

## SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON KOORDINIERTEM UND SOLVATFREIEM TRIS(TRIMETHYLSILYL)ALUMINIUM

LUTZ RÖSCH\* und GERALD ALTNAU

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
 D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135 (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Februar 1980)

### Summary

With tetrahydrofuran or diethyl ether coordinated tris(trimethylsilyl)-aluminium is synthesized by treatment of chlorotrimethylsilane with aluminium and lithium in tetrahydrofuran/benzene or diethyl ether in the presence of mercury. Unsolvated tris(trimethylsilyl)aluminium is available by reaction of sodium tetrakis(trimethylsilyl)aluminate with aluminium chloride in pentane. The IR, Raman,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra are discussed.

### Zusammenfassung

Tris(trimethylsilyl)aluminium, koordiniert mit Tetrahydrofuran oder Diethylether, erhält man durch Umsetzung von Chlortrimethylsilan mit Aluminium und Lithium in Tetrahydrofuran/Benzol oder Diethylether in Gegenwart von Quecksilber. Solvatfreies Tris(trimethylsilyl)aluminium ist darstellbar durch Reaktion von Natrium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat mit Aluminiumchlorid in Pentan. Die Infrarot-, Raman-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren werden diskutiert.

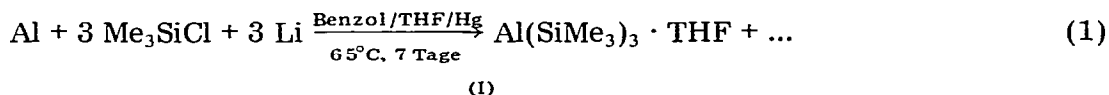
### Einleitung

Trimethylsilylmetallverbindungen sind wertvolle präparative Reagentien zur nukleophilen Übertragung von Trimethylsilylgruppen. Ihr Einsatz wird jedoch durch ihre meist mühsame Synthese stark behindert. Kürzlich berichteten wir über Synthese und Eigenschaften von Alkali-tetrakis(trimethylsilyl)aluminaten [1,2], von denen insbesondere die Lithiumverbindungen leicht, auch in grösserer Menge, zugänglich sind und sich als gute Silylierungsmittel erwiesen haben [3,4]. Ein Nachteil der Aluminate ist allerdings ihre Unlöslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Pentan und Cyclohexan und die schlechte Löslichkeit in Benzol. Ein wesentlich besseres Lösungsverhalten zeigt Tris(tri-

methyilsilyl)aluminium, koordiniert mit Diethylether (Et<sub>2</sub>O) oder Tetrahydrofuran (THF), welches vergleichbare Silylierungseigenschaften besitzt. Über die erstmalige Synthese dieser Verbindungen aus Bis(trimethylsilyl)quecksilber und Aluminiumpulver konnten wir schon kurz berichten [5], dieser Weg ist allerdings zur Darstellung grösserer Mengen, wie sie für einen präparativen Einsatz gefordert werden, nicht geeignet. Wir entwickelten daher eine einfache und ergiebige Synthese für etherkoordiniertes Tris(trimethylsilyl)aluminium. Gleichzeitig berichten wir über die erstmalige Darstellung von solvatfreiem Tris(trimethylsilyl)aluminium, einer besonders in struktureller Hinsicht interessanten Verbindung.

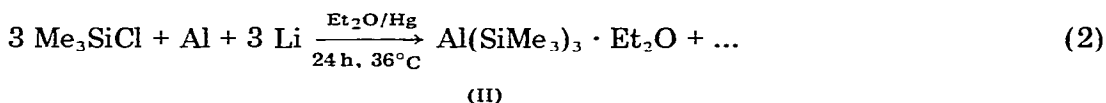
## Ergebnisse und Diskussion

Setzt man Chlortrimethylsilan mit Aluminium in THF in Gegenwart von Quecksilber um, so erhält man als Hauptprodukt eine polymere Substanz, die sowohl Trimethylsilylgruppen als auch Chlor direkt an Aluminium gebunden enthält [6]. Fügt man bei dieser Umsetzung Lithium als Chloridfänger zu, so entsteht nahezu quantitative Hexamethyldisilan [7]. Führt man diese Umsetzung in einem Gemisch von THF und 1,2-Dimethoxyethan (DME) durch, so kann man Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat, koordiniert mit 2 DME, in guten Ausbeuten isolieren [1]. Tris(trimethylsilyl)aluminium, koordiniert mit THF, tritt hierbei in Spuren als Nebenprodukt auf. Verwendet man jedoch Benzol als Lösungsmittel und setzt nur wenig THF zu, so erhält man nach längerer Reaktionszeit gemäss Gl. 1 Tris(trimethylsilyl)aluminium, koordiniert mit THF, in einer Rohausbeute von ca. 30%.



I fällt hierbei in stark verunreinigter Form an, es kann durch mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan gereinigt werden. Diese Reinigungsmethode ist allerdings sehr verlustreich, aus einer Rohausbeute von 22 g kann auf diesem Weg, ohne übermässigen Aufwand, nur etwa 5 g reines Produkt gewonnen werden.

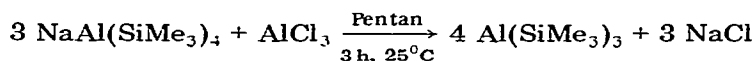
Wesentlich bessere Ergebnisse erhält man bei Einsatz von Diethylether als Lösungsmittel.



Hier kann man nach verhältnismässig kurzer Reaktionszeit Tris(trimethylsilyl)aluminium, koordiniert mit Diethylether (II) in Ausbeuten bis zu 40% in kristalliner Form isolieren. Die Abtrennung von dem gleichzeitig entstehendem etherkoordiniertem Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat ist unproblematisch, da das Aluminat im Gegensatz zu II unlöslich in Pentan ist. I kann aus II quantitativ durch Lösen in THF und Abziehen des überschüssigen Lösungsmittels an der Ölpumpe erhalten werden. I und II sind farblose, kristalline, an Luft selbstentzündliche Verbindungen, die mit protonenaktiven Substanzen wie Wasser oder Methanol stürmisch unter Entwicklung von Trimethylsilan rea-

gieren. Unter Schutzgas sind sie bei Raumtemperatur monatelang haltbar. In Ethern, Pentan und Benzol sind sie sehr gut löslich. Beim Erhitzen in Substanz tritt ab ca. 60°C allmählich Zersetzung ein. Das Zersetzungsprodukt liefert nach Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure sowohl Trimethylsilan als auch Methan. Dies weist daraufhin, dass bei der thermischen Zersetzung Dimethylsilandiyl gebildet wird. Die gleiche Zersetzung beobachtet man auch beim Erhitzen im Vakuum. II destilliert bei 120°C/0.1 Torr, das Destillat enthält bei rascher Destillation neben Zerfallsprodukten auch noch unzersetztes II; ein solvatfreies Tris(trimethylsilyl)aluminium kann auf diesem Weg nicht erhalten werden.

Die Darstellung von solvatfreiem Tris(trimethylsilyl)aluminium (III) gelingt hingegen problemlos gemäss Gl. 3 durch Umsetzung von solvatfreiem Natrium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat [2] mit Aluminiumtrichlorid in Pentan.



(III)

Aus der gelbgefärbten Reaktionslösung erhält man III durch Abfritten, Einengen und Abkühlen als farbloses, an Luft selbstentzündliches Pulver, welches mit protonenaktiven Substanzen stürmisch Trimethylsilan entwickelt. Obwohl III bei der Synthese ursprünglich in Pentan gelöst vorliegt, löst sich die isolierte Verbindung nicht mehr in diesem Lösungsmittel. In Benzol oder Toluol löst sie sich selbst beim Erwärmen nur schlecht. Mit THF oder Et<sub>2</sub>O werden die Addukte I and II gebildet. Aus Toluol fällt III beim Abkühlen auf -78°C in kristalliner Form aus. Entfernt man das überschüssige Lösungsmittel, so zerplatzen die Kristalle und man kann wiederum nur ein feines Pulver isolieren. Dieses Verhalten weist daraufhin, dass die Kristalle angelagertes Toluol enthalten. Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol ist auf Grund der schlechten Löslichkeit nur ungenau, der erhaltene Wert spricht dafür, dass III in diesem Lösungsmittel als Monomeres vorliegt.

## Spektroskopische Untersuchungen

### (a) Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren der drei Verbindungen zeigen, abgesehen von den Banden für die koordinierten Lösungsmittel, alle ein sehr ähnliches Bild. Im Bereich oberhalb von 700 cm<sup>-1</sup> findet man die, im Vergleich zu anderen Trimethylsilylverbindungen [8], praktisch kaum verschobenen CH-Valenz- und Deformationsschwingungen dieser Gruppe. Auf eine Angabe dieser Banden wurde daher in Tabelle 1 verzichtet. Aufschluss über die Konstitution der Verbindungen liefern die Banden des inneren Gerüsts (Tab. 1) Für die koordinierten Verbindungen I und II kann man annehmen, dass das Aluminium verzerrt tetraedrisch umgeben ist, wobei drei Ecken des Tetraeders mit Trimethylsilyl-Gruppen und die vierte Ecke mit dem Lösungsmittelmolekül besetzt sind, Hierfür sind drei Valenzschwingungen zu erwarten,  $\nu_s(\text{AlSi}_3)$ ,  $\nu_{as}(\text{AlSi}_3)$  und  $\nu(\text{AlO})$ , die alle im gleichen Erwartungsbereich (250–450 cm<sup>-1</sup>) auftreten sollten. In den Ramanspektren von I und II findet man auch drei Banden bei ca. 287, 352 und 418 cm<sup>-1</sup>; alle drei Banden sind auch infrarotaktiv. Die Polarisationsmessung im Ramanspektrum von II (benzolische Lösung) zeigt, dass die Banden bei 287

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN<sup>a</sup> UND RAMAN EMISSIONEN<sup>b</sup> DER VERBINDUNGEN I—III (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, (Sch) = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

I		II		III		Zuordnung
672sst	675(5)	680sst	673(6)	680st	677(5)	} $\nu_{as}(\text{SiC}_3)$
				660st	660(5)	
615sst	619(5)	620sst	618(6)	615st	615(5)	$\nu_s(\text{SiC}_3)$
		570s				
		515s				
		460s				
417st	419(0)	425sst	418(1)	415 (Sch)	410(2)	} $\nu_{as}(\text{AlSi}_3)$
				390m	391(3)	
357m	362(2)	352st	352(4)		312(4)	$\nu_s(\text{AlSi}_3)$
288m	289(2)	285m	287(2)			$\nu(\text{AlO})$
250st		255st		255st		$\delta_{as}(\text{SiC}_3)$
	226(3)		230(5)		229(4)	$\delta_s(\text{SiC}_3)$
	159(10)		159(10)		159(10)	$\rho(\text{SiC}_3)$
	125 (Sch)		128 (Sch)		101(4)	$\delta(\text{AlSi}_3)$

<sup>a</sup> Perkin—Elmer-Infrarot Spektrometer 457, in Nujol-Suspension zwischen CsI-Platten. <sup>b</sup> Raman-Spektrophotometer, Cary 82, in Substanz, Krypton Laser, Spectra Physics, 647.1 nm.

und  $352\text{ cm}^{-1}$  teilweise polarisiert sind; die Bande bei  $418\text{ cm}^{-1}$  ist eindeutig depolarisiert. Von den drei zu erwartenden Banden sollte nur  $\nu_{as}(\text{AlSi}_3)$  depolarisiert sein, die anderen beiden sollten dagegen teilweise polarisiert sein. Die Bande bei  $418\text{ cm}^{-1}$  kann daher zweifelsfrei  $\nu_{as}(\text{AlSi}_3)$  zugeordnet werden. Für die weitere Zuordnung ist es wichtig, die Lage von  $\nu(\text{AlO})$  herauszufinden. Im Triethylaluminium, koordiniert mit Diethylether, ordnet Hoffman  $\nu(\text{AlO})$  bei  $420\text{ cm}^{-1}$  zu [9]. Eine ähnliche Lage hat diese Schwingung bei THF-koordinierten Aluminiumhalogeniden [10]. Demnach sollte die Bande bei  $352\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{AlO})$  und die bei  $287\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{AlSi}_3)$  sein. Dementgegen stehen aber die Intensitäten der beobachteten Banden. Zu erwarten wäre, dass in den Ramanspektren  $\nu_s(\text{AlSi}_3)$  auf Grund der leichteren Polarisierbarkeit des Siliciums im Vergleich zum Sauerstoff intensiver als  $\nu(\text{AlO})$  erscheint. Ordnet man daher nach den Intensitäten zu, so liegt  $\nu_s(\text{AlSi}_3)$  bei  $352\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{AlO})$  bei  $287\text{ cm}^{-1}$ . Eine derartige Zuordnung erscheint sinnvoll, vergleicht man den  $\bar{\nu}$ -Wert\* für die Aluminium—Kohlenstoff-Valenzschwingungen von Natriumtetraethylaluminat ( $543.8\text{ cm}^{-1}$ ), indem ein unbeeinflusster Tetraethylaluminium-Tetraeder vorliegt [11] und Triethylaluminium, koordiniert mit Diethylether ( $596.0\text{ cm}^{-1}$ ) [9]. Hierbei stellt man eine Erhöhung der Wellenzahl um  $55\text{ cm}^{-1}$  fest. Vergleicht man analog die  $\bar{\nu}$ -Werte von Kalium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat ( $377.7\text{ cm}^{-1}$ ) [2] und II mit der hier getroffenen Zuordnung ( $400\text{ cm}^{-1}$ ), so stellt man ebenfalls eine Erhöhung der Wellenzahl um  $22.3\text{ cm}^{-1}$  fest. Entsprechende Überlegungen für I führen zu einer analogen Zuordnung.

Beim solvatfreiem Tris(trimethylsilyl)aluminium treten im Erwartungsbereich für die Aluminium—Silicium-Valenzschwingungen drei Banden bei  $410$ ,  $391$  und  $312\text{ cm}^{-1}$  auf, wobei nur die beiden bei höheren Wellenzahlen auch infrarotaktiv

\*  $\bar{\nu}$  = Mittelwert aus  $\nu_s$  und  $\nu_{as}$  unter Berücksichtigung des Entartungsgrades von  $\nu_{as}$ .

sind. Im Silicium—Kohlenstoff-Valenzschwingungsbereich findet man ebenfalls drei Banden, die alle sowohl raman- als auch infrarot-aktiv sind.

Monomeres Tris(trimethylsilyl)aluminium sollte wie Tri-*t*-butylaluminium [12], Tris(trimethylsilyl)gallium [13] und Tris(trimethylsilyl)indium [14] eben gebaut sein, mit der Lokalsymmetrie  $D_{3h}$  am Aluminium. Hierfür erwartet man zwei Aluminium—Silicium-Valenzschwingungen, wobei eine davon nur im Ramanspektrum erlaubt sein sollte. Diese Struktur kann durch das erhaltene Spektrum ausgeschlossen werden. Für ein dimeres Molekül sollte man, analog zu den dimeren Alkylaluminiumverbindungen, acht Aluminium—Silicium-Valenzschwingungen (Lokalsymmetrie  $D_{2h}$ ) für die aussen und in der Brücke gebundenen Siliciumatome erwarten, wobei auf Grund der Gültigkeit des Alternativverbots jeweils nur vier im Infrarot- und vier im Ramanspektrum erlaubt sind. Auch diese Struktur kann durch das erhaltene Spektrum ausgeschlossen werden. Ein Vergleich des Ramanspektrums von III mit anderen bisher gemessenen Spektren von Trimethylsilylaluminiumverbindungen zeigt, dass das des solvatreien Natriumtetrakis(trimethylsilyl)aluminats nahezu identisch ist [2]. Hieraus kann man schliessen, dass beiden Verbindungen ein ähnlicher Aufbau zu Grunde liegt. Eine lineare Kettenstruktur wie sie für das Natriumaluminat angenommen werden kann, ist jedoch aus stöchiometrischen Gründen nicht möglich. Denkbar wäre ein polymerer Aufbau, wie man ihn beim solvatreiem Aluminiumhydrid findet, oder ein Aufbau als Aluminium-Aluminat Komplex ( $\text{Al}[\text{Al}(\text{SiMe}_3)_4]_2$ ). Eine derartige Struktur steht mit dem gefundenen Spektrum befriedigend im Einklang und würde gleichzeitig die Unlöslichkeit von isoliertem III in Pentan erklären.

### (b) Kernresonanzspektren

Die Kernresonanzspektren (in Deuteriobenzol) sind in Tabelle 2 aufgeführt. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren findet man neben den Signalen für die koordinierten Lösungsmittel bei allen drei Verbindungen nur ein Signal für die Trimethylsilylgruppen in der Nähe des TMS-Signals. Für die etherkoordinierten Verbindungen I und II ist dieser Befund zu erwarten, da alle Trimethylsilylgruppen chemisch äquivalent sind. Für die solvatreie Verbindung findet man ebenfalls nur ein Singulett. Dies deutet auf ein monomeres Molekül hin. Allerdings findet man bei dimerem Trimethylaluminium bei Raumtemperatur auch nur ein Singulett im Protonenspektrum. Dies ist zurückzuführen auf einen schnellen Austausch der endständigen und verbrückten Methylgruppen. Erst bei tiefer Temperatur

TABELLE 2

NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER TRIMETHYLSILYLGRUPPEN DER VERBINDUNGEN I—III (Angaben in ppm, in Deuteriobenzol)

Verbindung	$\delta(^1\text{H})^a$	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^{27}\text{Al})^c$	Halbwertsbreite
I	0.44	2.8	190	7200 Hz
II	0.30	3.2	176	2960 Hz
III	0.24	6.1	60	2480 Hz

<sup>a</sup> Verschiebungen gemessen gegen Benzol und umgerechnet auf TMS ( $\delta_{\text{Benzol}}$  7.27 ppm). <sup>b</sup> Verschiebungen gemessen gegen das mittlere Signal des Deuteriotriplets und umgerechnet auf TMS ( $\delta_{\text{Deuteriobenzol}}$  128.0 ppm). <sup>c</sup> Verschiebungen gemessen gegen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  extern.

wird dieser eingefroren und dadurch die Nichtäquivalenz der beiden Spezies im Spektrum sichtbar. Da ein ähnliches Verhalten bei III a priori nicht ausgeschlossen werden kann, wurden zusätzlich Protonenresonanzspektren von III (in Deuteriotoluol) im Bereich von +60 bis  $-90^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. Eine Aufspaltung des Signals ist auch bei  $-90^{\circ}\text{C}$  nicht zu beobachten. Dies kann auf zweierlei Weise erklärt werden; entweder ist der Austausch auch bei dieser Temperatur noch sehr schnell, oder III liegt in Lösung monomer vor. Wie die kryoskopische Molmassebestimmung zeigt, trifft letzteres zu. Man muss daher davon ausgehen, dass die im festen Zustand zweifelsfrei nicht monomere Struktur von III beim Lösen in Benzol oder Toluol aufgebrochen wird und in Lösung die freie Koordinationsstelle von monomerem III durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel abgesättigt wird. Gestützt wird dies zusätzlich durch die schon vorher erwähnten Versuche, kristallines III aus Toluol zu erhalten.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren findet man erwartungsgemäss ebenfalls jeweils nur ein Signal für die Trimethylsilylgruppen der drei Verbindungen. Das Signal von III ist im Vergleich zu I und II um ca. 3 ppm verschoben und liegt damit im Bereich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der Tetrakis(trimethylsilyl)aluminat [1,2], bei denen ebenfalls eine Wechselwirkung mit Benzol festgestellt wurde.

Auch im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum liegt die chemische Verschiebung von III in der Nähe der Aluminatverbindungen. Während man jedoch z.B. für Natrium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat ( $\delta$  85.9 ppm) auf Grund der symmetrischen Umgebung des Aluminiums in dieser Verbindung ein verhältnismässig scharfes Signal mit der Halbwertsbreite von 240 Hz findet, ist das Signal von III ( $\delta$  60 ppm), bei dem das Aluminium unsymmetrisch umgeben ist, stark verbreitert, die Halbwertsbreite beträgt 2480 Hz. Ebenfalls breite Signale findet man bei I und II.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon durchgeführt. Von III wurde eine vollständige Elementaranalyse (Fa. Bernhardt) durchgeführt, I und II wurden durch spektroskopischen Vergleich mit früher dargestellten Proben [5] identifiziert.

### *Tris(trimethylsilyl)aluminium · THF (I)*

11 g Aluminiumpulver (Überschuss), 4.2 g kleingeschnittener Lithiumdraht und 25 g Quecksilber werden 2 Stunden gerührt. Anschliessend werden 75 ml Chlortrimethylsilan, 150 ml Benzol und 30 ml THF zugegeben und die Reaktionslösung unter kräftigem Rühren solange unter Rückfluss gekocht, bis kein Chlortrimethylsilan mehr vorhanden ist (Der Nachweis von Chlortrimethylsilan erfolgt dadurch, dass über die Lösung Argon geblasen wird und in den Argonstrom ein angefeuchtetes Indikatorpapier gehalten wird, dessen Rotfärbung die Anwesenheit von Chlortrimethylsilan anzeigt.) Die Umsetzung ist nach ca. 7 Tagen beendet, Nun wird abgefrittet, die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum abgezogen und die so erhaltene zähe Flüssigkeit zur Entfernung von eventuell vorhandenen, als Zwischenstufe auftretenden Bis(trimethylsilyl)quecksilber an einer Destille 5 Stunden im Hochvakuum ( $10^{-5}$  Torr) auf  $40^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Als Rückstand erhält man eine dunkle, viskose Flüssigkeit,

die sich an Luft spontan entzündet und nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 90–95% aus I besteht. Die Rohausbeute beträgt 22 g (31%). Zur weiten Reinigung wird die Substanz in wenig Pentan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  wieder ausgefällt. Nach ca. zehnmaliger Wiederholung dieser Prozedur erhält man 5 g reines, kristallines I.

#### *Tris(trimethylsilyl)aluminium · Et<sub>2</sub>O (II)*

20 g Aluminiumpulver, 5 g Aluminiumgriess, 200 ml Diethylether, 120 ml Chlortrimethylsilan und 20 g Quecksilber werden zwei Stunden mit einem dichten KPG-Rührer kräftig gerührt. Danach gibt man 7.0 g Lithiumdraht in kleinen Stücken zu. Anschliessend wird 24 Stunden unter Rückfluss gekocht, bis kein Lithium mehr zu erkennen ist. man lässt dann abkühlen und absitzen. Die klare, überstehende Lösung wird dekantiert, man entfernt im Ölpumpenvakuum die leicht flüchtigen Bestandteile. Der dabei erhaltene Rückstand wird dreimal mit je 80 ml Pentan ausgewaschen (der unlösliche Rückstand enthält etherkoordiniertes Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat, Aufarbeitung siehe [1]). Die Pentanlösung wird im Vakuum auf ca. 100 ml eingeeengt und anschliessend auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. II fällt in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 30–40 g (30–40%, bezogen auf eingesetztes Chlortrimethylsilan).

#### *Tris(trimethylsilyl)aluminium (III)*

2.9 g (8 mmol) Natrium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat [2] und 0.3 g (2.2 mmol) Aluminiumtrichlorid werden vorgelegt. Man gibt 50 ml Pentan zu und rührt bei Raumtemperatur. Bereits nach einer halben Stunde bemerkt man eine Gelbfärbung der Lösung. Man lässt noch drei Stunden rühren, lässt dann absitzen, frittet ab und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Erwärmt man dabei die Lösung nicht, so fällt ein farbloser Niederschlag aus, der nicht mehr in Pentan löslich ist. Der Niederschlag wird mehrmals mit Pentan gewaschen. Man erhält 1.36 g solvatfreies Tris(trimethylsilyl)aluminium als farbloses Pulver (47% Ausbeute), Schmp. ca.  $60^\circ\text{C}$  (Zers.) Analyse: Gef.: C, 43.46; H, 10.77; Si, 34.45; Al, 11.32; Mol. Masse, 221 (kryosk. in Benzol).  $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{AlSi}_3$  ber.: C, 43.84; H, 11.04; Si, 34.17; Al, 10.94%; Mol. Masse, 246.55.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. H. Schumann für wertvolle Diskussion.

#### Literatur

- 1 L. Rösch und G. Altnau, Chem. Ber., 112 (1979) 3934.
- 2 L. Rösch und G. Altnau, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 195.
- 3 L. Rösch und G. Altnau, Angew. Chem., 91 (1979) 62; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18 (1979) 60.
- 4 L. Rösch, G. Altnau und W. Erb, unveröffentlicht.
- 5 L. Rösch, Angew. Chem., 89 (1977) 497; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 480.
- 6 L. Rösch, Chemiker-Ztg., 100 (1976) 440.
- 7 H. Gilman, J. Organometal. Chem., 13 (1968) 323.
- 8 H. Bürger, U. Goetze und W. Sawodny, Spectrochim. Acta, A 26 (1970) 685.
- 9 E.G. Hoffmann, Z. Elektrochem., 64 (1960) 616.
- 10 J. Derouault und M.T. Forel, Inorg. Chem., 16 (1977) 3207; J. Derouault, P. Granger und M.T. Forel, Inorg. Chem., 16 (1977) 3214.
- 11 C.A. Wilkie, J. Organometal. Chem., 32 (1971) 161.
- 12 H. Lehmkuhl, Liebigs Ann. Chem., 719 (1968) 40.
- 13 L. Rösch und H. Neumann, Angew. Chem., 92 (1980) 62, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 55.
- 14 H. Bürger und U. Goetze, Angew. Chem., 81 (1969) 122, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8 (1969) 140.