-H02'	90(4)
H01-C01-L11	75(3)	H02-C02-L12	78(3)
C01-A11-C1	105.3(3)	C02-A12-C4	105.4(2)
C01-A11-C2	105.3(3)	C02-A12-C5	113.8(4)
C01-A11-C3	112.1(4)	C02-A12-C6	106.0(3)
C1-A11-C2	108.1(3)	C4-A12-C5	110.8(3)
C1-A11-C3	111.0(3)	C4-A12-C6	107.6(3)
C2-A11-C3	114.5(3)	C5-A12-C6	112.7(3)
A11-C1-Si1	126.2(5)	A12-C4-Si4	127.9(4)
A11-C2-Si2	117.4(4)	A12-C5-Si5	122.7(4)
A11-C3-Si3	123.6(3)	A12-C6-Si6	117.8(4)
C01-L11-C2	98.4(5)	C02-L12-C6	98.1(5)
C01-L11-C1'	98.8(5)	C02-L12-C4'	101.3(5)
C2-L11-C1'	140.5(9)	C6-L12-C4'	135.7(7)
A11-C2-Li1	77.2(4)	A12-C6-Li2	75.7(7)
A11-C1-Li1'	77.3(4)	A12-C4-Li2'	75.5(4)

daß sie sich ober- bzw. unterhalb der Dreiecksfläche (C01LiLi') befinden. Bei eingehender Betrachtung läßt sich **2** als ein Addukt zweier Moleküle Tris[(trimethylsilyl)methyl]aluminium (**3**) an Dilithiomethan CH_2Li_2 ansehen. Für diese geminale Dilithiumverbindung wurde nur eine geringe energetische Differenz zwischen einem planar oder tetraedrisch umgebenen Kohlenstoffatom berechnet²²⁾, wobei der planare Zustand durch die σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften der elektropositiven Lithiumatome begünstigt wird. Die Bindung zum ungesättigten Aluminiumatom könnte im Rahmen des Modells über ein delokalisiertes Orbital mit π -Symmetrie erfolgen. Dieser reizvolle Vergleich läßt sich auch auf die Chemie von **2** ausdehnen, denn ebenso wie CH_2Li_2 ²³⁾ verfügt **2**, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, nur über eine sehr geringe Reaktivität gegenüber Elektrophilen. Für in THF-Lösung bei tiefen Temperaturen erzeugtes Dilithiomethan sind dagegen entsprechende Reaktionen unter milden Bedingungen beschrieben²⁴⁾. Allerdings ist der Li-Li-Abstand in **1** mit 351 (350) pm sehr viel größer als für das planare CH_2Li_2 berechnet²²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon und in auf üblichem Weg getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ erhielten wir aus CH_2Cl_2 und Aluminiumgrieß entsprechend Lit.¹⁾, $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ aus käuflichem $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_3$ und Lithium²⁵⁾. Die Lithiumverbindung wurde zur Reinigung i. Vak. sublimiert.

Dilithium-methylenbis[tris(trimethylsilylmethyl)aluminat] (**2**): Eine Suspension von 0.87 g (4.16 mmol) $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ in 50 ml *n*-Pentan wird bei -50°C portionsweise mit 1.56 g (16.6 mmol) festem $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ versetzt und nach dem Erwärmen auf Raumtemp. 7 h gerührt. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung i. Vak. bei Raumtemp. fällt **2** beim Abkühlen auf -30°C in farblosen Kristallen aus. Ausb. 1.28 g (77%, bezogen auf $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$),

Zers.-P. (unter Argon) 199°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.21$ (SiMe_3), -0.95 (CH_2Si), -1.25 (sehr breit, AlCH_2Al). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.1$ (SiMe_3), 1.0 (brcit, CH_2Si), zentrales C auch unter wechselnden Meßbedingungen nicht gefunden. — MS (70 eV; 375 K): m/z (%) = 589.2 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 517.1 (27) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SiMe}_3$], 295.1 (9) [$\text{LiAl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3^+$]. — IR (Nujol, CsBr-Platten, cm^{-1}): 1345 w, sh, 1300 w, sh, 1245 vs, br δCH_3 ; 1015 w, sh, 955 vs, 940 vs, 908 m, sh δCH ; 855 vs, 830 vs, 745 vs, 725 vs $\nu\text{CH}_3(\text{Si})$; 700 s, sh, 675 s $\nu(\text{as})\text{SiC}_3$; 622 s, 605 s, sh $\nu(\text{s})\text{SiC}_3$; 585 vs, sh, 575 vs, 535 m, 480 w νAlC ; 457 w, 398 m, br νLiC ; 340 w δSiC_3 .

$\text{C}_{25}\text{H}_{68}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{Si}_6$ (605.2) Ber. Li 2.3 Al 8.9

Gef. Li 2.0 Al 8.8

Molmasse 593 (Kryoskop. in Benzol)

Kristallstrukturbestimmung von 2: Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von **2** in *n*-Pentan auf 0°C erhält man sehr stark verwachsene Kristalle; im Verlauf einer Woche unter diesen Bedingungen kristallisiert **2** aber oberhalb der Lösungsoberfläche in einer für die Kristallstrukturuntersuchung geeigneten Form. Präzessionsaufnahmen weisen auf eine tetragonale Raumgruppe mit der Laue-Symmetrie $4/m$ hin. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur gelang schließlich nur in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{4}$ mit zwei unabhängigen halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Wir beobachteten eine zwar häufig, aber nur mit geringer Reflexintensität durchbrochene Pseudoauslöschung, die auf eine *n*-Gleitspiegelebene hindeutet. Diese gilt jedoch nur für die schweren Atome Al und Si, deren Lagen auch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}4_2/n$, einer minimalen Obergruppe, zu beschreiben sind; für die Kohlenstoffatome ergaben dabei die Fourier-Synthesen jedoch nur Doppelmaxima. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit konstanten *U*-Werten in die Berechnung der Strukturparameter aufgenommen; lediglich die Methylengruppen wurden vollständig verfeinert. Angaben zur Meßtechnik und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. 3, Ortskoordinaten der Atome außer H in Tab. 4.

Tab. 3. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **2**

Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{68}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{Si}_6$
<i>a</i> = <i>b</i> =	1566.66(8), <i>c</i> = 1702.9(2) pm; tetragonal; Raumgruppe $\text{P}\bar{4}$ (No 81 ²⁶⁾); <i>V</i> = $4179.7 \cdot 10^{-30}$ m ³ ; $d_{\text{calc.}}$ = 0.96 g/cm ³ ; <i>Z</i> = 4
Zersetzungspunkt	199°C ; Meßtemperatur -80°C ; Kristallgröße 0.5 x 0.3 x 0.3 mm
Vierkreisdiffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius; ω -Scan; Scan-Breite $(1.10 + 0.14\text{tg}\theta)^\circ$ (+ 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung); Meßbereich $2 \leq \theta \leq 55^\circ$; $-16 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 4$; obere Grenze der variablen Meßzeit 30 s/Reflex; $\mu(\text{Cu-K}\alpha)$, Graphitmonochromator) = 23.9 cm ⁻¹ ; empirische Absorptionskorrektur
symmetrieunabhängige Reflexe	3606; Meßwerte > $3\sigma(\text{F})$ 2856
Programme	SHELXS, SHELX76 ²⁷⁾ ; full matrix Verfeinerung; Zahl der verfeinerten Parameter 373
<i>R</i> = $\sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.052; $R_w = \sum F_o - F_c / \sum w F_o $ = 0.052; max. Restelextronendichte $0.65 \cdot 10^{-30}$ e/m ³

Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ im Molverhältnis 1:6: 0.93 g (4.4 mmol) $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ werden in 50 ml *n*-Pentan suspendiert und bei -50°C portionsweise mit 2.53 g (27 mmol) festem $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man 7 h, filtriert und erhält durch Abkühlen des Filtrats

Tab. 4. Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Schwingungsparameter (10^{-22} m^2) für **2**. Die $U(\text{eq})$ -Werte sind berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors³⁴⁾

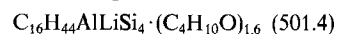
Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Molekül 1:				
C01	0.5000	1.0000	0.0372(7)	3.4(6)
Al1	0.5940(1)	0.9213(1)	0.0810(1)	2.7(1)
Li1	0.5714(7)	1.0861(7)	0.108(1)	4.7(8)
C1	0.5305(5)	0.8267(5)	0.1400(5)	3.5(5)
Si1	0.4645(1)	0.7389(1)	0.0943(1)	3.1(1)
C11	0.4255(5)	0.6608(5)	0.1708(5)	6.3(6)
C12	0.3656(4)	0.7851(4)	0.0462(6)	5.9(6)
C13	0.5255(4)	0.6830(4)	0.0183(6)	5.2(5)
C2	0.6585(4)	0.9939(4)	0.1621(5)	3.5(4)
Si2	0.7318(1)	0.9367(1)	0.2313(1)	3.5(1)
C21	0.8076(5)	1.0140(5)	0.2777(5)	6.3(6)
C22	0.6700(5)	0.8829(5)	0.3125(6)	6.6(6)
C23	0.7955(5)	0.8531(5)	0.1774(6)	6.5(6)
C3	0.6667(4)	0.8732(4)	-0.0034(5)	3.3(4)
Si3	0.7325(1)	0.9391(1)	-0.0705(1)	3.6(1)
C31	0.6642(5)	1.0113(5)	-0.1298(5)	6.7(6)
C32	0.7959(5)	0.8710(6)	-0.1382(6)	7.3(6)
C33	0.8141(5)	1.0051(5)	-0.0157(6)	6.8(6)
Molekül 2:				
C02	0.5000	0.0000	0.6435(7)	3.0(6)
Al2	0.5791(1)	0.0931(1)	0.5971(1)	2.6(1)
Li2	0.4134(8)	0.0705(7)	0.5751(8)	4.2(8)
C4	0.6761(4)	0.0274(4)	0.5407(4)	3.0(4)
Si4	0.7600(1)	-0.0384(1)	0.5852(1)	3.0(1)
C41	0.8221(4)	0.0253(4)	0.6595(5)	4.2(5)
C42	0.7114(5)	-0.1307(5)	0.6365(5)	5.3(5)
C43	0.8348(4)	-0.0834(5)	0.5123(6)	5.6(5)
C5	0.6265(4)	0.1731(5)	0.6772(5)	3.8(5)
Si5	0.5584(1)	0.2473(1)	0.7350(1)	3.4(1)
C51	0.4976(5)	0.3203(5)	0.6716(6)	6.3(6)
C52	0.4801(5)	0.1849(5)	0.7969(5)	5.4(5)
C53	0.6237(5)	0.3129(6)	0.8041(6)	7.8(7)
C6	0.5086(4)	0.1543(5)	0.5127(5)	3.6(5)
Si6	0.5661(1)	0.2231(1)	0.4421(1)	3.8(1)
C61	0.6600(5)	0.2778(5)	0.4864(6)	5.9(6)
C62	0.4936(5)	0.3081(5)	0.3997(6)	6.6(6)
C63	0.6041(5)	0.1565(6)	0.3570(5)	6.8(6)

auf -30°C direkt farblose Kristalle von **2**. Die in Pentan unlöslichen Reaktionsprodukte werden mit Diethylether behandelt. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert; man erhält farblose Kristalle von **4**. Ausb. 1.29 g **2** (49%) und 0.29 g **4** (8%).

Umsetzung im Molverhältnis 1:4 in siedendem *n*-Pentan: 1.27 g (6.06 mmol) $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$, suspendiert in 50 ml *n*-Pentan, werden bei -50°C mit 2.3 g (24 mmol) festem $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ versetzt. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. verbleibt ein hochviskoser Rückstand, aus dem sich bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr **3** abdestillieren läßt. Die in *n*-Pentan unlöslichen Reaktionsprodukte werden mit 50 ml Diethylether behandelt. Der nach Filtrieren und Abdestillieren des Ethers verbleibende Rückstand wird zur Reindarstellung von **4** aus *n*-Pentan umkristallisiert. **3**⁷⁾: Ausb. 0.47 g (20%), pyrophore Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.12$ (SiMe_3), -0.41 (CH_2). — **4**: Ausb. 0.53 g (17%) (s. unten).

Darstellung von **4:** 0.30 g (1.04 mmol) $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ (**3**), gelöst in 20 ml *n*-Pentan, werden bei 0°C mit einer Lösung von 0.10 g (1.04 mmol) $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in 15 ml *n*-Pentan versetzt. Das etherfreie Produkt fällt sofort als voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Nach 1 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestil-

liert, der Rückstand in 5 ml Pentan suspendiert und so lange Diethylether zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Beim Abkühlen auf -30°C erhält man farblose Kristalle von **4**. Ausb. 0.35 g (63%), Zers.-P. (unter Argon) $85-87^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.01$ (OCH_2), 0.82 (CH_3), 0.32 (SiMe_3), -0.93 (CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 66.0$ (OCH_2), 14.4 (OCCH_3), 3.7 (SiMe_3), -2.7 (CH_2). — IR (Nujolverreibung, CsBr-Platten, cm^{-1}): 1348 w, sh, 1295 w, br, 1255 s, sh, 1242 vs νCCH_3 ; 1182 w, 1155 w, br., 1090 m, sh, 1060 s, 1020 m νCC und νCO ; 938 vs, sh, 930 vs, 850 vs, 825 vs, 750 vs, 740 s, sh, 718 s $\nu\text{CCH}_3(\text{Si})$; 675 s $\nu(\text{as})\text{SiC}_3$; 620 m $\nu(\text{s})\text{SiC}_3$; 570 s, 557 s νAlC_4 ; 455 w, br, 400 w, br νLiC und νLiO . — Analyse einer sorgfältig evakuierten Probe mit einem $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Ethergehalt:



Ber. C 53.7 H 12.1 Al 5.4 Li 1.4

Gef. C 53.0 H 12.0 Al 5.7 Li 1.6

CAS-Registry-Nummern

2: 132911-54-7 / **3:** 41924-27-0 / **4:** 132911-56-9 / $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$: 22949-82-2 / $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$: 1822-00-0

- M. R. Ort, E. H. Mottus, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) 47; siehe auch Lit.²⁾
- H. Lehmkuhl, R. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2315.
- E. C. Ashby, R. S. Smith, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 71.
- M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **9** (1990) 277.
- W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 1349; W. Uhl, J. E. O. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- W. Uhl, K. W. Klinkhammer, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **124** (1991) 279.
- J. Z. Nyathi, J. M. Ressler, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **70** (1974) 35; O. T. Beachley Jr., C. Tessier-Youngs, R. G. Simmons, R. B. Hallock, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1970.
- W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **570** (1989) 37.
- R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **28** (1988) 299; siehe auch Lit.⁸⁾
- M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1323.
- T. Maetzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **72** (1989) 624.
- C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1390.
- E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 79.
- H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 291.
- B. Teclé, A. F. M. M. Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 267.
- R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6048.
- W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **103** (1991) 339; *Angew. Chem. Int. Engl.* **30** (1991) 324.
- G. D. Stucky, M. M. Eddy, W. H. Harrison, R. Lagow, H. Kawa, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2425.
- J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2538.
- R. L. Gerteis, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 872.
- J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilesley, J. P. Oliver, *Organometallics* **5** (1986) 1812; A. F. M. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 161; A. F. M. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *Organometallics* **1** (1982) 881; V. S. J. De Mel, J. P. Oliver, *ibid.* **8** (1989) 827.
- A. E. Alvarado-Swaigood, J. F. Harrison, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 62; J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5419.
- P. Krohmer, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1347.
- N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **106** (1987) 514; N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5237.

- ²⁵⁾ C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley Jr., J. P. Oliver, K. Butcher, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 95.
- ²⁶⁾ *International Tables for Crystallography* (T. Hahn, Ed.), vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London 1989.
- ²⁷⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976.
- ²⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55081, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[21/91]