

Umsetzung von Isothiocyanaten und Isonitrilen mit $R_2Al-AlR_2$ [$R = CH(SiMe_3)_2$]; ein- und zweifache Insertion von Isonitril in die Aluminium-Aluminium-Bindung

Werner Uhl^{*a}, Uwe Schütz^a, Wolfgang Hiller^b und Maximilian Heckel^b

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg^a,
Postfach 2503, 26111 Oldenburg, Germany

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching, Germany

Eingegangen am 8. März 1994

Key Words: Al–Al bond, insertion of isonitriles

Reaction of Isothiocyanates and Isonitriles with $R_2Al-AlR_2$ [$R = CH(SiMe_3)_2$]; Single and Double Insertion of Isonitrile into the Al–Al Bond

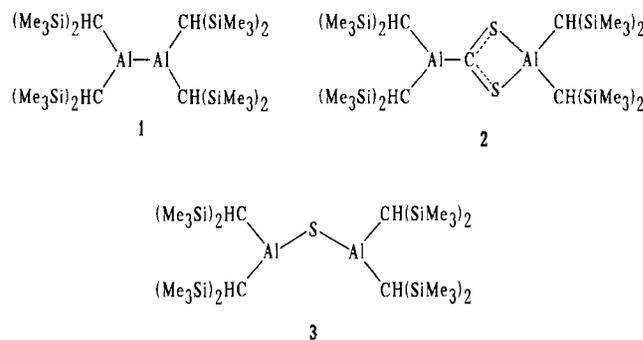
Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminium(4) **1** reacts with phenyl or *tert*-butyl isothiocyanate with cleavage of the C=S double bond. Two compounds are formed: $R_2Al-S-AlR_2$ [$R = CH(SiMe_3)_2$] **3** and $R_2Al-C(NR')-AlR_2$ (**4** $R' = C_6H_5$; **5** $R' = CMe_3$) with a sulfur atom or an isonitrile group inserted between the aluminium atoms. Compounds **4** and **5** were isolated in high yield by the reaction of **1** with the appropriate isonitriles. By using an excess of phenyl isonitrile a dark red compound **6** is obtained with two isonitrile units inserted into the Al–Al bond and formation of a C–C

single bond. According to crystal structure determinations of **4** and **6** a three-membered heterocycle is formed by the interaction of the nitrogen lone-pair to one of the Al atoms in **4**, while in **6** both Al atoms are four-coordinated by bonding to a nitrogen and a carbon atom with formation of two across the C–C bond anellated four-membered heterocycles. As shown by NMR spectroscopy the molecular structure of **4** with one stereochemically saturated and one unsaturated Al atom is unchanged in solution even upon heating to 100°C.

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminium(4) (**1**)^[1] sollte aufgrund der Al–Al-Bindung und der formalen Zweiwertigkeit beider Al-Atome reduzierende Eigenschaften besitzen und Insertionsreaktionen zugänglich sein. In diesem Zusammenhang berichteten wir kürzlich^[2] über die Umsetzung von **1** mit Schwefelkohlenstoff, die zu zwei Verbindungen führt. Nur zum kleineren Teil wird ein Produkt isoliert, in dem ein vollständiges CS₂-Molekül in die Al–Al-Bindung eingeschoben wird (**2**) und in dem die beiden Schwefelatome ein Al-Atom chelatartig einschließen. Im Hauptprodukt **3** wird unter Aufbrechen einer S–C-Bindung lediglich ein Schwefelatom eingefügt, wobei eine Verbindung mit gewinkeltm Al–S–Al-Fragment und zwei dreifach-kooordinierten Metallatomen entsteht. Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zur Reaktivität von **1** führten wir auch Umsetzungen mit Isothiocyanaten durch, über die wir hier berichten.

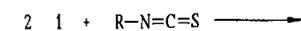
Umsetzungen der Dialuminiumverbindung **1** mit Isothiocyanaten

Vereinigt man eine Lösung der Dialuminiumverbindung **1** mit einer äquivalenten Menge Phenylisothiocyanat, so tritt innerhalb weniger Minuten eine Farbänderung über dunkelgelb nach orangerot ein. Durch Umkristallisieren aus Cyclopentan lassen sich zwei Produkte stark unterschiedlicher Löslichkeit voneinander trennen. Aufgrund der NMR-Spektren handelt es sich bei der leichter löslichen,

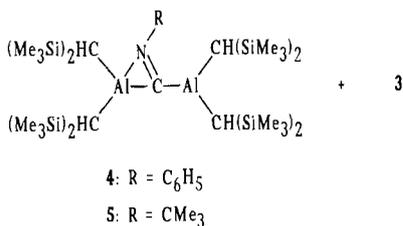


farblosen Komponente um das oben erwähnte Dialuminiumsulfid **3**, das wegen seiner guten Löslichkeit in Pentan selbst in reiner Form nur schwer vollständig auszukristallisieren ist und daher im allgemeinen nur in geringer Ausbeute isoliert wurde. NMR-spektroskopisch läßt sich aber zeigen, daß **3** neben äquivalenten Mengen der zweiten, bisher unbekanntem Verbindung **4** als einziges Produkt dieser Reaktion anfällt. **4** kristallisiert in gelben Kristallen als schwerer lösliche Komponente in einer Ausbeute von 44%, bezogen auf **1**. Die Bildung von **3** sowie das Fehlen von Schwefel in der Elementaranalyse von **4** belegen einen Reaktionsverlauf, in dem die C=S-Doppelbindung des Isothiocyanats geöffnet und eine Hälfte des Edukts **1** durch Insertion von Schwefelatomen unter Bildung von **3** verbraucht wird. Dabei entsteht formal intermediär ein

Phenylisonitril-Fragment, das ebenfalls unter Isertion in die Al–Al-Bindung mit dem verbliebenen Teil von **1** reagiert (Gl. 1).



(1)



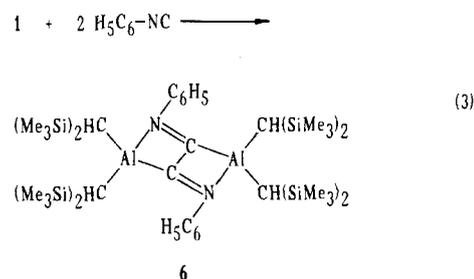
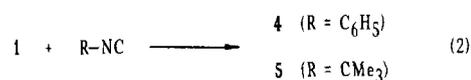
Die in Gleichung (1) wiedergegebene Strukturformel für **4** mit einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem ungesättigten Al-Atom unter Bildung eines dreigliedrigen Heterocyclus entspricht den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmung (s. u.). Auch *tert*-Butylisothiocyanat reagiert mit **1** unter Bildung von **3** und einem Insertionsprodukt des entsprechenden Isonitrils (**5**) (Gl. 1), das in seinen Spektren weitgehend mit **4** übereinstimmt. Wegen der guten Löslichkeit von **5** in Pentan gelingt die Trennung von **3** nur unvollständig; als erste Fraktion erhält man eine Mischung von **3** und **5**, und erst in einer zweiten Fraktion werden kleine Mengen reines **5** isolierbar. Die Reaktion von Methylisothiocyanat mit **1** nimmt dagegen einen anderen, bisher ungeklärten Verlauf^[3], in dem das Dialuminiumsulfid **3** nur in geringem Umfang entsteht.

Zu **4** und **5** ähnliche Verbindungen mit dreigliedrigem Heterocyclus und C=N-Doppelbindung kennt man auch aus der Übergangsmetallchemie, beispielsweise aus der Insertion von Isonitril in eine Zr–Me-Bindung^[4]. Die Hydroaluminierung von Isonitrilen führt zu C=N-Doppelbindungen in Nachbarschaft zu ungesättigten Al-Atomen, allerdings weichen diese Verbindungen der Bildung von Dreiringen durch Dimerisierung zu sechsgliedrigen Heterocyclen aus^[5].

Umsetzungen der Dialuminiumverbindung **1** mit Isonitrilen

Die Reaktionen nach Gl. (1) legen nahe, daß **4** und **5** in reiner Form aus **1** und R–NC^[6] mit höherer Ausbeute gezielt darzustellen sind. *tert*-Butylisonitril ergibt nach Gl. (2) das Insertionsprodukt **5** mit über 80% Ausbeute; mit Phenylisonitril erhält man aber beim Umkristallisieren zunächst eine in Pentan schwerlösliche dunkelrote Verbindung (**6**), in der aufgrund des Integrationsverhältnisses im ¹H-NMR-Spektrum zwei Phenylisonitrilgruppen enthalten sind. Erst in einer zweiten Fraktion läßt sich das Produkt der 1:1-Insertion **4** in reiner Form isolieren; die Ausbeute an **4** fällt dadurch mit annähernd 55% niedrig aus. Das dunkelrote Produkt **6** wird aus **1** und Phenylisonitril im Verhältnis 1:2 als Rohprodukt nahezu quantitativ erhalten (Gl. 3), fällt kristallin aber lediglich mit 50% Ausbeute an.

Seine Konstitution wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung ermittelt (s. u.).



Charakterisierung von **4**, **5** und **6**

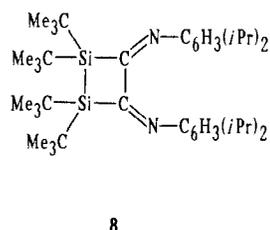
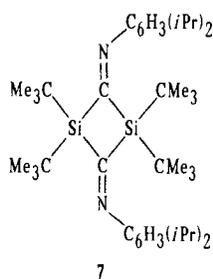
In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum der *tert*-Butylverbindung **5** bei Raumtemperatur zwei Signale für die Methinprotonen bei $\delta = -1.01$ und -0.15 . Während das zu hohem Feld verschobene Signal in dem für Bis(trimethylsilyl)methyl-Verbindungen mit vierfach koordiniertem Al-Atom charakteristischen Bereich liegt, erscheint die nach tiefem Feld verschobene Resonanz im Bereich ungesättigter Al-Verbindungen^[7,8]. Die Trimethylsilylgruppen ergeben drei Singulett im Integrationsverhältnis 1:2:1, wobei in Analogie zu entsprechenden Tetraalkylaluminaten^[8] die Trimethylsilylgruppen am vierfach koordinierten Metallatom unterschiedliche chemische Umgebungen aufweisen. Das Phenylderivat **4** zeigt abgesehen von geringfügigen Änderungen in den chemischen Verschiebungen ein entsprechendes ¹H-NMR-Spektrum für die CH(SiMe₃)₂-Protonen, allerdings sind die Signale der Trimethylsilylgruppen am vierfach koordinierten Al-Atom deutlich aufeinander zugerückt und signifikant verbreitert. Beim Abkühlen einer Probe in Toluol erreichen sie rasch die übliche, schmale Linienbreite, während sie beim Erwärmen auf 40°C zusammenfallen und bis 100°C ein scharfes Singulett ergeben. Die übrigen Resonanzen bleiben im gesamten Temperaturbereich unverändert. Daraus ergeben sich zwei wichtige Folgerungen: Zum einen ist die chemische Nicht-Äquivalenz der Trimethylsilylgruppen am vierfach koordinierten Al-Atom wahrscheinlich auf eine gehinderte Rotation der voluminösen Substituenten zurückzuführen. Zum anderen weist das Molekül selbst bei 100°C in Lösung die im festen Zustand ermittelte Form mit drei- und vierfach koordinierten Al-Atomen nebeneinander auf, ohne daß ein schneller Wechsel des N-Atoms eintritt.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **6** zeigt die erwartete Aufspaltung der Trimethylsilylresonanzen sowie eine für vierfach koordinierte Al-Atome erwartete Verschiebung der Methinprotonenresonanz nach hohem Feld ($\delta = -0.52$), die allerdings nicht so ausgeprägt ist wie in **4** und **5** oder in einfach negativ geladenen Tetraalkylaluminaten^[7,8]. Mögli-

cherweise besteht hier ein Zusammenhang mit der kristallstrukturanalytisch ermittelten schwächeren Wechselwirkung zwischen Aluminium- und Stickstoffatom im Vergleich zu **4**.

In den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man für die zentralen Kohlenstoffatome in **4** und **5** mit $\delta = 320.2$ und 302.2 eine bemerkenswerte Entschirmung. Im gleichen Bereich liegt mit $\delta = 318.8$ das Carbonylkohlenstoffatom von $(Me_3Si)_2C=O$, dessen ungewöhnliche Lage auf eine niedrige elektronische Anregungsenergie und eine Anhäufung negativer Ladung zurückgeführt wurde^[9]. In Verbindung **6** mit Al-C₂-Al-Brücke erhält man mit $\delta = 236.5$ immer noch eine beträchtliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zu dem für C=N-Doppelbindungen in organische Verbindungen charakteristischen Bereich von $\delta = 150$ bis 180 ^[10].

Alle Insertionsprodukte von Isonitrilen in die Al-Al-Bindung zeigen eine stark ausgeprägte Eigenfarbe (**4** und **5** dunkelgelb, **6** dunkelrot). In den UV/Vis-Spektren beobachten wir neben Absorptionen <300 nm, die im wesentlichen auf bereits früher beschriebene^[11] hyperkonjugative Wechselwirkungen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen zu den Aluminiumatomen zurückgehen, für die Monoisonitril-Derivate ein Signal bei 449 (**4**) und 437 nm (**5**) bzw. für das Produkt der zweifachen Insertion **6** 502 nm. Die bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorption in **6** steht im Einklang mit einer zunehmenden Delokalisation der Elektronen in dem konjugierten 1,4-Diazabutadien-System und wurde bereits früher in der Arbeitsgruppe von Weidenbruch an den siliciumorganischen Verbindungen **7** mit isolierten und **8** mit konjugierten C=N-Doppelbindungen (560 bzw. 613 nm)^[12] beobachtet. Die Farbigkeit der Verbindungen dürfte, ähnlich wie für Disilylketone ausführlich beschrieben^[9], auf eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit der Element-Kohlenstoff- σ -Bindung und eine daraus resultierende Erniedrigung der Anregungsenergie zurückgehen. Neben den üblichen $n-\pi^*$ - werden dabei auch $\sigma(Si-C)-\pi^*$ -Übergänge diskutiert^[9]. In den IR-Spektren lassen sich den C=N-Valenzschwingungen jeweils zwei dicht zusammenliegende Absorptionen im Bereich von 1461 bis 1505 cm^{-1} zuordnen.



Kristallstrukturbestimmungen

Abb. 1 zeigt das Molekülmodell von **4**. Ein Phenylisonitril-Molekül hat sich in die Al-Al-Bindung eingeschoben, und unter Ausbildung eines dreigliedrigen AlCN-Heterocyclus erreicht ein Al-Atom durch eine Wechselwirkung zum

freien Elektronenpaar am Stickstoffatom die Koordinationszahl vier. **4** ist im Festkörper statistisch fehlgeordnet, so daß N zwei Positionen einnimmt und drei- und vierfach koordinierte Aluminiumatome sich überlagern; mit gesplitteten Positionen für N und die Phenylgruppe war aber eine Verfeinerung der Strukturparameter ohne Einschränkung möglich.

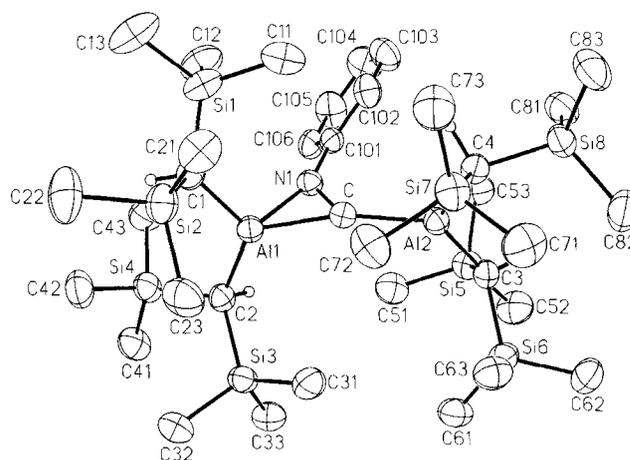


Abb. 1. Molekülmodell von **4**; die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 40% skaliert; zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome von Methylgruppen nicht, die übrigen Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius eingezeichnet. Von der statistisch auf zwei Positionen (N1, C101 bis C106 bzw. N2, C111 bis C116) fehlgeordneten NC_6H_5 -Gruppe wird nur eine Position abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al1-C 200.7(3), Al2-C 200.3(3), Al1-N1 184.9(5), Al2-N2 187.8(5), C-N1 130.6(5), C-N2 132.2(6), Al1-C1 196.7(3), Al1-C2 196.7(3), Al2-C3 196.2(3), Al2-C4 196.5(3); Al1-C-Al2 162.6(2), Al1-C-N1 63.8(2), C-N1-Al1 76.9(3), N1-Al1-C 39.3(2), Al2-C-N2 65.1(3), C-N2-Al2 75.3(3), N2-Al2-C 39.7(2), Al1-C-N2 132.3(3), Al2-C-N1 133.5(3)

Während die C=N-Doppelbindung mit im Mittel 131.4 pm im Vergleich zum Standardwert von 128 pm^[13] wenig verlängert ist, beobachtet man bemerkenswert kleine Al-N- (186.4 pm) und Al-C-Bindungslängen (200.5 pm). Insbesondere die Al-N-Bindungen sind sehr viel kürzer als für eine „dative“ Bindung nach Haaland^[14] (≈ 208 pm) erwartet. Aufgrund der genannten Abstände ergibt sich ein annähernd gleichseitiges Dreieck mit einer kurzen Seite für die C=N-Doppelbindung, woraus am Al-Atom ein Winkel N1Al1C von lediglich 39.5° resultiert. Ähnlich kleine Winkel wurden bereits an anderen ungesättigten Heterocyclen mit Beteiligung von Hauptgruppenelementen (**9**–**11**) beobachtet, wobei der Winkel am Sn-Atom in **9**^[15] mit 36.6° nochmals um 3° kleiner ausfällt (**10**: 48.4°^[16], **11**: 45.2°^[17]). Das zentrale Kohlenstoffatom C sowie N1 in **4** sind nahezu ideal planar umgeben; das exo-Aluminiumatom ragt 3.0 bzw. 4.4 pm, das *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylrings 3.9 bzw. 7.3 pm aus der Ringebene heraus. Die Winkel zu den terminalen Atomen sind zum Teil extrem aufgeweitet: Al1-C-Al2 162.6°, Al1-N1-C101 156.5° und Al2-N2-C111 157.1°. Die übrigen Bindungswinkel liegen im Bereich von 110 bis 130°.

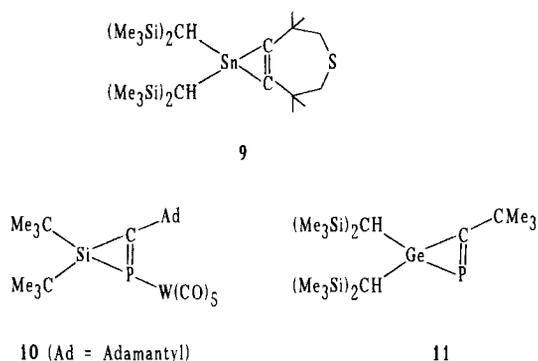


Abb. 2 zeigt ein Molekülmodell von **6**, in dem zwei Isonitrileinheiten unter Knüpfung einer C–C-Einfachbindung in die Al–Al-Bindung eingeschoben wurden. Das Molekül liegt auf einer kristallographischen zweizähligen Achse, die die C–C-Bindung im Molekülzentrum halbiert. Im Unterschied zu **4** werden zur Verminderung der Winkelspannung viergliedrige AlC₂N-Heterocyklen ausgebildet; der Winkel am Aluminium erhöht sich dadurch auf 65.8°. Bemerkenswerterweise nehmen die endo-Atomabstände im Vergleich zum Dreiring in **4** beträchtlich zu, womit die besonderen Bindungsverhältnisse in dreigliedrigen Heterocyklen deutlich unterstrichen werden^[18]: Al1–C3 fällt mit 207.5 pm wesentlich länger als vergleichbare Standardwerte aus, und Al–N1a liegt mit 204.0 pm annähernd in dem Bereich, den Haaland^[14] als charakteristisch für „dative“ Al–N-Bindungen ansieht. Die Bindungslänge C3–C3a entspricht dagegen mit 149.2 pm dem zwischen sp²-C-Atomen erwarteten Wert^[13], und die C=N-Bindung bleibt mit 131.0 pm im Vergleich zu **4** nahezu unverändert.

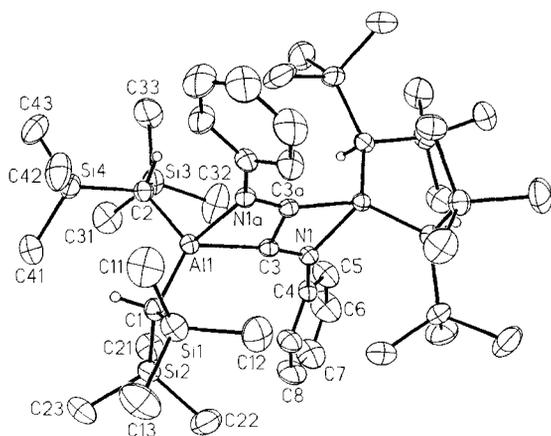


Abb. 2. Molekülmodell von **6**; die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome sind auf 40% skaliert; zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome von Methylgruppen nicht, die übrigen Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al1–N1a 204.0(2), Al1–C3 207.5(2), C3–C3a 149.2(3), C3–N1 131.0(2), Al1–C1 197.6(2), Al1–C2 199.4(2); Al1–N1a–C3a 97.8(1), Al1–C3–C3a 90.7(2), N1–C3–C3a 105.6(2), N1a–Al1–C3 65.78(6), Al1–C3–N1 162.9(1); Al1–N1a–C4a 138.4(1), C3–N1–C4 123.8(2); die mit a gekennzeichneten Atome werden durch die Symmetrieeoperation $-x, y, -z + 1/2$ erzeugt

Die Flächennormalen der beiden über die C3–C3a-Bindung anellierten Heterocyklen schließen einen Winkel von 8.1° ein. Die Ringe sind nicht planar, sondern um die Achse Al1...C3a mit 4.6° gefaltet. Während das N-Atom nahezu ideal planar umgeben ist und mit 0.4 pm nur geringfügig aus der Ebene der umgebenden Atome herausragt, steht das Atom C3 mit 6.4 pm deutlicher oberhalb der Ebene aus den Nachbaratomen. Den größten Bindungswinkel beobachtet man mit 162.9° an C3 für die Gruppe Al1C3N1.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige finanzielle Unterstützung. Herrn *J. Riede* danken wir für die Mitarbeit bei der Sammlung der Datensätze am Diffraktometer.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt (*n*-Pentan und Cyclopentan über LiAlH₄; Toluol und Benzol über Na/Benzophenon). Die käuflichen Reagenzien H₅C₆N=C=S, Me₃CN=C=S und Me₃C–NC wurden IR-spektroskopisch auf Reinheit geprüft und ohne weitere Reinigung eingesetzt. **1** erhielten wir nach Lit.^[11], H₅C₆–NC nach Lit.^[19].

Umsetzung von 1 mit H₅C₆N=C=S: Eine Lösung von 0.30 g (0.434 mmol) **1** in *n*-Pentan wird bei Raumtemp. mit 0.052 ml (0.434 mmol) Phenylisothiocyanat versetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich von hellgelb nach orange. Nach 20 min destilliert man alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand fraktioniert aus Cyclopentan (20°C/–30°C). 1. Fraktion: 0.15 g (44% bezogen auf **1**) gelbe Kristalle von **4**; 2. Fraktion: 0.07 g (22% bezogen auf **1**) farblose Plättchen von **3**.

Synthese von 4: Eine Lösung von 0.53 g (0.767 mmol) **1** in 50 ml *n*-Pentan wird bei –25°C mit 0.081 ml (0.767 mmol) Phenylisocyanid versetzt. Die Farbe ändert sich augenblicklich von hellgelb nach orangebraun. Man erwärmt auf Raumtemp., läßt 1 h rühren und destilliert alle flüchtigen Komponenten i. Vak. ab. Der Rückstand wird aus Cyclopentan fraktioniert kristallisiert (20°C/–30°C). 1. Fraktion: 0.12 g (17%) dunkelrote Kristalle von **6**; 2. Fraktion: 0.33 g (54%) leicht verwitternde, gelbe Kristalle von **4**. – Charakterisierung von **4**: Zers.-P. (unter Ar, zugeschmolzene Kapillare): 120°C. – ¹H-NMR (300.129 MHz; C₆D₆; 25°C): δ = 7.36 (2H, Pseudodoublet, *o*-Ph), 7.16 (2H, Pseudotriplett, *m*-Ph), 6.97 (1H, Pseudotriplett, *p*-Ph), 0.35 und 0.31 (je 18H, SiMe₃ am vierfach koordinierten Al), 0.20 (36H, SiMe₃ am dreifach koordinierten Al), –0.13 (2H, AlCH am dreifach koordinierten Al), –0.90 (2H, AlCH am vierfach koordinierten Al); beim Erwärmen auf 60°C beobachtet man nur eine Resonanz für die SiMe₃-Gruppen am vierfach koordinierten Al bei δ = 0.31. – ¹³C-NMR (75.469 MHz, C₆D₆): δ = 320.2 (AlCA1), 154.5 (*ipso*-C-Ph), 129.6 und 119.8 (*o*- und *m*-C-Ph; *p*-C nicht sicher zuzuordnen), 9.6 (AlCSi₂, dreifach koordiniertes Al), 5.3 und 5.1 (SiMe₃, vierfach koordiniertes Al), 4.9 (SiMe₃, dreifach koordiniertes Al), 3.2 (AlCSi₂, vierfach koordiniertes Al). – IR (Nujol-Verreibung, cm⁻¹): ν̄ = 1923 vw, 1856 vw, 1599 w (Aromat); 1462 s, 1377 m (Nujol); 1292 w, 1248 s δCH₃; 1188 vw, 1155 vw, 1049 m νCN; 1009 m δCH; 936 m, 926 m, 843 vs, 777 s, 762 w, 750 s, 727 w νCH₃(Si); 696 m, 673 s ν_{as}SiC, νAlC; 631 sh, 610 w ν₂SiC; 552 m, 538 w, 528 vw, 511 w, 482 w, 467 w νAlN, νAlC; 386 w, 330 vw δSiC. – IR (KBr, cm⁻¹): ν̄ = 1505 m, 1503 m νC=N. – UV (*n*-Pentan), λ_{max} (ε [l · mol⁻¹ · cm⁻¹]): 210 (11900), 252 (Schulter, 6050), 290 (Schulter, 2800), 366 (Schulter, 172), 449 (153). – **4**: C₃₅H₈₁Al₂NSi₈ (794.7); ber. C 52.9, H 10.3,

N 1.8; gef. C 52.2, H 10.5, N 1.8; Molmasse 810 (Kryoskop. in Benzol).

Umsetzung von 1 mit $Me_3CN=C=S$: 0.24 g (0.347 mmol) **1**, gelöst in 30 ml *n*-Pentan, werden bei 0°C mit 0.045 ml (0.355 mmol) *tert*-Butylisothiocyanat versetzt. Die Reaktionsmischung wird augenblicklich dunkelgelb. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird 1 h gerührt, und anschließend werden die flüchtigen Komponenten i. Vak. abdestilliert; der Rückstand wird aus Cyclopentan kristallisiert (20°C/–30°C). Man erhält eine Mischung von **3** und **5** und erst in der zweiten Fraktion wenig reines **5**.

Synthese von 5: Eine Lösung von 0.55 g (0.796 mmol) **1** in 30 ml *n*-Pentan wird mit 0.09 ml (0.796 mmol) *tert*-Butylisonitril versetzt. Die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung entsprechen der für **4** angegebenen Vorschrift. Ausb. 0.50 g (81%) gelbe, leicht verwitternde Kristalle von **5**. Zers.-P. (unter Ar, zugeschmolzene Kapillare): 165°C. – 1H -NMR (300.133 MHz, C_6D_6): δ = 1.22 (9H, CM_e_3), 0.41 (18H, $SiMe_3$, vierfach koordiniertes Al), 0.27 (36H, $SiMe_3$, dreifach koordiniertes Al), 0.25 (18H, $SiMe_3$, vierfach koordiniertes Al), –0.15 (2H, AlCH, dreifach koordiniertes Al), –1.01 (2H, AlCH, vierfach koordiniertes Al). – ^{13}C -NMR (74.469 MHz, C_6D_6): δ = 302.2 (AlCAI), 64.8 (NC-*tert*-Butyl), 29.3 (Me-*tert*-Butyl), 7.8 (AlCSi₂, dreifach koordiniertes Al), 5.7 und 5.4 ($SiMe_3$, vierfach koordiniertes Al), 5.2 ($SiMe_3$, dreifach koordiniertes Al), 2.5 (AlCSi₂, vierfach koordiniertes Al). – IR (Nujol-Verreibung, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1923 vw, 1856 vw, 1730 vw; 1460 s, 1377 m (Nujol); 1366 m, 1352 w, 1289 w, 1248 vs δCH_3 ; 1181 w, 1049 sh vNC; 1009 s δCH ; 937 s, 843 vs, 774 s, 750 s, 727 m $\rho CH_3(Si)$; 702 m, 673 vs $\nu_{as}SiC$, νAlC ; 631 sh, 613 m ν_sSiC ; 573 vw, 557 m, 523 w, 507 m, 478 m, 451 vw νAlC , νAlN ; 403 w, 386 vw, 349 vw, 338 vw δC_3C , δSiC_3 . – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1476 m, 1460 m $\nu C=N$ (+ $\delta CH_3?$). – UV (*n*-Pentan), λ_{max} (ϵ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 204 (3600), 234 (Schulter, 1200), 278 (Schulter, 500), 437 (60). – $C_{33}H_{85}Al_2NSi_8$ (774.7): ber. C 51.2, H 11.1, N 1.8; gef. C 50.8, H 11.2, N 1.7; Molmasse: 745 (kryoskopisch in Benzol).

Synthese von 6: Eine Lösung von 0.38 g (0.550 mmol) **1** in 40 ml *n*-Pentan wird bei –10°C mit 0.115 ml (1.10 mmol) Phenylisonitril versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird 1 h gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Toluol kristallisiert (20/–30°C). Ausb. 0.26 g (53%) dunkelrote Kristalle, Schmp. (unter Argon; zugeschmolzene Kapillare): 185°C. – 1H -NMR (300.133 MHz, C_6D_6): δ = 7.64 (4H, Pseudodoublet, *o*-H-Ph), 7.16 (4H, Pseudotriplett, *m*-H-Ph), 7.03 (2H, Pseudotriplett, *p*-H-Ph), 0.31 und 0.14 (je 36H, $SiMe_3$), –0.52 (4H, AlCH). – ^{13}C -NMR (74.473 MHz, C_6D_6): δ = 236.5 (AlC₂Al), 147.2 (*ipso*-C-Ph), 129.7 (*p*-C-Ph), 129.1 und 123.3 (*o*- und *m*-C-Ph), 5.2 ($SiMe_3$), 1.4 (AlCSi₂). – IR (Nujol-Verreibung, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1963 vw, 1942 vw, 1923 vw, 1873 vw, 1645 w, 1601 w (Aromat); 1460 vs, 1377 s (Nujol); 1306 w, 1260 sh, 1248 s δCH_3 ; 1208 w, 1169 vw, 1157 vw, 1074 vw, 1047 w νCN ; 1007 m δCH ; 932 m, 843 vs, 774 s, 748 m, 725 sh $\rho CH_3(Si)$; 700 w, 683 m, 673 m $\nu_{as}SiC$, νAlC ; 640 vw, 629 vw, 611 vw ν_sSiC ; 581 w, 544 w, 534 m, 502 m, 484 w, 465 w, 451 w νAlC , νAlN ; 405 w, 366 vw, 338 vw δSiC . – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1499 m, 1487 m $\nu C=N$. – UV (*n*-Pentan), λ_{max} (ϵ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 209 (37500), 264 (Schulter, 16500), 348 (18000), 422 (Schulter, 2700), 502 (500). – $C_{42}H_{86}Al_2N_2Si_8$ (897.8): ber. C 56.2, H 9.7, N 3.1; gef. C 55.7, H 9.8, N 3.3; Molmasse: 850 (kryoskopisch in Benzol).

Kristallstrukturbestimmung von 4 · C_5H_{10} : Einkristalle von **4** aus Cyclopentan bei –30°C; sie schließen ein Molekül Cyclopentan je Formeleinheit ein, das rasch auch unter Normaldruck abgegeben wird. Die zur Messung verwendeten Kristalle wurden vorsichtig nur bei tiefer Temperatur i. Vak. getrocknet und, an der Oberfläche

noch feucht, abgefüllt. $C_{35}H_{81}Al_2NSi_8 \cdot C_5H_{10}$ (794.7); Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.6 mm; Vierkreisdiffraktometer CAD-4; Θ – 2 Θ -Scan; Meßtemperatur –71°C; triklin; $P\bar{1}$ (Nr. 2^[20]); a = 1150.4(1), b = 1254.0(1), c = 2065.0(2) pm; α = 104.18(1), β = 95.37(1), γ = 101.11(1)°; V = 2803 · 10^{–30} m³; $d_{ber.}$ = 1.025 g/cm³; Z = 2; Meßbereich 6° ≤ 2 Θ ≤ 50°; $\mu(Mo-K_{\alpha})$ = 2.48 · 10² m^{–1}; 9794 unabhängige Reflexe; 548 verfeinerte Parameter; Programm SHELXL-93 und SHELXTL PLUS^[21], DIFABS^[22]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix; wR_2 = 0.135 (alle Reflexe); R = 0.047 für 6560 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$; max. Restelektronendichte 0.226 · 10³⁰ e · m^{–3}^[23].

Kristallstrukturbestimmung von 6: Einkristalle von **6** aus Toluol bei –30°C; $C_{42}H_{86}Al_2N_2Si_8$ (897.8); Kristallgröße 0.4 × 0.7 × 0.6 mm; Vierkreisdiffraktometer CAD-4; Θ – 2 Θ -Scan; Meßtemperatur 25°C; monoklin; $C2/c$ (Nr. 15^[20]); a = 2265.6(1), b = 1974.3(2), c = 1335.3(1) pm; β = 103.24(1)°; V = 5814 · 10^{–30} m³; $d_{ber.}$ = 1.026 g/cm³; Z = 4; Meßbereich 3° ≤ 2 Θ ≤ 52°; $\mu(Mo-K_{\alpha})$ = 2.42 · 10² m^{–1}; 5660 unabhängige Reflexe; 256 verfeinerte Parameter; Programm SHELXL-93 und SHELXTL PLUS^[21], DIFABS^[22]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix; wR_2 = 13.3 (alle Reflexe); R = 0.041 für 4661 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$; max. Restelektronendichte 0.271 · 10³⁰ e · m^{–3}^[23].

- [1] W. Uhl, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **1988**, *43*, 1113–1118.
- [2] W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, J. Organomet. Chem. **1993**, *443*, 9–17.
- [3] W. Uhl, U. Schütz, unveröffentlicht.
- [4] A. S. Guram, R. F. Jordan, J. Org. Chem. **1993**, *58*, 5595–5597.
- [5] H. Hoberg, P. Bukowski, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1224–1130.
- [6] Eine neuere Übersicht über Reaktionsweisen von Isonitrilen findet sich in: D. Moderhack, Synthesis **1985**, 1083–1096.
- [7] M. Layh, W. Uhl, Polyhedron **1990**, *9*, 277–282; W. Uhl, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **1990**, *45*, 1349–1354; W. Uhl, K.-W. Klinkhammer, M. Layh, W. Massa, Chem. Ber. **1991**, *124*, 279–284; W. Uhl, M. Layh, W. Massa, *ibid.* **1991**, *124*, 1511–1516.
- [8] W. Uhl, J. E. O. Schnepf, Z. Anorg. Allg. Chem. **1991**, *595*, 225–238; W. Uhl, E. Schnepf, J. Wagner, *ibid.* **1992**, *613*, 67–75; W. Uhl, M. Koch, A. Vester, *ibid.* **1993**, *619*, 359–366; W. Uhl, A. Vester, D. Fenske, G. Baum, J. Organomet. Chem. **1994**, *464*, 23–34.
- [9] B. G. Ramsey, A. Brook, A. R. Bassindale, H. Bock, J. Organomet. Chem. **1974**, *74*, C41–C45; A. Ricci, M. Fiorenza, A. Degl'Innocenti, G. Seconi, P. Dembech, K. Witzgall, H. J. Bestmann, Angew. Chem. **1985**, *97*, 1068–1069; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1985**, *24*, 1068. G. Barbarella, A. Bongini, Tetrahedron **1989**, *45*, 5137–5140; M. Wakasa, K. Mochida, Y. Sakaguchi, J. Nakamura, H. Hayashi, J. Phys. Chem. **1991**, *95*, 2241–2246.
- [10] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.
- [11] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, J. Organomet. Chem. **1989**, *364*, 289–300; W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *ibid.* **1989**, *368*, 139–154.
- [12] M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, Polyhedron **1991**, *10*, 1147–1152.
- [13] J. March, Advanced Organic Chemistry, Third Edition, John Wiley, New York, **1985**.
- [14] A. Haaland in Coordination Chemistry of Aluminum (Ed.: G. H. Robinson), VCH Publishers, New York, **1993**.
- [15] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 5208–5209.
- [16] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, Angew. Chem. **1987**, *99*, 806–807; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1987**, *26*, 766.
- [17] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1988**, 753–754.
- [18] H. Grützmacher, Angew. Chem. **1992**, *104*, 1358–1360; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1992**, *31*, 1329.
- [19] I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer, K. Offermann, Chem. Ber. **1961**, *94*, 2814–2816.
- [20] T. Hahn (Ed.), International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, **1989**, Bd. A.

- ^[21] *SHELXTL PLUS*, Siemens Analytical X-RAY Instruments, **1989**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for the Refinement of Structures, Universität Göttingen, **1993**.
- ^[22] N. Walker, Programm *DIFABS*, Version 9.0, BASF AG, **1993**;
N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158.
- ^[23] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen kön-

nen beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58145, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[92/94]