

- 1 D. BLAKE, G. E. COATES AND J. M. TATE, *J. Chem. Soc.*, (1961) 756.
- 2 T. TANAKA, M. KOMURA, Y. KAWASAKI AND R. OKAWARA, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 484.
- 3 D. L. ALLESTON AND A. G. DAVIES, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2050.
- 4 Y. KAWASAKI, T. TANAKA AND R. OKAWARA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37 (1964) 903.
- 5 M. M. GRADY AND R. S. TOBIAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1909.
- 6 G. T. MORGAN AND H. D. K. DREW, *J. Chem. Soc.*, (1924) 372.
- 7 Y. KAWASAKI AND R. OKAWARA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1168.
- 8 M. P. BROWN, R. OKAWARA AND E. G. ROCHOW, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 595.
- 9 H. LAMBOURNE, *J. Chem. Soc.*, (1922) 2533.
- 10 R. HEAP, B. C. SAUNDERS AND G. B. STACEY, *J. Chem. Soc.*, (1951) 658.

Received June 28th, 1965

*J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 194-197

## PRELIMINARY NOTES

### Koordinationsverbindungen von Aluminiumboranaten mit Äther und Tetrahydrofuran

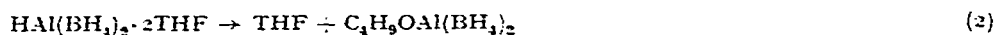
Das Koordinationsverhalten von Äthern gegenüber Aluminiumboranaten  $\text{AlH}_{3-n}(\text{BH}_4)_n$  wird bevorzugt von sterischen Effekten bestimmt. So bildet Diäthyläther mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  ein farbloses, flüssiges, im Hochvakuum schwerflüchtiges  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{1,2}$ , das man leicht aus  $\text{AlH}_3$  und Diboranüberschuss in Äther synthetisieren kann. Ein Hydridoaluminium-bis(boranat) erhält man gemäss (1) in Äther. Aus der Ätherlösung kristallisiert in der Kälte instabiles  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$



aus, das bei  $\sim 10^\circ$  schmilzt und im Vakuum sehr leicht 1 Mol Äther unter  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Bildung abspaltet. Das hydrolyseempfindliche Monoätherat kann im Hochvakuum transportiert werden. Analog zu (1) erhält man auch ein  $\text{H}_2\text{AlBH}_4$  in Äther.

Die Umsetzung der genannten Monoätherate oder ihrer Ätherlösungen mit 1 Mol Tetrahydrofuran (THF) führt unter Verdrängung des gebundenen Äthers durch THF zu den Aluminiumboranat-Tetrahydrofuran-Komplexen  $\text{H}_2\text{AlBH}_4 \cdot \text{THF}$  (Schmp.  $55-58^\circ$ , in Benzollösung assoziiert),  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{THF}$  (Schmp.  $-6^\circ$ , in Benzol monomer löslich) und  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{THF}$  (Schmp.  $24-26^\circ$ )\*. Diese THF-Addukte sind nicht aus den Tetrahydrofuranlösungen von  $\text{AlH}_{3-n}(\text{BH}_4)_n$  zugänglich; aus den Lösungen kristallisieren vielmehr  $\text{H}_2\text{AlBH}_4 \cdot 2\text{THF}$  (Schmp.  $79-80^\circ$ ) bzw.  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$  (Schmp.  $78^\circ$ ).  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{THF}$  ist aus den Lösungen nicht zugänglich, da es sich sehr leicht unter  $\text{BH}_3$ -Abspaltung, insbesondere in Gegenwart von überschüssigem THF zersetzt.

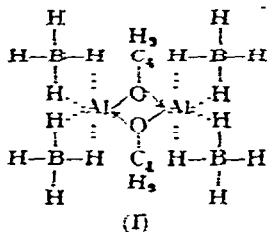
Die Ditetrahydrofuran-Komplexe besitzen bei Raumtemperatur einen geringen THF-Dampfdruck. Der Abbau zu den 1:1-Addukten gelingt jedoch nicht, da dieser stets von einer hydrierenden Ringöffnung des koordinativ gebundenen THF begleitet wird. So zerfällt z.B.  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$  bei  $50-70^\circ$  im Vakuum nach (2)\*\*.



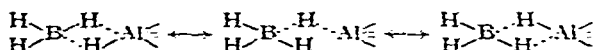
\* Schmp.  $33.5^\circ$  (Ref. 1). Das Schmelzen aller THF-Addukte verläuft unter Zersetzung.

\*\* Die Zersetzung unter dem eigenen Dampfdruck bzw. bei Normaldruck verläuft unübersichtlicher.

Butoxyaluminium-bis(boranat) siedet bei  $96^{\circ}/0.5$  mm, schmilzt bei  $13-14^{\circ}$  und löst sich in Benzol mit dem doppelten Formelgewicht. Der Verbindung wird deshalb die Struktur (I) zugeordnet, die mit spektroskopischen Untersuchungen im Einklang ist.



Erwartungsgemäss ist THF im Vergleich zu Diäthyläther bezogen auf die Aluminiumboranate als Lewis-Säuren die stärkere Base. Wie das Beispiel von  $\text{HAl}(\text{BH}_2)_2 \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zeigt, ist aber auch die Anlagerung von 2 Äthermolekülen möglich, wenn durch Ablösung einer  $\text{BH}_2$ -Gruppe von  $\text{Al}(\text{BH}_2)_3$  dem Äther genügend Raum zur Addition geboten wird. Die  $\text{BH}_2$ -Gruppen sind an das Aluminiumatom über Resonanzwasserstoffbrückenbindungen gebunden, wobei gemäss dem Schema



die Wasserstoffdoppelbrückenbindung bei  $\text{H}_2\text{AlBH}_2 \cdot 2\text{THF}$  dominiert, während mit steigender Zahl von  $\text{BH}_2$ -Gruppen der Einfachbrückenbindung grösseres Gewicht zukommt. Bei Verbindungen mit 2 Koordinationsäthern wird man dem Al-Atom die Koordinationszahl 6 zuschreiben mit *trans*-Stellung der Äthermoleküle. Wie zu erwarten, verfestigt sich die Al-H-Bindung mit steigender Zahl von  $\text{BH}_2$ -Gruppen etwas, während die AlHB-Brückenbindung schwächer wird (vgl. Tabelle I); dementsprechend wird eine der drei  $\text{BH}_2$ -Gruppen von Aluminiumboranat-bis(tetrahydrofuran) leicht als  $\text{H}_2\text{B} \cdot \text{THF}$  abgespalten.

TABELLE I

Al-H- UND Al-H-B-VALENSCHWINGUNGEN VON  $\text{AlH}_3-n(\text{BH}_2)_2 \cdot n\text{THF}$   
In  $\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen in Nujol-Suspension.

|                                  |  |   |      |
|----------------------------------|--|---|------|
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  | $\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_2) \cdot \text{THF}$  | $\text{HAl}(\text{BH}_2)_2 \cdot \text{THF}$  |      |
| 1815                             | 1825   | 1880  | AlH  |
|                                  | 2130   | 2140  | AlHB |
| $\text{AlH}_2 \cdot 2\text{THF}$ | $\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_2) \cdot 2\text{THF}$ | $\text{HAl}(\text{BH}_2)_2 \cdot 2\text{THF}$ |      |
| 1815                             | 1825   | 1825  | AlH  |
|                                  | 2182   | 2120  | AlHB |

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität München (Deutschland)

H. NÖTH  
H. SUCHY

1 E. WIBERG UND W. U. NEUMEIER, unveröffentlicht, vgl. Dissertation W. U. NEUMEIER, Universität München, 1958.

2 E. WIBERG UND H. NÖTH, unveröffentlicht, vgl. Dissertation H. NÖTH, Universität München, 1954.

Eingegangen den 29. Oktober 1965