

# 1-Sila-3-alumina-4-aluminatacyclopentan mit Al–Al-Bindung und C<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si-Heterocyclus

Werner Uhl<sup>\*a</sup>, Hans H. Karsch<sup>b</sup>, Uwe Schütz<sup>a</sup> und Annegret Vester<sup>a</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg<sup>a</sup>,  
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München<sup>b</sup>,  
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching

Eingegangen am 14. Juli 1993

**Key Words:** Aluminium–aluminium bond / C<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si heterocycle / Aluminium, three- and fourfold coordinated

## 1-Sila-3-alumina-4-aluminatacyclopentane with an Al–Al Bond and a C<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si Heterocycle

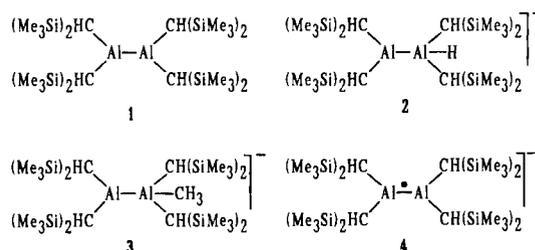
Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminium(4) (**1**) with an aluminium–aluminium bond reacts in the presence of tetramethylethylenediamine (TMEDA) with the sterically highly shielded bases bis(trimethylsilyl)methylolithium or bis(dimethylphosphanyl)methylolithium to yield under deprotonation of a methyl group a carbanionic species, which is stabilized by an interaction with one of the coordinatively unsaturated Al atoms. The five-membered heterocycle **5** is formed containing two Al, one Si and two C atoms. The Al–Al bond remains uncleaved. Interestingly, **5** crystallizes in different

crystals with and without crystal ether, which were both characterized by crystal-structure determinations. The Al–Al bond length in **5** [264.1(2) and 266.5(3) pm, respectively] is only slightly changed in comparison to the neutral starting compound **1** (266.0 pm). Under similar conditions the sterically less demanding ethyllithium leads to a β-elimination and addition of the thereby formed LiH to one of the two Al atoms to give the recently published hydridodialuminate(5) Li(TMEDA)<sub>2</sub><sup>+</sup>[R<sub>2</sub>Al–AlHR<sub>2</sub>]<sup>−</sup> (**2**).

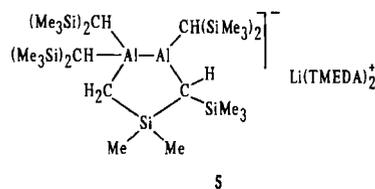
Das erstmals in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminium(4) (**1**) mit einer Aluminium–Aluminium-Bindung<sup>[1]</sup> zeigt eine bemerkenswerte Reaktionsvielfalt bei der Umsetzung mit Alkylolithium-Verbindungen. So bildet sich mit *tert*-Butyllithium unter β-Eliminierung und Anlagerung des dabei entstehenden Hydrid-Ions an ein Al-Atom das Hydridodialuminat(5) **2**, mit Methylolithium unter Adduktbildung das Methylodialuminat(5) **3**<sup>[2]</sup>. Bemerkenswerterweise nimmt der neu eintretende Substituent in beiden Molekülen keine verbrückende Position zwischen den ungesättigten Metall-Atomzentren ein, sondern bindet terminal, so daß Verbindungen mit einem ungesättigten, dreifach koordinierten Metall-Atom in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem gesättigten, vierfach koordinierten Metall-Atom vorliegen. Sterisch anspruchsvollere Basen, wie Neopentylolithium oder (Trimethylsilyl)methylolithium, die keiner β-Eliminierung mehr unterliegen, führen dagegen unter Elektronentransfer auf das Dialuminium(4) zum Radikal anion **4**, in dem sich, wie die ESR-spektroskopische Charakterisierung eindeutig zeigt, das ungepaarte Elektron in einem π-Orbital der Al–Al-Bindung aufhält<sup>[3]</sup>.

Bei sorgfältiger Aufarbeitung der Reaktionsmischung von **1** mit Neopentylolithium lassen sich durch Extrahieren mit Cyclopentan sehr wenige dunkelgelbe Kristalle isolieren, die wir kristallstrukturanalytisch charakterisierten. Dabei ergab sich (s.u.), daß in einer Nebenreaktion zur Bil-

Schema 1

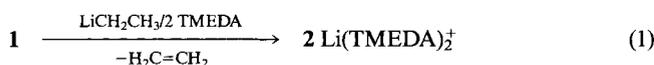


dung des Radikal anions **4** die Li-Verbindung als starke Base die Methyl-Gruppe eines Trimethylsilyl-Rests deprotoniert. Das dabei gebildete Carbanion stabilisiert sich durch Bindung an eines der ungesättigten Aluminium-Atome unter Ausbildung des fünfgliedrigen Heterocyclus **5**, bestehend aus zwei Al-, einem Si- und zwei C-Atomen; die Al–Al-Bindung bleibt auch in dieser Reaktion erhalten. Durch systematische Variation der Lithium-Komponente versuchten wir im folgenden, **5** quantitativ darzustellen.



### Umsetzung von 1 mit Ethyllithium

Das bei der Umsetzung von 1 mit Methyllithium isolierte Addukt 3 zeigte vermutlich aufgrund der höheren sterischen Belastung durch die Methyl-Gruppe einen im Vergleich zum Edukt 1 auf 275.2(3) pm deutlich verlängerten Al–Al-Abstand<sup>[2]</sup> und in Verbindung damit eine geringe thermische Beständigkeit in Lösung. Mit Ethyllithium sollte daher wegen des erhöhten Raumanspruchs die Adduktbildung unterbleiben. Die Umsetzung mit 1 führt aber nicht zur Deprotonierung, sondern entsprechend der Reaktion mit *tert*-Butyllithium unter  $\beta$ -Eliminierung zu LiH und über eine Anlagerung schließlich zu dem bereits oben erwähnten Hydridodialuminat(5) 2, das anhand seiner charakteristischen NMR- und IR-Spektren eindeutig zu identifizieren ist (Gl. 1). Das in Gl. (1) als zu erwartendes Nebenprodukt mitaufgenommene Ethen wurde nicht nachgewiesen.



### Umsetzung von 1 mit LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und LiCH(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Das sterisch sehr hoch abgeschirmte LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[4]</sup> reagiert mit dem Dialuminium(4) 1 nur dann vollständig, wenn eine Mischung beider Komponenten in Pentan/Diethylether über einen Zeitraum von 22 h unter Rückfluß erhitzt wird. Wie die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt, wird die Lithium-Verbindung dabei quantitativ in das an seinen beiden charakteristischen Resonanz-Signalen im Silyl-Bereich leicht zu identifizierende Bis(trimethylsilyl)methan übergeführt. Die nach dem Abtrennen des Lösungsmittels anfallende braune, hochviskose Flüssigkeit ist nur schwer aus konzentrierten Diethylether-Lösungen durch Übersichten mit Cyclopentan und langsames Eindiffundieren des unpolaren Lösungsmittels kristallin zu erhalten. In dem dunkelgelben Produkt lassen sich zwei unterschiedliche Kristallformen erkennen: zum einen klare, sargdeckelartige Kristalle ohne Kristall-Ether, zum anderen Etherhaltige Quader, die bereits nach vorsichtigem Trocknen leicht trübe anfallen und nach Stunden oder Tagen vollkommen amorph werden. Durch eine eingehende Untersuchung mit Röntgenbeugungsmethoden wurde schließlich sichergestellt, daß beide Kristallformen die gleiche Verbindung 5 enthalten (s. u.) und daß sie identisch mit dem aus der Reaktion von 1 mit Neopentyllithium in sehr geringen Mengen isolierten Produkt sind (Gl. 2).

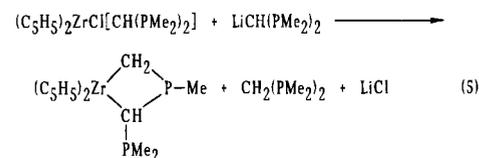
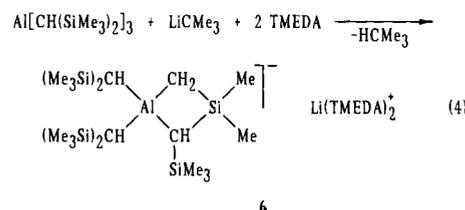


Obwohl Phosphanylmethanide sich als gute Nucleophile für Organoaluminium-Verbindungen erwiesen<sup>[5]</sup>, bildet sich 5 bemerkenswerterweise auch bei der Umsetzung von 1 mit Bis(dimethylphosphanyl)methyllithium<sup>[6]</sup>. Die Umsetzung erfolgt im Gegensatz zu LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bereits unter sehr viel mildereren Bedingungen und ist bereits nach 1 h bei Raumtemperatur beendet (Gl. 3). Das Produkt läßt sich aus reinem Diethylether ausschließlich zu den Etherhaltigen Kristallen 5 · Et<sub>2</sub>O umkristallisieren. Das bei der Reaktion

zu erwartende Nebenprodukt Diphosphanylmethan wird anhand seines charakteristischen <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums<sup>[6]</sup> eindeutig identifiziert.



Die hier beschriebene Deprotonierung des Dialuminium(4)-Derivats 1 mit starken und wegen ihrer hohen sterischen Abschirmung einer Adduktbildung nicht mehr zugänglichen Basen ähnelt einer kürzlich von uns beschriebenen Reaktion von Al[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit *tert*-Butyllithium<sup>[7]</sup> (Gl. 4), die ebenfalls unter Angriff auf eine Methyl-Gruppe an der Peripherie des Moleküls abläuft. Das entstehende Carbanion stabilisiert sich wie in 5 durch Wechselwirkung mit dem ungesättigten Aluminium-Atom, wobei aus dieser Umsetzung der viergliedrige Heterocyclus 6 resultiert. In entsprechender Weise, jedoch eindeutig auf intramolekularem Weg, belegt die Metallierung von Cp<sub>2</sub>ZrCl[CH(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit LiCH(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Gl. 5), daß die Lithium-Verbindung nicht nur ein gutes Nucleophil, sondern auch eine gute Base darstellt<sup>[8]</sup>.



### Charakterisierung von 5

Verbindung 5 löst sich leicht mit gelber Farbe in Diethylether und zeigt im UV/Vis-Spektrum bei  $\lambda = 374$  nm eine Absorptions-Bande, die für die Metall–Metall-Bindung zwischen Elementen der dritten Hauptgruppe charakteristisch ist und auch bei dem Edukt 1<sup>[9]</sup> sowie den entsprechenden Digallium(4)-<sup>[9]</sup> und Diindium(4)-Derivaten<sup>[10]</sup> auftritt. Die NMR-Spektren von 5 sind erwartungsgemäß sehr linienreich, lassen sich aber aufgrund der Intensitäten, charakteristischen chemischen Verschiebungen und eines 2D-NMR-Experiments eindeutig zuordnen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachten wir für die beiden Bis(trimethylsilyl)methyl-Reste am vierfach koordinierten Al-Atom, ähnlich wie in anderen, vergleichbaren Aluminaten<sup>[11]</sup>, zwei außerordentlich dicht zusammenliegende Singulets ( $\delta = 0.05$ ), da die SiMe<sub>3</sub>-Gruppen wegen der unsymmetrischen Umgebung diastereotop sind. Wenig tieffeldverschoben dazu treten zwei Resonanz-Signale gleicher Intensität auf ( $\delta = 0.11$  und 0.10), die wir dem intakten Substituenten am zweiten Al-Atom zuordnen, während für die Trimethylsilyl-Gruppe am Ring erwartungsgemäß nur ein Signal bei  $\delta = 0.04$  be-

obachtet wird, und die Resonanz-Signale der Methyl-Gruppen des Heterocyclus zu einem verbreiterten Singulett zusammenfallen.

Ein bemerkenswertes Spektrum zeigen die Protonen in  $\alpha$ -Stellung zu den Aluminium-Atomen: Bei  $\delta = -1.16$  erscheint mit der für Aluminate charakteristischen Tieffeldverschiebung das breite Resonanz-Signal der Methin-Protonen des Aluminat-Teils. Die entsprechenden Signale der Substituenten am ungesättigten Aluminium-Atom weisen dagegen eine Aufspaltung ( $\delta = -1.27$  und  $0.48$ ) und eine mit  $1.75$  ppm extreme Differenz der chemischen Verschiebungen auf. Wir führen diesen großen Unterschied auf die in diesem Molekülteil bestehende Anisotropie der Elektronenverteilung zurück, die vermutlich durch eine Hyperkonjugation des als guten Elektronendonator bekannten Substituenten<sup>[12]</sup> mit dem unbesetzten p-Orbital verursacht wird. Unter Berücksichtigung der noch zu diskutierenden Molekülgeometrie wird, ähnlich wie bei Alkenen<sup>[13]</sup>, das Signal des in der Knotenebene des p-Orbitals liegenden Wasserstoff-Atoms an der intakten  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe nach tiefem Feld verschoben; die  $\alpha\text{-C-H}$ -Bindung am Ring liegt dagegen nahezu parallel zum Orbital, und das Proton zeigt die ebenfalls von Alkenen<sup>[13]</sup> bekannte Hochfeldverschiebung. In Übereinstimmung mit der Symmetrie des Heterocyclus weisen daneben die chemisch nicht äquivalenten Protonen der Methylen-Gruppe zwischen Si und Al ein charakteristisches AB-Spektrum auf.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ließ sich leider nicht vollständig interpretieren; insbesondere eine Zuordnung zu den Methyl-Gruppen am Si-Atom des Rings war nicht möglich, da diese Signale unter den intensivsten Resonanz-Signalen verborgen liegen. Die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen am vierfach koordinierten Metall-Atom sind wiederum leicht an zwei eng beieinander liegenden Singulett zu erkennen. Daneben treten noch zwei weitere intensive Resonanz-Signale im Verhältnis 1:2 auf, die auf den  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Rest am zweiten Al-Atom und die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe am Ring zurückzuführen sind, wobei das intensivere Signal möglicherweise durch eine Überlagerung zweier Resonanz-Signale entsteht. Das 2D-NMR-Spektrum erlaubt die eindeutige Ermittlung der zu den Al-Atomen  $\alpha$ -ständigen C-Atome, deren Signale sich wegen des Quadrupolmoments von 5/2 für Al üblicherweise nur wenig vom Untergrund abheben und daher häufig nicht sicher anzugeben sind. Wie in anderen Aluminaten<sup>[11]</sup> erscheint das Signal für den Aluminat-Teil am weitesten zu hohem Feld verschoben ( $\delta = 2.1$ ). Die beiden C-Atome am dreifach koordinierten Al-Atom liegen dagegen erwartungsgemäß bei  $\delta = 19.3$  (Ring) und  $\delta = 16.6$  (1:  $\delta = 17.7$ ); der Methylen-Gruppe ist ein Signal bei  $\delta = 7.4$  zuzuordnen.

### Kristallstruktur von 5

Wie bereits oben beschrieben, kristallisiert 5 sowohl in Form Ether-haltiger als auch Ether-freier Kristalle aus. Von beiden Formen wurden die Kristallstrukturen bestimmt, die jedoch keine wesentlichen Unterschiede in der Molekülgeometrie ergaben. Bemerkenswerterweise zeigen die Ether-freien Kristalle immer eine sehr viel schlechtere Kristallqua-

lität, was sich insbesondere in der Anzahl der beobachtbaren Reflexe niederschlägt und auf eine starke Fehlordnung des Kations  $\text{Li}(\text{TMEDA})_2^+$  zurückzuführen ist. Soweit im Text Zahlenwerte angegeben sind, beziehen sich die in Klammern genannten Werte auf das Ether-freie System.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Strukturbestimmung. Durch die Koordination des intermediär erzeugten Carbanions an nur eines der Metall-Atome der Al-Al-Bindung entsteht eine heterocyclische Verbindung, die in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander ein gesättigtes, vierfach koordiniertes und ein ungesättigtes, dreifach koordiniertes Aluminium-Atom aufweist. Eine ähnliche Molekülgeometrie beobachteten wir kürzlich in den beiden bereits oben erwähnten Dialuminaten(5) 2 und 3<sup>[2]</sup>. Durch die unterschiedliche Koordination der Metall-Atome läßt sich das Molekül in zwei Hälften unterteilen, die sich signifikant in den Bindungslängen unterscheiden. Während man am dreifach koordinierten Al2 einen Al-C-Abstand von im Mittel  $201.9$  pm ( $202.3$  pm) beobachtet, erhält man für das vierfach koordinierte Al1 einen Mittelwert von  $205.4$  pm ( $210.2$  pm). Diese Differenz wird üblicherweise auch beim Vergleich ungesättigter Aluminiumtrialkyle<sup>[1,14]</sup> mit gesättigten Tetraalkylaluminaten<sup>[2,11]</sup> erhalten. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich jedoch beide Strukturen signifikant in der  $\text{H}_2\text{C-Al}$ -Bindungslänge (C83-Al1). Während sie im Ether-haltigen Produkt mit  $204.8(4)$  pm im normalen Bereich der Al-C-Bindungen liegt, verlängert sie sich im Ether-freien Kristall auf  $223.1(7)$  pm und liegt damit im Bereich verbrückender Al-C-Bindungen<sup>[15]</sup>. Eine bindende Wechselwirkung zwischen C83 und dem zweiten Aluminiumatom Al2 ist aber aufgrund eines sehr langen Abstands von  $334.5$  pm auszuschließen. Die Al-Al-Bindungslänge unterscheidet sich mit  $264.1(2)$  pm [ $266.5(3)$  pm] nur wenig vom Wert des Edukts 1 [ $266.0(1)$  pm]<sup>[1]</sup>; auch die übrigen Abstände im Ring entsprechen Standardwerten.

Mit Torsionswinkeln von  $25.7$ ,  $-42.3$ ,  $44.3$ ,  $-37.8$  und  $15.5^\circ$  innerhalb des Rings stellt sich für 5  $\cdot \text{Et}_2\text{O}$  eine Konformation ein, die annähernd der für die twist-Form beschriebenen Abfolge von  $a$ ,  $-b$ ,  $c$ ,  $-b$  und  $a$  entspricht<sup>[16]</sup>. Für die Ether-freien Kristalle verändern sich die Werte zu  $22.9$ ,  $-17.5$ ,  $1.8$ ,  $10.2$  und  $-18.1^\circ$  und ergeben damit eher eine envelope-Konformation ( $a$ ,  $-b$ ,  $0$ ,  $b$ ,  $-a$ )<sup>[16]</sup>. Durch die geänderte Konformation des Heterocyclus und die sehr lange Al- $\text{CH}_2$ -Bindung beobachtet man für das Ether-freie Produkt eine deutliche Aufweitung aller Ringinnenwinkel, wobei erwartungsgemäß am vierfach koordinierten Al1 mit  $85.6^\circ$  ( $85.7^\circ$ ) der kleinste Wert beobachtet wird. Möglicherweise aufgrund sterischer Wechselwirkungen ist der Winkel Al1-Al2-C3 am planar umgebenen Al2 auf  $149.2(1)^\circ$  [ $141.3(2)^\circ$ ] extrem aufgeweitet.

Das Atom H3 der Methin-Gruppe liegt mit den beiden Aluminium-Atomen nahezu ideal in einer Ebene [Torsionswinkel Al1-Al2-C3-H3  $179.8^\circ$  ( $-179.3^\circ$ )]; dadurch stellt sich für die freie Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe an Al2 eine Konformation ein, in der sich beide C-Si-Bindungen optimal für eine Hyperkonjugation mit dem unbesetzten p-Orbital am Metall-Atom anordnen [Al1-Al2-C3-Si5  $-65.8^\circ$  ( $-64.6^\circ$ ); Al1-Al2-C3-Si6  $68.5^\circ$  ( $71.0^\circ$ )]; der

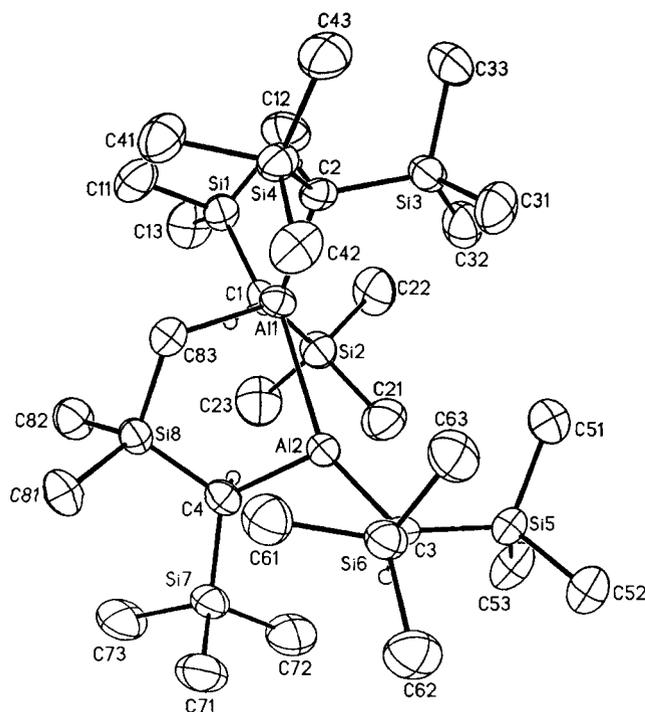


Abb. 1. Molekülmodell der Anionenteilstruktur von  $5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ; die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 40% skaliert; zur besseren Übersicht sind die Wasserstoff-Atome von Methylgruppen nicht, die übrigen ohne Bezeichnung (analog der zugehörigen C-Bezeichnung) und mit willkürlichem Radius eingezeichnet

Winkel zum leeren Orbital ergibt sich daraus zu  $19\text{--}25^\circ$ . Ähnliche Verhältnisse trifft man in allen von uns kristallstrukturanalytisch untersuchten Bis(trimethylsilyl)methylaluminium-Verbindungen an<sup>[1,2,9,10,17]</sup>, so daß offensichtlich in allen Derivaten mit ungesättigtem Al-Atom ein Elektronentransfer von dem als guten Elektronendonator bekannten Substituenten<sup>[12]</sup> in das unbesetzte p-Orbital am Aluminium-Atom eintritt. Am gesättigten Metall-Atom in Tetraalkylaluminaten wird dagegen eine durch sterische Wechselwirkungen beeinflusste Konformation eingestellt, in der hyperkonjugative Effekte, wie erwartet, keine Rolle mehr spielen und in der zwei  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Reste meist nahezu senkrecht zueinander stehen<sup>[2,11]</sup>. Entsprechendes gilt auch für den Aluminat-Teil in **2**, allerdings ordnet sich einer der Substituenten bemerkenswerterweise so an, daß die zentrale C2–H2-Bindung mit den Al-Atomen annähernd in einer Ebene liegt [ $\text{Al2–Al1–C2–H2 } 172.5^\circ$  ( $168.5^\circ$ )].

Durch die beschriebene Molekülkonformation erklärt sich das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methin-Protonen am dreifach koordinierten Metall-Atom; H3 hält sich im zeitlichen Mittel in der Knotenebene des p-Orbitals auf, während H4 am Ringatom C4 auf der Ringebene nahezu senkrecht steht [ $\text{Al1–Al2–C4–H4 } 62.8^\circ$  ( $-84.5^\circ$ )] und daher parallel zum p-Orbital liegt. Durch die magnetische Anisotropie tritt eine Differenz der chemischen Verschiebungen beider Protonen von 1.75 ppm auf, wobei wir in Analogie zu Alkenen und dem Edukt **1** das nach tiefem Feld verschobene Signal dem Proton in der Knotenebene zuordnen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstüt-

zung. Herrn Prof. Dr. G. Müller und Herrn A. Straub vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Konstanz sowie Herrn Prof. Dr. S. Pohl und Herrn W. Saak vom Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg danken wir für die Sammlung von Datensätzen zur Kristallstrukturbestimmung.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Ar in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt (*n*-Pentan und Cyclopentan über  $\text{LiAlH}_4$ ; Diethylether über  $\text{Na/Benzophenon}$ ). TMEDA wurde über Na destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt.  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  erhielten wir nach Lit.<sup>[4]</sup>,  $\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$  nach Lit.<sup>[6]</sup> und  $\text{EtLi}$  nach Lit.<sup>[18]</sup>.

**2 aus 1 und Ethyllithium:** 0.47 g (0.68 mmol) **1** werden in 25 ml *n*-Pentan und 6 ml TMEDA gelöst. Dazu tropft man bei  $-50^\circ\text{C}$  1.02 ml einer 0.67 M Lösung (0.68 mmol) von Ethyllithium in Benzol. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt 0.5 h weiter. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, in möglichst wenig Diethylether gelöst und durch Übersichten mit Cyclopentan und langsames Eindiffundieren des unpolaren Lösungsmittels bei  $-30^\circ\text{C}$  auskristallisiert; Ausb. 0.53 g (84%) **2**, gelbe Kristalle<sup>[2]</sup>.

**5 aus 1 und  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ :** 0.42 g (0.61 mmol) **1** werden in 30 ml *n*-Pentan gelöst und mit 4.5 ml TMEDA versetzt. Bei  $-45^\circ\text{C}$  werden 0.91 ml einer 0.67 M Lösung (0.61 mmol) von  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ , verdünnt mit 12 ml Diethylether, tropfenweise zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird 20 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. abdestilliert. Der hochviskose Rückstand wird in 1 ml Diethylether gelöst, mit Cyclopentan überschichtet und bei  $-30^\circ\text{C}$  durch langsames Eindiffundieren umkristallisiert; Ausb. 0.52 g (92%; teilweise aber Etherhaltige Kristalle; s. Text) **5**, gelbe Kristalle.

**5 aus 1 und  $\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$ :** Zu einer Lösung von 370 mg (0.54 mmol) **1** in 20 ml *n*-Pentan und 2.5 ml TMEDA tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  76 mg (0.54 mmol)  $\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$ , gelöst in 20 ml Diethylether. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 1 h und destilliert alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit 2 ml Diethylether aufgenommen, filtriert und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei erhält man geringe Mengen von nicht umgesetztem **1**. Die überstehende Lösung wird eingeeengt, und, wie oben, läßt man langsam Cyclopentan bei  $-30^\circ\text{C}$  eindiffundieren. Die gelben Kristalle lassen sich zur weiteren Reinigung aus Diethylether umkristallisieren; Ausb. 0.34 g (63%) **5** ·  $\text{Et}_2\text{O}$ , gelbe, leicht verwitternde Kristalle.

**Charakterisierung von 5:** Zers.-P. (unter Ar, zugeschmolzene Kapillare):  $156\text{--}160^\circ\text{C}$  (**5**) bzw.  $157^\circ\text{C}$  (**5** ·  $\text{Et}_2\text{O}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (500.139 MHz,  $[\text{D}_{10}]$ Diethylether):  $\delta = 2.48$  (s, 8H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.32 (s, 24H,  $\text{NCH}_3$ ), 0.48 (s, 1H,  $\text{AlCH}$ , dreifach koordiniertes Al, intakter Substituent), 0.11 und 0.10 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ , dreifach koordiniertes Al, intakter Substituent), 0.08 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.049 und 0.047 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ , Aluminat-Teil), 0.04 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ , Ring),  $-0.71$  (AB-System, Abstand der Linien: 12.8, 24.0 und 12.8 Hz, 2H,  $\text{AlCH}_2\text{Si}$ ),  $-1.16$  (s, 2H,  $\text{AlCH}$ , Aluminat),  $-1.27$  (s, 1H,  $\text{AlCH}$ , dreifach koordiniertes Al, Ring). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.76 MHz,  $[\text{D}_{10}]$ Diethylether):  $\delta = 58.4$  ( $\text{NCH}_2$ ), 47.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 19.3 ( $\text{AlCH}$ , dreifach koordiniertes Al, Ring), 16.6 ( $\text{AlCH}$ , dreifach koordiniertes Al, intakter Substituent), 7.4 ( $\text{AlCH}_2\text{Si}$ ), 6.4 und 6.3 ( $\text{SiMe}_3$ , Aluminat-Teil), 5.8 ( $\text{SiMe}_3$ , Ring), 5.4 ( $\text{SiMe}_3$ , dreifach koordiniertes Al, intakter Substituent), 2.1 (br.,  $\text{AlCH}$ , Aluminat-Teil). – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1289\text{m}$ , 1244s ( $\delta\text{CH}_3$ ); 1182w, 1157m, 1127m, 1096w, 1069w (vCC, vCN, vCO); 1015s ( $\delta\text{CH}$ ); 947m, 843vs; 775s, 741m, 723sh [ $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$ ]; 667 ( $\nu_{\text{as}}\text{SiC}$ );

623sh, 615w ( $v_s\text{SiC}$ ); 588 vw; 563w [ $v\text{AlC}(\text{H}_2)$ ]; 527w, 490w, 442w ( $v\text{AlC}$ ); 339 ( $\delta\text{SiC}$ ). – UV (Diethylether;  $c = 0.001 \text{ mol/l}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ ): 240 (2100), 375 (70). –  $5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ :  $\text{C}_{44}\text{H}_{117}\text{Al}_2\text{LiN}_4\text{OSi}_8$  (1004.0): ber. H 11.7, Al 5.4, Li 0.7, N 5.6; gef. H 11.8, Al 5.2, Li 0.7, N 5.3.

**Kristallstrukturbestimmung von  $5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ :** Quaderförmige Einkristalle von  $5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  wurden durch langsames Eindiffundieren von Cyclopentan in eine konzentrierte etherische Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.  $\text{C}_{44}\text{H}_{117}\text{Al}_2\text{LiN}_4\text{OSi}_8$  (1004.0); Kristallgröße  $0.6 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}$ ; Vierkreisdiffraktometer CAD4;  $\theta$ - $2\theta$ -Scan; Meßtemperatur  $-80^\circ\text{C}$ ; monoklin;  $P2_1/n$  (Nr. 14<sup>[19]</sup>);  $a = 1273.5(3)$ ,  $b = 3378.2(4)$ ,  $c = 1576.7(3) \text{ pm}$ ;  $\beta = 93.78(1)^\circ$ ;  $V = 6768 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ;  $d_{\text{ber.}} = 0.985 \text{ g/cm}^3$ ;  $Z = 4$ ; Meßbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.1 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$ ; 9981 unabhängige Reflexe, 8137 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ; 941 verfeinerte Parameter; Programm SHELXTL PLUS<sup>[20]</sup>; Strukturlösung nach Direkten Methoden; Verfeinerung in drei Blöcken, alle Blöcke mehrfach miteinander verfeinert;  $R = 0.065$ ,  $R_g = 0.044$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ ; max. Restelektronendichte  $0.69 \cdot 10^{30} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$ . – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al1–Al2 264.1(2), Al1–C83 204.8(4), Al2–C4 203.4(4), C4–Si8 187.4(4), Si8–C83 185.8(5), Al1–C1 207.0(4), Al1–C2 204.3(4), Al2–C3 200.3(4); Al1–Al2–C4 94.8(1), Al2–C4–Si8 108.6(2), C4–Si8–C83 110.5(2), Si8–C83–Al1 114.7(2), C83–Al1–Al2 85.6(1), C1–Al1–C83 104.8(2), C2–Al1–C83 113.1(2), C1–Al1–Al2 105.1(1), C2–Al1–Al2 129.8(1), C1–Al1–C2 113.3(2), Al1–Al2–C3 149.2(1), C3–Al2–C4 115.0(2)<sup>[21]</sup>.

**Kristallstrukturbestimmung von 5:** Sargdeckelförmige Kristalle von 5 wurden durch langsames Eindiffundieren von Cyclopentan in eine konzentrierte etherische Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.  $\text{C}_{40}\text{H}_{107}\text{Al}_2\text{LiN}_4\text{Si}_8$  (929.9); Kristallgröße  $0.5 \times 0.6 \times 0.6 \text{ mm}$ ; Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2;  $\omega$ - $2\theta$ -Scan; Meßtemperatur  $25^\circ\text{C}$ ; monoklin;  $P2_1/n$  (Nr. 14<sup>[19]</sup>);  $a = 1975.2(2)$ ,  $b = 1781.9(2)$ ,  $c = 1998.6(2)$ ;  $\beta = 115.91(1)^\circ$ ;  $V = 6327 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ;  $d_{\text{ber.}} = 0.976 \text{ g/cm}^3$ ;  $Z = 4$ ; Meßbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.2 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$ ; 7745 unabhängige Reflexe, 4340 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ; 496 verfeinerte Parameter; Programm SHELXTL PLUS<sup>[20]</sup>; Strukturlösung nach Direkten Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix;  $R = 0.078$ ,  $R_g = 0.058$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ ; max. Restelektronendichte  $0.63 \cdot 10^{30} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$ . – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al1–Al2 266.5(3), Al1–C83 223.1(7), Al2–C4 201.8(8), C4–Si8 187.1(6), Si8–C83 186.1(8), Al1–C1 202.6(8), Al1–C2 204.8(6), Al2–C3 202.7(5); Al1–Al2–C4 105.2(2), Al2–C4–Si8 110.4(4), C4–Si8–C83 112.8(3), Si8–C83–Al1 121.0(3), C83–Al1–Al2 85.7(2), C1–Al1–C83 106.0(3), C2–Al1–C83 111.9(3), C1–Al1–Al2

109.9(2), C2–Al1–Al2 129.1(2), C1–Al1–C2 109.9(3), Al1–Al2–C3 141.3(2), C3–Al2–C4 111.2(3)<sup>[21]</sup>.

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 1113.  
 [2] W. Uhl, A. Vester, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 941.  
 [3] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9.  
 [4] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.  
 [5] H. H. Karsch, K. Zellner, J. Lachmann, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 109; dort zitierte Literatur.  
 [6] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1979**, *34B*, 1178.  
 [7] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *579*, 75.  
 [8] H. H. Karsch, G. Grauvogel, M. Kawecky, P. Bissinger, *Organometallics* **1993**, *12*, 2757.  
 [9] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.  
 [10] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139.  
 [11] W. Uhl, J. E. O. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 225; W. Uhl, E. Schnepf, J. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *613*, 67; W. Uhl, M. Koch, A. Vester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 359; W. Uhl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 1349.  
 [12] H. Bock, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4429; H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9.  
 [13] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.  
 [14] J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1986**, *5*, 1812; A. F. M. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 881; siehe auch Lit.<sup>[17]</sup>.  
 [15] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 37; 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; J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2538.  
 [16] R. Allmann in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements* (Ed.: A. L. Rheingold), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1977**.  
 [17] M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277; W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 9; W. Uhl, M. Layh, G. Becker, K. W. Klinkhammer, T. Hildenbrand, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1547.  
 [18] In Anlehnung an: T. V. Talalaeva, K. A. Kocheshkov, *J. Gen. Chem. USSR* **1953**, *23*, 399.  
 [19] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, **1989**, Bd. A.  
 [20] *SHELXTL PLUS*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., **1989**.  
 [21] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57443, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[228/93]