

# Tetraalkylhydrido- und Tetraalkylmethyldialuminat(5) mit Aluminium–Aluminium-Bindung: $[R_2Al-AiXR_2]^-$ { $R = CH(SiMe_3)_2$ ; $X = H, Me$ }

Werner Uhl\* und Annegret Vester

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,  
Postfach 2503, W-2900 Oldenburg

Eingegangen am 5. November 1992

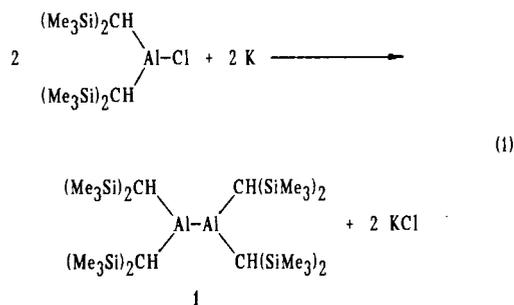
**Key Words:** Aluminium–aluminium bond / Dialuminate(5) with three- and fourfold coordinated aluminium

## Tetraalkylhydrido- und Tetraalkylmethyldialuminat(5) with Aluminium–Aluminium Bond: $[R_2Al-AiXR_2]^-$ { $R = CH(SiMe_3)_2$ ; $X = H, Me$ }

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminium(4) (**1**) with an aluminium–aluminium bond reacts with *tert*-butyllithium in the presence of the chelating tetramethylethylenediamine (TMEDA) to give a hydridodialuminate(5) **2**  $[R_2Al-AiHR_2]^-$  { $R = CH(SiMe_3)_2$ } by  $\beta$ -elimination and addition of the hydride anion to one aluminium atom. By treatment of **1** with methyl lithium a similar product is formed containing a methyl group bound to aluminium:  $[R_2Al-AiMeR_2]^-$  **3**. As shown by crystal structure determination the aluminium–aluminium

bond of both molecules is not bridged. Instead, the compounds contain a saturated, four-coordinated aluminium neighbouring an unsaturated, threefold coordinated aluminium atom. While in the hydrogen compound **2** the aluminium–aluminium bond length [266.7(3) pm] remains unaffected in comparison to the neutral starting compound **1**, it is lengthened in the methyl derivative **3** by 9 pm to 275.2(3) pm probably due to the higher sterical demand of the methyl group.

Mit dem Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminium(4) (**1**) gelang uns kürzlich die Synthese der ersten bei Raumtemperatur beständigen Verbindung mit Aluminium–Aluminium-Bindung (Gl. 1)<sup>[1]</sup>, deren synthetisches Potential wir gegenwärtig eingehend untersuchen. Umsetzungen von **1** mit Lithiumorganyle waren dabei aus zwei Gründen von Interesse: Zum einen gelingt mit bestimmten Einschränkungen bei analogen Reaktionen die Spaltung von P–P<sup>[2]</sup> und Si–Si-Bindungen<sup>[3]</sup> unter Bildung der als Synthesebausteine wertvollen Alkalimetallphosphanide bzw. -silanide. Zum zweiten verfügt **1** in seinen Bis(trimethylsilyl)methyl-Resten über C–H-acide Methin- und Methylgruppen, die sich, ähnlich wie an  $Al[CH(SiMe_3)_2]_3$  gezeigt<sup>[4]</sup>, durch Umsetzung mit starken Basen möglicherweise deprotonieren lassen; durch Wechselwirkung dabei gebildeter Carbanionen mit einem ungesättigten Aluminium-Atom sollten Derivate mit Al–C- $\pi$ -Bindung oder neuartige heterocyclische Systeme zugänglich werden.



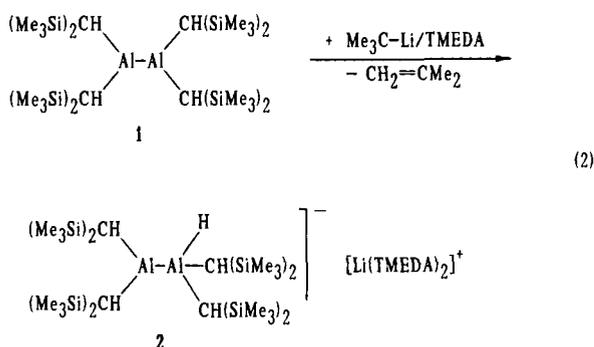
### Ergebnisse und Diskussion

Setzt man das Tetraalkyldialuminium(4) **1** mit äquivalenten Mengen *tert*-Butyllithium in Gegenwart von Tetrame-

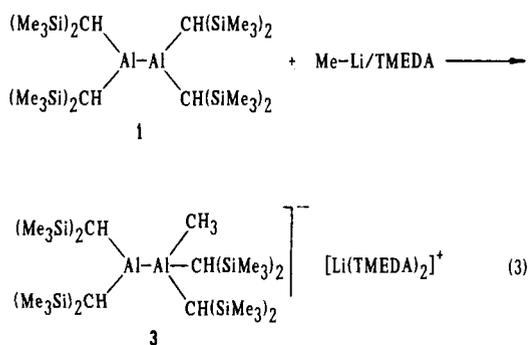
thylethylenediamin (TMEDA) in *n*-Pentan um, erhält man einen grünlichgelben Niederschlag, der nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan/Diethylether außerordentlich leicht verwitternde, gelbe Kristalle von **2** ergibt. Während man in den NMR-Spektren für die Trimethylsilylgruppen nur jeweils ein scharfes Singulett beobachtet, läßt sich dem IR-Spektrum eine sehr charakteristische<sup>[5,6]</sup> breite Absorption bei 1620  $cm^{-1}$  entnehmen, die auf das Vorliegen einer Al–H-Bindung hinweist. Damit tritt nicht eine der oben erwarteten Reaktionen ein, sondern  $LiCMe_3$  unterliegt der  $\beta$ -Eliminierung unter Bildung von Isobuten und Lithiumhydrid; das Hydrid-Ion lagert sich anschließend unter Erhalt der Al–Al-Bindung und dem stabilisierenden Einfluß von TMEDA an die ungesättigten Aluminium-Atome an (Gl. 2). Entsprechende Reaktionen an sterisch weniger abgeschirmten Trialkylaluminium-Verbindungen, wie  $(Me_3C)_2Al-CH(SiMe_3)_2$ , wurden bereits früher von uns beobachtet<sup>[6]</sup>.

Wie die Kristallstrukturbestimmung (s.u.) zeigt, besetzt das Hydrid-Ion eine terminale Position an der Al–Al-Bindung. Daraus sollte eine Aufspaltung der Methylresonanzen resultieren, die aber in Diethylether entweder aufgrund eines schnellen Austauschs oder einer zu geringen Differenz der chemischen Verschiebungen selbst bei einer Temperatur von  $-50^\circ C$  weder in den  $^1H$ - noch  $^{13}C$ -NMR-Spektren nachzuweisen ist. Im UV/Vis-Spektrum erhält man eine scharfe Absorption bei 220 nm, die wir bereits früher auf Übergänge von dem als guten Elektronendonator bekannten Substituenten in leere Orbitale am Metall zurückführten<sup>[7,8]</sup>. Im Gegensatz zu dem neutralen Edukt **1** und anderen analogen Dimetall-Verbindungen mit Elementen der dritten Hauptgruppe fehlt allerdings eine sehr ausgeprägte Schulter bei 275 nm<sup>[7,8]</sup>. Daneben beobachtet man im UV/Vis-Spektrum von **2** mit schwächerer Intensität noch eine für die Alumi-

nium-Aluminium-Bindung charakteristische breite Absorption bei 380 nm, die gegenüber dem Dialuminium(4) **1** (370 nm<sup>[7]</sup>) nicht signifikant verschoben und für die gelbe Farbe von **2** verantwortlich ist.



Ein ähnliches Produkt **3** mit einer Methylgruppe gebunden an ein Aluminium-Atom entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Methylolithium (Gl. 3). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3**, gelöst in Diethylether, beobachtet man bei Normaltemperatur eine Trennung der Trimethylsilylsignale in zwei dicht beieinander liegende Singulets, von denen das zu tieferem Feld verschobene beim Abkühlen auf  $-55^\circ\text{C}$  eine weitere Aufspaltung anzeigt. Im Trimethylsilylbereich des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums erhält man dagegen bereits unter Normalbedingungen drei Resonanzen, von denen wir zwei aufgrund unserer Erfahrungen an anderen Tetraalkylaluminaten<sup>[6]</sup> den Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen am vierfach koordinierten Aluminium zuordnen. Abkühlen auf  $-50^\circ\text{C}$  führt lediglich zu einer signifikanten Verbreiterung des intensivsten, auf das dreifach koordinierte Metall zurückgehenden Signals. Aufgrund der leichten Zersetzlichkeit in Lösung wird jedoch die vollständige Auswertung der NMR-Experimente an **3** sehr stark eingeschränkt. Ähnliches gilt für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen, bei denen zunächst die für die Metall-Metall-Bindung erwartete Absorption bei 390 nm zu erkennen ist, die aber sehr rasch auf Kosten einer Bande bei 450 nm an Intensität verliert. Das IR-Spektrum ähnelt erwartungsgemäß sehr stark dem des Hydrid-Derivats **2**; lediglich die breite Absorption bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  für die Al-H-Valenzschwingung fehlt, und eine neue Bande bei  $550\text{ cm}^{-1}$  in dem für die Al-C-Streckschwingung charakteristischen Bereich<sup>[5]</sup> zeigt das Vorliegen der Al-Me-Gruppe an.



### Kristallstrukturanalytische Untersuchungen

Aufgrund der Kristallstrukturuntersuchungen an **2** und besetzt der durch Umsetzung von Dialuminium(4) **1** mit *tert* Butyl- bzw. Methylolithium neu eintretende Substituent (R oder Me) keine verbrückende Position zwischen den beiden ungesättigten Metallatomen, sondern bindet terminal an ein Metallzentrum der Aluminium-Aluminium-Bindung, so daß Verbindungen mit einem formal ungesättigten, dreifach koordinierten in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem gesättigten, vierfach koordinierten Aluminium-Atom vorliegen (Abb. 1). Diese Anlagerung des Nucleophils in eine terminale Position überrascht zunächst, da man in den dimeren Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-H})_2\text{AlMe}_2$  (Gasphase)<sup>[9]</sup> oder  $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ <sup>[10]</sup> die Ausbildung entsprechende Brücken beobachtet, um den formalen Elektronenmangel an beiden Metallatomen auszugleichen. Mit einem Aluminium-Aluminium-Abstand von 262 bzw. 261 pm weicht die Geometrie der Molekülzentren in diesen Dimeren nicht wesentlich von den in **2** und **3** beobachteten (siehe unter

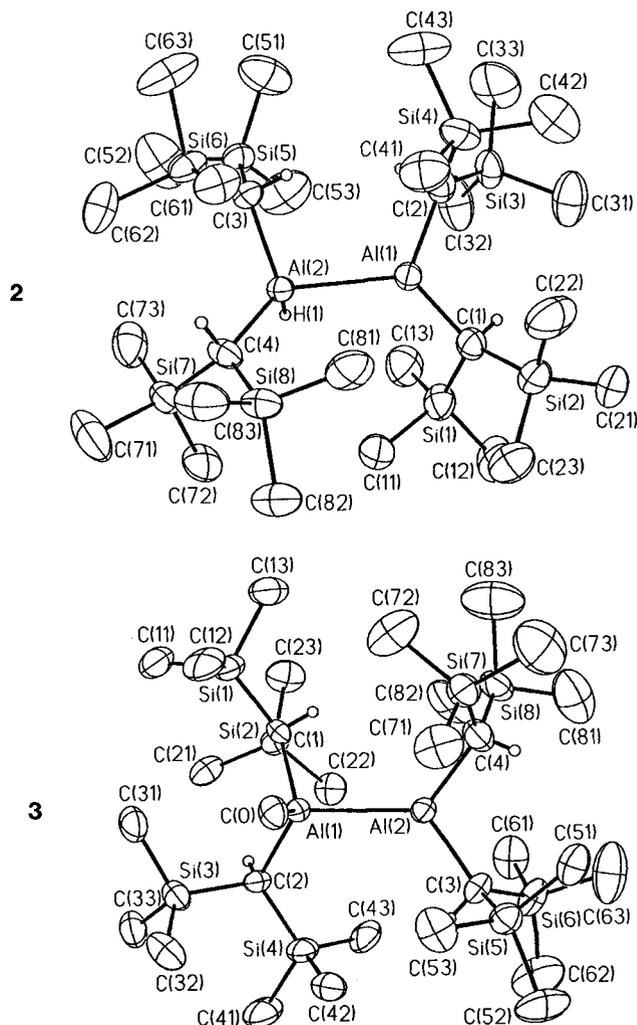


Abb. 1. Molekülmodelle der Anionenteilstrukturen in den Dialuminaten **2** und **3**; die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 40% skaliert; zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome von Methylgruppen nicht, die übrigen Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius eingezeichnet

Parametern ab. Offensichtlich ist die Lewis-Acidität der formal zweiwertigen Aluminium-Atome in den Dialuminat-Anionen, auch durch die elektronenschiebende Wirkung der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen, soweit erniedrigt, daß eine die Metall – Metall-Bindung verbrückende 3z-2e-Bindung keine energetisch günstigere Anordnung im Vergleich zur terminalen Koordination ergibt. Dadurch resultieren zwei Molekülhälften, die in ihrem Aufbau beträchtliche Unterschiede aufweisen. Beide Verbindungen gleichen damit dem kürzlich von uns erhaltenen Addukt von einem Äquivalent Neopentyllithium an das methylenverbrückte Dialuminiumderivat  $R_2Al-CH_2-AlR_2$  [ $R = CH(SiMe_3)_2$ ]<sup>[11]</sup>, in dem die Base ebenfalls eine nicht verbrückende Position einnimmt<sup>[12]</sup>.

Offenbar zur Erniedrigung des Elektronendefizits am ungesättigten Aluminium-Atom nehmen die Substituenten am dreifach koordinierten Metallzentrum Al(2) in **3** eine für die Hyperkonjugation nahezu ideale Stellung<sup>[13]</sup> ein, wie wir sie bereits am neutralen Edukt<sup>[1]</sup> oder an Bis(trimethylsilyl)methyl-Derivaten mit Gallium – Gallium-<sup>[7]</sup> oder Indium – Indium-Bindung<sup>[8]</sup> beobachteten. Daher liegen die  $\alpha$ -C – H-Bindungen annähernd mit der Metall – Metall-Bindung in einer Ebene [Al(1) – Al(2) – C(3) – H(3) 16° und Al(1) – Al(2) – C(4) – H(4) 173°], und die Winkel zwischen dem unbesetzten p-Orbital und den C – Si- $\sigma$ -Bindungen weisen für die Überlappung günstige Werte zwischen 0 und 30°<sup>[13]</sup> auf. Die Al(1) – C(0)-Bindung zur Methylgruppe am zweiten Metallzentrum steht, wie die Torsionswinkel C(3) – Al(2) – Al(1) – C(0) mit 86.5° und C(4) – Al(2) – Al(1) – C(0) mit –79.8° belegen, nahezu senkrecht zur Ebene um das planar koordinierte, formal ungesättigte Al(2). Die  $\alpha$ -C – H-Bindungen sind im Aluminat-Teil deutlich gegeneinander verdreht, da offensichtlich hyperkonjugative Wechselwirkungen hier nicht mehr die Molekülkonformation bestimmen.

Das Hydridoaluminat **2** zeigt dagegen eine deutliche Abweichung von der idealen Geometrie; mit Torsionswinkeln von C(1) – Al(1) – Al(2) – H(1) von –54° und C(2) – Al(1) – Al(2) – H(1) von 107° sind die beiden Molekülhälften deutlich gegeneinander verdreht, und die  $\alpha$ -C – Si-Bindungen am ungesättigten Metallatom weichen signifikant mit Winkeln von bis zu 65° bezüglich des unbesetzten p-Orbitals von den zur Hyperkonjugation günstigen Positionen ab.

Ähnlich wie in der Molekülkonformation unterscheiden sich die beiden Molekülhälften in **2** und **3** auch in Bindungslängen und -winkeln. So erhält man für **2** Al – C-Bindungslängen zum ungesättigten Aluminium-Atom von im Mittel 200.8 pm, die annähernd den in neutralen Aluminiumorganen beobachteten Werten<sup>[1,14]</sup> entsprechen. Im Aluminatteil beobachtet man dagegen in Übereinstimmung mit Ergebnissen an Tetraalkylaluminaten<sup>[4,6,15]</sup> eine signifikante Verlängerung auf 206.4(6) pm. Im sterisch höher beanspruchten Methylderivat **3** sind die Unterschiede zwischen beiden Molekülteilen weniger stark ausgeprägt, entsprechend Werten von im Mittel 203.6 pm am ungesättigten und 206.5 pm am gesättigten Aluminium-Atom.

Während sich die Al – Al-Bindung in **2** [266.7(3) pm] im Vergleich zum neutralen Dialuminium-Derivat **1** [266.0(1)

pm<sup>[1]</sup>] nur im Rahmen der Standardabweichungen verändert, beobachtet man bei Einführung der Methylgruppe in **3** eine mit 9 pm signifikante Verlängerung auf 275.2(3) pm. Wahrscheinlich ist diese starke Dehnung der Metall – Metall-Bindung für die Unbeständigkeit von **3** verantwortlich, das sich bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb kurzer Zeit unter Abscheidung von elementarem Aluminium zersetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung, Herrn Dr. W. Schwarz für die Sammlung der Datensätze am Diffraktometer des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln (*n*-Pentan über LiAlH<sub>4</sub>; Diethylether über Na/Benzophenon; TMEDA über Na, aufbewahrt über Molekularsieb) durchgeführt. *tert*-Butyllithium erhielten wir nach Lit.<sup>[16]</sup> und Methylolithium nach Lit.<sup>[17]</sup>

**Synthese des Hydridodialuminats(5) 2:** Zu einer Lösung von 0.67 g (0.97 mmol) **1** in 10 ml *n*-Pentan und 3 ml TMEDA tropft man bei –50°C langsam 0.7 ml (0.97 mmol) einer 1.38 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Hexan. Zunächst fällt ein farbloser Niederschlag aus, der während des langsamen Erwärms auf Raumtemp. eine grünlichgelbe Farbe annimmt. Anschließend wird filtriert, der Rückstand i. Vak. getrocknet und aus wenig Diethylether umkristallisiert. Ausb. 0.55 g **2** (61%); gelbe, außerordentlich rasch verwirrende Kristalle, Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare) 151°C. – <sup>1</sup>H-NMR (200.134 MHz, [D<sub>10</sub>]Diethylether):  $\delta = 2.51$  (s, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 12H, NCH<sub>3</sub>), 0.13 (s, 72H, SiMe<sub>3</sub>), –0.44 (s, 4H, CHSi<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (50.324 MHz, [D<sub>10</sub>]Diethylether):  $\delta = 58.3$  (NCH<sub>2</sub>), 47.1 (NCH<sub>3</sub>), 8.6 (AlC), 6.2 (SiMe<sub>3</sub>). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1620$  m, br.  $\nu$ AlH; 1290 m, 1255 sh, 1245 m  $\delta$ CH<sub>3</sub>; 1180 w, 1160 w, 1125 w, 1095 w, 1070 w, 1045 sh, 1030 m  $\nu$ CC,  $\nu$ CN; 1010 m  $\delta$ CH; 950 m, 920 sh, 895 sh, 840 s, 775 m, 750 m, 725 sh  $\rho$ CH<sub>3</sub>(Si); 675 sh, 665 m, 625 w, 615 w, 595 w  $\nu$ SiC; 515 m, 495 m, 470 sh, 450 sh  $\nu$ AlC; 350 w  $\delta$ SiC<sub>3</sub>. – UV (Diethylether;  $c = 0.00014$  mol · l<sup>-1</sup>),  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  in l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>): 222 (7200), 380 nm (430).

$C_{40}H_{109}Al_2LiN_4Si_8$  (931.9) Ber. Li 0.7 Al 5.8 N 6.0 H 11.8  
Gef. Li 0.7 Al 5.6 N 5.6 H 11.9

**Synthese des Methylodialuminats(5) 3:** Eine Lösung von 0.61 g (0.88 mmol) **1** in 10 ml *n*-Pentan und 3 ml TMEDA wird bei –50°C mit 0.43 ml (0.88 mmol) einer 2.05 M Methylolithium-Lösung in Ether, verdünnt mit 10 ml des gleichen Lösungsmittels, versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. läßt man 30 min weitererrühren. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und nach Trocknen i. Vak. in möglichst wenig Diethylether gelöst. Nach Zugabe des gleichen Volumens Cyclopentan kristallisiert **3** · Cyclopentan beim Abkühlen auf –30°C aus. Ausb. 0.62 g (74%); gelbe, licht- und luftempfindliche Kristalle, Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 108°C. – <sup>1</sup>H-NMR (200.134 MHz, [D<sub>10</sub>]Diethylether):  $\delta = 2.44$  (s, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2.29 (s, 24H, NCH<sub>3</sub>), 1.53 (Cyclopentan), 0.23 (s, 3H, AlCH<sub>3</sub>), 0.13 und 0.11 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>), –0.50 (s, 4H, CHSi<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.324 MHz, [D<sub>10</sub>]Diethylether):  $\delta = 58.4$  (NCH<sub>2</sub>), 46.7 (NCH<sub>3</sub>), 26.4 (Cyclopentan), 10.7 (AlC am dreifach koordinierten Al), 6.4 (SiMe<sub>3</sub>, am dreifach koordinierten Al), 5.5 und 4.9 (SiMe<sub>3</sub>, Aluminatteil), 2.2 und 1.3 (AlC, Aluminat). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1291$  s, 1258 sh, 1245 vs  $\delta$ CH<sub>3</sub>; 1183 w, 1160 m, 1128 m, 1098 w, 1069 m, 1031 s, 1013 s  $\nu$ CC,  $\nu$ CN,  $\delta$ CH; 947 s, 918 s, 899 s, 844 vs, 775 s, 748 s, 730 sh  $\rho$ CH<sub>3</sub>; 675 sh, 667 s  $\nu_{as}$ SiC;

634 m, 610 m v<sub>3</sub>SiC; 547 vAlC (Methyl); 503 m, 479 m, 459 m vAlC; 351 m δSiC.

C<sub>46</sub>H<sub>121</sub>Al<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> (1016.1) Ber. Li 0.7 Al 5.3 N 5.5 H 12.0  
Gef. Li 0.7 Al 5.1 N 5.2 H 12.2

Tab. 1. Ortskoordinaten und isotrope Schwingungsparameter [10<sup>-22</sup> m<sup>2</sup>] für die Atome der asymmetrischen Einheit von 2<sup>[20]</sup>

	x/a	y/b	z/c	U
Al(1)	0.2010(1)	0.12634(6)	0.4226(1)	3.47(6)
Al(2)	0.3190(1)	0.13659(6)	0.2846(1)	3.26(6)
H(1)	0.296(4)	0.088(2)	0.246(4)	6(2)
C(1)	0.0639(4)	0.1083(2)	0.4116(4)	4.7(2)
Si(1)	0.0328(2)	0.07651(7)	0.3061(1)	5.89(8)
C(11)	0.0485(6)	0.1078(3)	0.1967(5)	7.6(4)
C(12)	-0.0924(6)	0.0558(4)	0.2966(7)	9.0(4)
C(13)	0.1107(7)	0.0295(3)	0.2962(7)	8.5(4)
Si(2)	-0.0310(2)	0.14635(8)	0.4456(2)	6.27(8)
C(21)	-0.1247(5)	0.1182(3)	0.5071(6)	9.6(4)
C(22)	0.0171(6)	0.1885(3)	0.5265(6)	9.8(4)
C(23)	-0.0901(6)	0.1755(3)	0.3428(6)	7.8(4)
C(2)	0.2626(5)	0.1187(2)	0.5514(4)	4.7(2)
Si(3)	0.2357(2)	0.06982(7)	0.6172(1)	5.84(8)
C(31)	0.1160(6)	0.0708(3)	0.6654(6)	9.4(4)
C(32)	0.2396(9)	0.0220(3)	0.5411(7)	9.9(5)
C(33)	0.3234(9)	0.0583(4)	0.7172(7)	11.2(6)
Si(4)	0.2893(2)	0.16703(7)	0.6256(1)	5.92(8)
C(41)	0.2788(6)	0.2179(2)	0.5574(6)	7.4(4)
C(42)	0.2107(8)	0.1731(3)	0.7277(6)	9.1(4)
C(43)	0.4160(7)	0.1662(4)	0.6738(9)	10.6(5)
C(3)	0.4503(4)	0.1425(2)	0.3548(4)	4.2(2)
Si(5)	0.5164(1)	0.09158(6)	0.3724(1)	4.96(7)
C(51)	0.5795(7)	0.0887(3)	0.4926(5)	9.8(4)
C(52)	0.6040(9)	0.0824(3)	0.2876(7)	11.3(5)
C(53)	0.4423(6)	0.0444(3)	0.3729(7)	10.9(5)
Si(6)	0.5243(1)	0.18965(6)	0.3377(1)	4.92(7)
C(61)	0.4593(6)	0.2401(2)	0.3615(6)	6.2(3)
C(62)	0.5692(6)	0.1952(3)	0.2148(6)	7.3(3)
C(63)	0.6350(6)	0.1930(3)	0.4146(8)	9.4(5)
C(4)	0.3011(5)	0.1813(2)	0.1790(4)	4.3(2)
Si(7)	0.3212(2)	0.15827(7)	0.0632(1)	5.52(8)
C(71)	0.3487(9)	0.2004(3)	-0.0255(5)	9.9(4)
C(72)	0.2196(6)	0.1263(3)	0.0123(5)	6.9(3)
C(73)	0.4239(6)	0.1198(3)	0.0641(6)	8.1(4)
Si(8)	0.2107(1)	0.22414(6)	0.1815(1)	5.01(7)
C(81)	0.1592(6)	0.2310(3)	0.2988(5)	7.1(3)
C(82)	0.1033(6)	0.2175(3)	0.0986(6)	7.0(3)
C(83)	0.2611(6)	0.2772(3)	0.1547(6)	7.6(4)
Li	0.7670(8)	0.0868(3)	0.9162(7)	4.6(4)
C(16)	0.7748(7)	0.1377(3)	1.0888(5)	7.8(4)
C(15)	0.6726(6)	0.1698(3)	0.9749(6)	7.1(4)
N(1)	0.7597(4)	0.1442(2)	0.9897(4)	5.1(4)
C(14)	0.8390(6)	0.1690(3)	0.9519(7)	7.0(3)
C(24)	0.9249(5)	0.1420(2)	0.9424(6)	6.6(3)
N(2)	0.9071(4)	0.1045(2)	0.8810(4)	4.9(2)
C(25)	0.9838(5)	0.0746(3)	0.8982(6)	6.7(3)
C(26)	0.9052(7)	0.1183(3)	0.7850(6)	8.5(4)
C(36)	0.7042(8)	0.0557(4)	0.7274(7)	10.0(5)
C(35)	0.5972(7)	0.1026(4)	0.7818(8)	15.8(7)
N(3)	0.6657(5)	0.0706(3)	0.8110(6)	8.4(3)
C(34)	0.6165(8)	0.0359(5)	0.8571(9)	12.7(6)
C(44)	0.681(1)	0.0056(4)	0.910(1)	12.0(6)
N(4)	0.7423(6)	0.0277(2)	0.9838(5)	7.4(3)
C(45)	0.8211(9)	0.0006(4)	1.0081(9)	12.1(6)
C(46)	0.686(1)	0.0347(4)	1.0649(8)	12.0(6)

Tab. 2. Ortskoordinaten und isotrope Schwingungsparameter [10<sup>-22</sup> m<sup>2</sup>] für die Atome der asymmetrischen Einheit von 3<sup>[20]</sup>; die Kohlenstoffatome des Cyclopentanmoleküls erhielten die Bezeichnung Cp1 bis Cp5

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Al(1)	0.7232(1)	0.56358(9)	0.01058(8)	3.09(6)
Al(2)	0.8506(1)	0.4743(1)	-0.02979(8)	3.28(6)
C(0)	0.7240(7)	0.6207(4)	-0.0595(3)	4.5(3)
C(1)	0.6020(4)	0.5119(3)	0.0250(3)	3.2(2)
Si(1)	0.4905(1)	0.5267(1)	-0.01379(8)	4.40(7)
C(11)	0.3964(5)	0.5646(4)	0.0310(3)	6.3(3)
C(12)	0.4946(5)	0.5798(4)	-0.0782(3)	6.9(3)
C(13)	0.4396(5)	0.4466(4)	-0.0397(3)	6.9(3)
Si(2)	0.5843(1)	0.4851(1)	0.09981(8)	4.06(6)
C(21)	0.9395(5)	0.5499(4)	0.1490(3)	5.5(3)
C(22)	0.6941(5)	0.4532(3)	0.1330(3)	5.5(3)
C(23)	0.5023(5)	0.4142(4)	0.1077(3)	6.9(3)
C(2)	0.7557(4)	0.6214(3)	0.0800(3)	3.2(2)
Si(3)	0.6971(2)	0.70291(9)	0.07807(9)	4.38(7)
C(31)	0.5790(5)	0.6997(4)	0.0468(3)	6.3(3)
C(32)	0.7641(6)	0.7657(3)	0.0364(3)	6.7(3)
C(33)	0.6775(6)	0.7389(4)	0.1509(3)	6.2(3)
Si(4)	0.8780(1)	0.6253(1)	0.10146(9)	4.71(7)
C(41)	0.9056(6)	0.6818(4)	0.1620(3)	7.9(4)
C(42)	0.9535(5)	0.6534(4)	0.0416(3)	5.9(3)
C(43)	0.9215(5)	0.5452(4)	0.1292(3)	6.3(3)
C(3)	0.9918(4)	0.4832(4)	-0.0230(3)	4.1(2)
Si(5)	1.0542(1)	0.5178(1)	-0.08498(8)	4.44(7)
C(51)	1.0618(5)	0.4588(4)	-0.1465(3)	5.7(3)
C(52)	1.1769(5)	0.5407(5)	-0.0675(4)	8.4(4)
C(53)	1.0041(6)	0.5968(3)	-0.1099(3)	6.4(3)
Si(6)	1.0538(1)	0.4178(1)	0.01556(9)	5.29(8)
C(61)	0.9809(6)	0.3741(4)	0.0674(3)	7.6(4)
C(62)	1.1487(6)	0.4521(5)	0.0618(4)	10.3(5)
C(63)	1.1037(7)	0.3573(4)	-0.0316(4)	10.6(5)
C(4)	0.8233(6)	0.4002(4)	-0.0847(4)	5.2(3)
Si(7)	0.7752(2)	0.4251(1)	-0.15482(9)	5.35(8)
C(71)	0.8231(6)	0.5058(4)	-0.1819(4)	7.8(4)
C(72)	0.6491(5)	0.4408(5)	-0.1530(4)	9.8(5)
C(73)	0.8071(8)	0.3673(5)	-0.2110(4)	11.1(5)
Si(8)	0.7736(2)	0.3224(1)	-0.0551(1)	5.75(8)
C(81)	0.8617(8)	0.2585(5)	-0.0560(5)	12.2(6)
C(82)	0.7301(7)	0.3301(4)	0.0179(4)	10.3(4)
C(83)	0.6783(7)	0.2846(5)	-0.0968(4)	12.4(5)
Li	0.2263(8)	0.7326(6)	0.2466(5)	4.7(4)
C(16)	0.1551(7)	0.8677(6)	0.2710(6)	17.9(8)
C(15)	0.0824(6)	0.8198(5)	0.1949(3)	8.1(4)
N(1)	0.1258(4)	0.8089(3)	0.2484(3)	4.5(2)
C(14)	0.0558(6)	0.7798(6)	0.2879(4)	10.7(5)
C(24)	0.0837(7)	0.7349(5)	0.3268(5)	9.3(5)
N(2)	0.1501(4)	0.6865(4)	0.3117(3)	5.5(2)
C(25)	0.2071(7)	0.6744(8)	0.3618(4)	18.0(9)
C(26)	0.1042(7)	0.6265(4)	0.2983(4)	9.8(5)
C(36)	0.3837(6)	0.8225(4)	0.2394(4)	7.3(4)
C(35)	0.4194(6)	0.7426(5)	0.3085(4)	9.5(4)
N(3)	0.3705(4)	0.7545(3)	0.2538(3)	5.2(2)
C(34)	0.4097(6)	0.7123(5)	0.2105(5)	10.3(5)
C(44)	0.3485(7)	0.7060(5)	0.1589(4)	8.8(4)
N(4)	0.2567(4)	0.6804(3)	0.1714(3)	5.3(2)
C(45)	0.2617(7)	0.6105(4)	0.1843(4)	8.2(4)
C(46)	0.1995(6)	0.6893(4)	0.1215(3)	8.2(4)
Cp(1)	0.1720(9)	0.4071(8)	0.2540(8)	25(1)
Cp(2)	0.1955(8)	0.3485(6)	0.2201(5)	11.4(6)
Cp(3)	0.2952(8)	0.3576(7)	0.2090(5)	12.0(6)
Cp(4)	0.317(1)	0.4165(8)	0.2354(7)	21(1)
Cp(5)	0.240(1)	0.4454(6)	0.2605(6)	14.9(7)

**Kristallstrukturbestimmung von 2:** Die Verbindung kristallisiert aus Diethylether/Cyclopentan (1:1) in außerordentlich leicht verwitternden Kristallen. Einkristalle wurden bei 0°C direkt aus der Mutterlauge abgefüllt, unter einer Diethylether/Pentan-gesättigten Atmosphäre abgeschmolzen und unmittelbar danach unter Kühlung auf das Diffraktometer gesetzt. Während der Strukturverfeinerung ließ sich aber aus den verbleibenden Elektronendichten kein Lösungsmittelmolekül konstruieren.  $C_{40}H_{109}Al_2LiN_4Si_8$ ; Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.4 mm; Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> Syntex; Wyckoff-Scan; Meßtemperatur -100°C; monoklin P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14<sup>[18]</sup>);  $a = 1409.4(3)$ ,  $b = 3133.4(7)$ ,  $c = 1427.7(2)$  pm,  $\beta = 93.21(1)^\circ$ ;  $V = 6295 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $d_{\text{ber.}} = 0.983$  g/cm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ; Meßbereich  $3 \leq 2\Theta \leq 48^\circ$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.2 \cdot 10^2$  m<sup>-1</sup>, keine Absorptionskorrektur; 9896 unabhängige Reflexe, 5748 Meßwerte mit  $F > 4\sigma(F)$ ; 590 verfeinerte Parameter; Programm SHELXTL PLUS<sup>[19]</sup>; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix;  $R = 0.072$ ,  $R_g = 0.067$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ; max. Restelextronendichte  $0.98 \cdot 10^{30}$  e · m<sup>-3</sup>.

**Ausgewählte Bindungslängen für 2 [pm]:** Al(1)–Al(2) 266.7(3), Al(1)–C(1) 201.2(6), Al(1)–C(2) 200.4(6), Al(2)–H(1) 166(6), Al(2)–C(3) 206.4(6), Al(2)–C(4) 206.4(6). **Ausgewählte Bindungswinkel [°]:** Al(1)–Al(2)–H(1) 91(2), Al(1)–Al(2)–C(3) 103.4(2), Al(1)–Al(2)–C(4) 124.4(2), Al(2)–Al(1)–C(1) 127.7(2), Al(2)–Al(1)–C(2) 115.9(2), C(1)–Al(1)–C(2) 113.8(3), H(1)–Al(2)–C(3) 114(2), H(1)–Al(2)–C(4) 112(2), C(3)–Al(2)–C(4) 111.3(8). Ortskoordinaten und isotrope Schwingungsparameter siehe Tab. 1.

**Kristallstrukturbestimmung von 3:** Wie 2 kristallisiert 3 aus Diethylether/Cyclopentan (1:1) in leicht verwitternden Kristallen. Einkristalle wurden bei 0°C direkt aus der Mutterlauge abgefüllt und unmittelbar danach unter Kühlung auf das Diffraktometer gesetzt. Die Kristalle schließen ein Molekül Cyclopentan je Formeleinheit des Dialuminats ein. –  $C_{46}H_{121}Al_2LiN_4Si_8$ ; Kristallgröße 0.6 × 0.4 × 0.4 mm; Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> Syntex; Wyckoff-Scan; Meßtemperatur -110°C; orthorhombisch P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19<sup>[18]</sup>);  $a = 1440.4(2)$ ,  $b = 2039.2(2)$ ,  $c = 2344.4(3)$  pm;  $V = 6886 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $d_{\text{ber.}} = 0.980$  g/cm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ; Meßbereich  $3 \leq 2\Theta \leq 52^\circ$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.0 \cdot 10^2$  m<sup>-1</sup>, keine Absorptionskorrektur; 7399 unabhängige Reflexe, 5522 Meßwerte mit  $F > 4\sigma(F)$ ; 578 verfeinerte Parameter; Programm SHELXTL PLUS<sup>[19]</sup>; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix;  $R = 0.074$ ;  $R_g = 0.054$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ; max. Restelextronendichte  $0.42 \cdot 10^{30}$  e · m<sup>-3</sup>.

**Ausgewählte Bindungslängen für 3 [pm]:** Al(1)–Al(2) 275.2(3), Al(1)–C(0) 201.2(8), Al(1)–C(1) 206.7(7), Al(1)–C(2) 206.3(7), Al(2)–C(3) 204.8(7), Al(2)–C(4) 202.4(8). **Ausgewählte Bindungswinkel [°]:** Al(1)–Al(2)–C(3) 125.2(2), Al(1)–Al(2)–C(4) 125.7(3),

Al(2)–Al(1)–C(0) 95.6(3), Al(2)–Al(1)–C(1) 106.4(2), Al(2)–Al(1)–C(2) 119.9(2), C(1)–Al(1)–C(2) 110.7(3), C(0)–Al(1)–C(1) 115.6(3), C(0)–Al(1)–C(2) 108.2(3), C(1)–Al(1)–C(2) 110.7(3), C(3)–Al(2)–C(4) 107.9(3). Ortskoordinaten und isotrope Schwingungsparameter siehe Tab. 2.

[1] W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1113.

[2] E. Fluck, R. Riedel, H. D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 85; G. Fritz, K. Stoll, *ibid.* **1986**, *589*, 65; G. Fritz, T. Vaahs, J. Härer, *ibid.* **1987**, *552*, 11; K. Issleib, F. Krech, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 283.

[3] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063; G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29; G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1; H. Gilman, J. M. Holmes, C. L. Smith, *Chem. Ind. (London)* **1985**, 848.

[4] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *579*, 75.

[5] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I – Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**.

[6] W. Uhl, J. E. O. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 225; W. Uhl, E. Schnepf, J. Wagner, *ibid.* **1992**, *613*, 67; W. Uhl, *ibid.* **1989**, *570*, 37.

[7] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.

[8] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139.

[9] A. Almenningen, G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2315.

[10] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121; J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 911.

[11] M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277.

[12] W. Uhl, M. Koch, A. Vester, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[13] H. Bock, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4429; H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9.

[14] J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organomet.* **1986**, *5*, 1812; A. F. M. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *ibid.* **1982**, *1*, 881.

[15] W. Uhl, J. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 151, und dort zitierte Literatur.

[16] W. N. Smith (Jr.), *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, 1.

[17] U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie*, (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1970**, Bd. XIII/1.

[18] T. Hahn, (Ed.), *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, **1989**, Bd. A.

[19] *SHELXTL PLUS*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., **1989**.

[20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 772, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.