

## <sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Organoaluminium-Verbindungen

Reinhard Benn, Edo Janssen, Herbert Lehmkuhl und Anna Ruffínska

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr  
(Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 23. März 1987)

### Abstract

<sup>27</sup>Al NMR parameters of organoaluminium compounds of the type  $(R_nAlX_{3-n})_m$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ;  $m = 1, 2, 3$ ) and  $(R_2\overline{AlO}(\overline{CH_2})_2\overline{Y})_2$  ( $Y = OR', NR'_2$ ) were determined. In related organoaluminium compounds the chemical shift  $\delta(^{27}\text{Al})$  is an indicator for the coordination number of aluminium atoms: In the investigated monomeric compounds  $R_3Al$ , with three-coordinated aluminium,  $\delta(^{27}\text{Al})$  lies between 280 and 210 ppm, whereas for four-coordinated aluminium in  $(R_nAlX_{3-n})_m$  complexes ( $n = 1, 2, 3$ ;  $m = 2, 3$ )  $\delta(^{27}\text{Al})$  is between 180 and 125 ppm. In organoaluminium compounds with five-coordinated aluminium atoms  $\delta(^{27}\text{Al})$  was found between 125 and 100 ppm. Inorganic complexes of the type  $XAl(OAlX_2)_2(OBR)_4$  have distinct <sup>27</sup>Al shift ranges for their four- ( $\delta \sim 90$ ) and five- ( $\delta \sim 45$ ) coordinated aluminium atoms. Owing to the relationship between  $\delta(^{27}\text{Al})$  and the coordination number, organoaluminium compounds of unknown structure and the adducts of  $R_nAlX_{3-n}$  units with donors can be easily characterised by <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy.

### Zusammenfassung

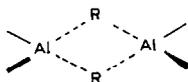
Die <sup>27</sup>Al-NMR-Parameter von Organoaluminium-Verbindungen des Typs  $(R_nAlX_{3-n})_m$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ;  $m = 1, 2, 3$ ) und  $(R_2\overline{AlO}(\overline{CH_2})_2\overline{Y})_2$  ( $Y = OR', NR'_2$ ) wurden bestimmt. Bei verwandten Organoaluminium-Verbindungen ist die Aluminium-Verschiebung  $\delta(^{27}\text{Al})$  ein Indikator für die Koordinationszahl des Aluminiumatoms: In den monomeren Verbindungen  $R_3Al$  mit dreifach-koordiniertem Aluminium wird  $\delta(^{27}\text{Al})$  zwischen 280 und 210 ppm gefunden, während bei vierfach-koordiniertem Aluminium in  $(R_nAlX_{3-n})_m$  ( $n = 1, 2, 3$ ;  $m = 2, 3$ )  $\delta(^{27}\text{Al})$  zwischen 180 und 125 ppm liegt. In Organoaluminium-Verbindungen mit fünffach-koordinierten Aluminium-Atomen wurde  $\delta(^{27}\text{Al})$  zwischen 125 und 100 ppm gefunden. Anorganische Komplexe vom Typ  $XAl(OAlX_2)_2(OBR)_4$  haben getrennte <sup>27</sup>Al-Verschiebungsbereiche für ihre vier- ( $\delta \sim 90$ ) und fünffach- ( $\delta \sim 45$ )

koordinierten Aluminiumatome. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen  $\delta(^{27}\text{Al})$  und Koordinationszahl können Organoaluminium-Verbindungen unbekannter Struktur und Komplexe von  $\text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$ -Einheiten mit Donatoren spektroskopisch einfach charakterisiert werden.

## Einleitung

Organoaluminium-Einheiten vom Typ  $\text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$  ( $n = 3, 2, 1$ ) sind koordinativ und elektronisch ungesättigt und daher bestrebt, sowohl eine höhere Koordination und als auch eine abgeschlossene Valenzschale für das Metallatom zu erreichen. Als Folge ihrer Lewisacidität [1,2] reagieren sie mit Lewisbasen zu neutralen Donor-Akzeptor-Komplexen wie  $\text{R}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$ , Aluminatanionen wie  $[\text{R}_3\text{AlHal}]^-$  oder bilden durch Eigenassoziation Dimere, Trimere, Tetramere sowie in Einzelfällen Polymere. Bei  $\text{X} = \text{R}$  oder  $\text{H}$  entstehen die Dimeren  $(\text{R}_3\text{Al})_2$  oder  $(\text{R}_2\text{AlH})_2$  bzw. die Trimeren  $(\text{R}_2\text{AlH})_3$  durch Ausbildung von 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen. Enthält der Substituent  $\text{X}$  mindestens ein freies Elektronenpaar so erfolgt die Eigenassoziation über Donorbindungen von Brückenatomen  $\text{X}$  zu  $(\text{R}_2\text{AlCl})_2$ ,  $(\text{R}_2\text{AlOR})_2$ ,  $(\text{R}_2\text{AlOCH}_3)_3$  oder  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlF}]_4$ .

Bei Triorganoaluminium sinkt die Neigung zur Assoziation über



-Brücken mit zunehmendem Raumbedarf der Reste  $\text{R}$ , sodass bei sterisch anspruchsvollen Gruppen wie iso-Propyl [3], iso- [4] oder t-Butyl [5] und Mesityl [6,7] im Assoziationsgleichgewicht die Monomeren und damit die trigonal-planare Anordnung [7,8] der drei Organylreste am Aluminiumatom der Koordinationszahl 3 überwiegen. Bei den oligomeren Assoziaten  $(\text{R}_2\text{AlX})_n$  ( $\text{X} = \text{R}$  [9,10],  $\text{H}$  [11],  $\text{Hal}$  [12–14],  $\text{OR}$  [15],  $\text{NR}_2$  [16,17];  $n = 2, 3, 4$ ) sind die Metallatome der Koordinationszahl 4 tetraedrisch von den Liganden umgeben. Die Koordinationszahl 5 für das Aluminium mit trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung ist bei Organoaluminium-Verbindungen nur durch wenige Beispiele belegt [18–22]. Octaedrische Koordinationsgeometrie mit der Koordinationszahl 6 tritt bevorzugt bei anorganischen Aluminiumkomplexen, jedoch auch beim zentralen Aluminiumatom in tetramerem Triisopropoxyaluminium auf [23,24].

Zur Bestimmung des Assoziationsgrades wurden bei flüchtigen Verbindungen die Dampfdichten, die Massenspektren oder Elektronenbeugungsmessungen herangezogen. Allerdings bewirken die zu ausreichender Verdampfung notwendigen Temperaturen häufig Dissoziation von Assoziaten [25\*]. Für Lösungen wurden kryometrische und ebullioskopische Methoden angewendet, dabei kann der Assoziationsgrad konzentrationsabhängig sein [4,26]. Bei kristallinen Verbindungen wurden Molekülstrukturen durch Röntgenbeugung bestimmt. Anders als in Lösungen oder Schmelzen können dann Gitterkräfte die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beeinflussen.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Eine wertvolle Methode zur Bestimmung der vielfältigen Koordinationsverhältnisse bei Organoaluminium-Verbindungen ist die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie. Von anorganischen Aluminiumverbindungen war bekannt, dass deren  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebungen bei Berücksichtigung besonderer Substituenteneinflüsse mit der Koordinationszahl des Aluminiumatoms korrelieren [27–29]. Ähnliches wurde auch bei Organoaluminium-Verbindungen beobachtet [21,22,30–40]. Wir haben nun zahlreiche und verschiedenartige Organoaluminium-Verbindungen untersucht um festzustellen, inwieweit die  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Verschiebungsbereiche für Komplexe mit drei-, vier- und fünffach-koordinierten Al-Atomen abgegrenzt werden können. Insbesondere interessierte uns der Einfluss von Substituenten in der Mehrzentrenbindung auf die  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Verschiebung. Darüberhinaus sollte geprüft werden, ob sich der so ermittelte Zusammenhang zwischen  $^{27}\text{Al}$ -Verschiebung und Koordinationszahl zur Charakterisierung von Verbindungen unbekannter Struktur eignet.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Organoaluminium-Verbindungen*

In Tabelle 1 sind die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Daten gelöster Organoaluminium-Verbindungen zusammengefasst, deren Aufbau durch Molekulargewichtsbestimmungen,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalysen gesichert ist. Für die trigonalen monomeren Triorganylaluminium-Verbindungen 1–6 findet man  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte im Bereich zwischen 280 und 210 ppm. Bei 1 sind die  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte einer konzentrierten, ca. 80%-igen Lösung in Toluol zwischen 310 und 343 K nicht temperaturabhängig. Auch sind die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signallagen dieser konzentrierten Probe und einer ca. 20%-igen Lösung nicht unterschiedlich. Wir schliessen daraus, dass 1 unter diesen Bedingungen nicht merklich assoziiert ist. Diese Befunde stehen in gewissem Widerspruch zu den Ergebnissen von Smith [41], der aus thermodynamischen Untersuchungen schloss, dass 1 bei 313 K zu 16.4% und bei 343 K mit einem Anteil von 6.2% zu Dimeren assoziiert ist.

Für 4 finden wir, im Gegensatz zu einem in der Literatur [7] angegebenen Wert von 108 ppm, die  $^{27}\text{Al}$ -Verschiebung im Erwartungsbereich für trigonale Aluminiumverbindungen der Koordinationszahl 3 bei 260 ppm.

Auffallend ist die relativ hohe Abschirmung des Metallatoms in den Komplexen 5 und 6. Man kann dies auf ein schnelles Dissoziations-Gleichgewicht zwischen den Monomeren und nennenswerten Konzentrationen der entsprechenden  $(\text{R}_3\text{Al})_n$ -Spezies zurückführen. In den Tieftemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von z.B. 6 gibt es allerdings keine Hinweise für die Existenz solcher Assoziate. Möglicherweise ist eine oftmals formulierte [42,43 \*] schwache Wechselwirkung der C=C-Bindung mit Aluminium, die aus den  $^{13}\text{C}$ -Komplexierungsshifts der olefinischen C-Atome kaum eindeutig abzuleiten ist, Ursache für die relativ hohe Abschirmung des Aluminiums in 6. Für das Aluminiumatom in 5 wurde aus der Kristallstruktur [44] eine Wechselwirkung zwischen einem *ortho*-Phenyl-Kohlenstoffatom und einem leeren *p*-Orbital des benachbarten Aluminiums hergeleitet. Dies würde im Extremfall zu vierfach-koordiniertem Aluminium und damit zu kleineren  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werten (wie beobachtet) führen. Die geringe Löslichkeit von 5 bei tiefer Temperatur liess keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur in Lösung zu [45 \*].

Bei den konzentrierten, ca. 40%-igen Lösungen von 3 in Toluol wird eine bei 20 °C langsame Isomerisierung von iso-Propyl- in n-Propyl-Gruppen beobachtet. So

Tabelle 1

$^{27}\text{Al}$ -NMR-Parameter von Organoaluminium-Verbindungen bei 9.4 T (gelöst in Toluol- $d_8$  bei  $T$  310 K);  
 Externer Standard  $\text{Al}(\text{acac})_3$  in Benzol

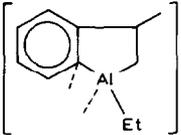
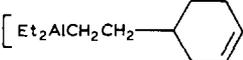
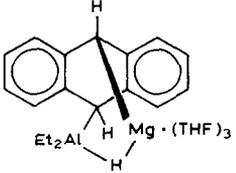
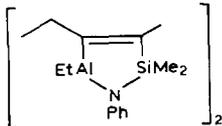
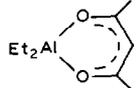
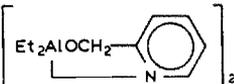
Verbindung	$\delta(^{27}\text{Al})$ (ppm)	$W_{1/2}$ (Hz) bei $T$ 310 K
$(^i\text{Bu})_3\text{Al}$ (1)	276	6300
$(^t\text{Bu})_3\text{Al}$ (2)	255	6100
$(^i\text{Pr})_3\text{Al}$ (3)	256	5900
$(\text{Mesityl})_3\text{Al}$ (4)	260	12000 bei $T$ 333 K
$(\text{Benzyl})_3\text{Al}$ (5)	217	9000 bei $T$ 353 K
$(4\text{-Pentenyl})_3\text{Al}$ (6)	220	5700
$(\text{Me}_3\text{Al})_2$ (7)	153	850
$(\text{Et}_3\text{Al})_2$ (8)	154	2550
$(^n\text{Pr}_3\text{Al})_2$ (9)	157	6300
$(^n\text{Bu}_3\text{Al})_2$ (10)	152	7800
$((\text{Me}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2)_3\text{Al})_2$ (11)	154	12000
$((\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)_3\text{Al})_2$ (12)	143	2750
 (13)	165	5800
 (14)	163	10000
 (15)	146	~ 6000
$(\text{Me}_2\text{AlH})_3$ (16)	159	2500
$(\text{Et}_2\text{AlH})_3$ (17)	157	4500
$(^i\text{Bu}_2\text{AlH})_3$ (18)	159	9000
$(\text{Et}_2\text{AlNEt}_2)_2$ (19)	160	1220
 (20)	150	7000
$\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (21)	180	1700
$(\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_2)_2$ (22)	152	7500
 (23)	140	2200
$(\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OEt})_2$ (24)	150	7200
$(\text{Me}_2\text{AlOMe})_3$ (25)	152	1400
$(\text{Et}_2\text{AlOMe})_3$ (26)	146	3400
$(\text{Et}_2\text{AlOEt})_2$ (27)	151	2450
$(\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_5\text{Me})_2$ (28)	152	7800
$(\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_3\text{OEt})_2$ (29)	150	7200
$(\text{Me}_2\text{AlCl})_2$ (30)	180	2150

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta(^{27}\text{Al})$ (ppm)	$W_{1/2}$ (Hz) bei $T$ 310 K
$(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ (31)	167	3300
$(^t\text{Bu}_2\text{AlCl})_2$ (32)	170	4270
$(\text{MeAlCl}_2)_2$ (33)	139	1500
$(\text{EtAlCl}_2)_2$ (34)	122	2060
$(\text{Me}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})_2$ (35)	121	1830
$(\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})_2$ (36)	121	5600
$(\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{OEt})_2$ (37)	126	4880
$(\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2)_2$ (38)	112	7600
	106	5400
 (39)		

fanden wir nach 2.5-jährigem Stehen einer Probe bei Raumtemperatur ein Verhältnis beider an Aluminium gebundenen Reste von 3/2 ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR) sowie temperatur- und konzentrationsabhängige Werte für  $\delta(^{27}\text{Al})$ . Für die 40%-ige Lösung änderten sich diese Werte zwischen 310 und 353 K von 176 auf 207 ppm. Nach Verdünnen der Probe zu einer 8%-igen Lösung lagen die  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte zwischen 203 (310 K) und 233 (343 K). Mittels der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Sonde kann hier ohne grossen Aufwand festgestellt werden, dass die gemischten Spezies mit n-Propyl- und iso-Propylgruppen [ $(^n\text{Pr})_n(^1\text{Pr})_{6-n}\text{Al}_2$ ] ( $n = 2$  bis 6) als Assoziat in einem temperatur- und konzentrationsabhängigen Gleichgewicht miteinander und dem monomeren 3 vorliegen.

Bei den dimeren Triorganoaluminium-Verbindungen 7–14 findet man für die vierfach-koodinierten Aluminiumatome  $\delta(^{27}\text{Al}) = 154 \pm 10$  ppm. Bei zunehmender Grösse der Organoreste wächst die Halbwertsbreite ( $W_{1/2}$ ) der Aluminium-Resonanzsignale stark an. Der  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Wert scheint weitgehend unabhängig davon zu sein, ob das überbrückende Atom ein Methylen- (7–11, 14), ein Methin- (12) oder ein quaternäres C-Atom (13) ist. Bei den Komplexen 12, 7 und 13 wird im Kristall ein Anstieg der Bindungslängen zwischen Aluminium und den Brücken-C-Atomen beobachtet (12:  $d(\text{Al},\text{C})$  2.087; 7:  $d(\text{Al},\text{C})$  2.124; 13:  $d(\text{Al},\text{C})$  2.136 Å). Interessant ist, dass die  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte ebenfalls von 12 über 7 nach 13 hin anwachsen.

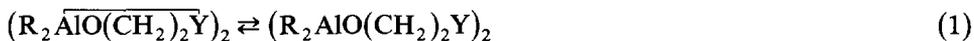
In den Assoziaten  $(\text{R}_2\text{AlX})_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) bilden die Atome  $\text{X} = \text{H}, \text{N}, \text{O}$  bevorzugt die Brücken zwischen den Aluminiumatomen. Der Einfluss des Atoms in den Mehrzentrenbindungen auf die  $^{27}\text{Al}$ -Verschiebung tetraedrisch-koodinierten Aluminiums wurde an den Verbindungen 15–34 untersucht. Überbrückende H-, N- oder O-Atome führen zu ähnlichen  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werten wie sie auch bei C-Atomen in den Mehrzentrenbindungen von  $(\text{R}_3\text{Al})_n$  gefunden werden. Die Verbindungen 21 [46\*] und 23 sind infolge intra-molekularer koordinativer Sättigung monomer. Auffallend ist die geringe Halbwertsbreite ihrer  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signale. Grundsätzlich kann jedoch bei Struktureinheiten des Typs  $\text{R}_2\text{AlX}(\text{CH}_2)_m\text{Y}$  mit chelatbildenden Liganden ( $\text{X} = \text{CH}_2, \text{O}$ ;  $\text{Y} = \text{OR}'$ ;  $\text{NR}'_2$ ) die koordinative Sättigung durch intramolekulare Chelatbildung über die Lewis-basische Gruppe  $\text{OR}'$ ,  $\text{NR}'_2$  wie bei 21 gezeigt wurde, mit der Assoziation zu Dimeren über das in  $\alpha$ -Stellung zum Aluminium gebundene C- oder O-Atom konkurrieren. Für solche intramolekulare

Chelatbildung müssen offensichtlich bestimmte Voraussetzungen, wie geeignete Grösse des Chelatrings, relativ geringe Tendenz des Atoms X Mehrzentrenbindungen zu bilden und grosse Lewisbasizität der Gruppe Y erfüllt sein. Dies ist offensichtlich bei **21** der Fall, nicht jedoch bei **22**, **24** und **29**, wo die Dimerenbildung über O-Brücken gegenüber der intramolekularen Chelatbildung über  $\text{NEt}_2$ , nur schwach basische [47]  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OEt}$ - oder  $\text{OEt}$ -Gruppen überwiegt.

Verglichen mit den  $(\text{R}_2\text{AlX})_2$ -Verbindungen ( $\text{X} = \text{H}, \text{R}, \text{OR}', \text{NR}'_2$ ) ist in den über Cl-Brücken dimeren  $\text{R}_2\text{AlCl}$ -Komplexen **30–32** das Aluminiumatom um ca. 20 ppm stärker entschirmt. Halogensubstitution an den terminalen Positionen bewirkt dagegen eine erhöhte Abschirmung, und zwar wird pro terminalem Cl-Substituent eine Abschirmung um ca. 40 ppm festgestellt, vgl. **30**, **33** und **40**. Dieser Befund erlaubt bei hoher Magnetfeldstärke einen schnellen und einfachen analytischen Nachweis von  $(\text{RAlCl}_2)_2$  neben  $(\text{R}_2\text{AlCl})_2$ .

Bei den Komplexen **35–39** finden gleichzeitig Dimerenbildung über  $\alpha$ -O-Atome und Chelatkomplexierung über Lewis-basische Gruppen statt [21,31b]. Beide Aluminiumatome sind jeweils fünffach-koordiniert. Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung an **36** [21] und **39** [22] zeigen, dass auch im Kristall dieser Strukturtyp vorliegt. Bei **36** sind die ungleichen Abstände zwischen den Aluminiumatomen und den Brücken-Sauerstoffatomen jedoch mit 1.827(3) und 1.892(3) Å deutlich kürzer als der jeweilige Abstand zwischen Aluminiumatom und Ethersauerstoff, der 2.269(3) Å beträgt. Verglichen mit den Verbindungen **7–34** mit tetra-koordiniertem Aluminium findet man bei **35–39** wesentlich kleinere  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte zwischen 126 und 100 ppm.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **38**, **39** zeigen, dass in Lösung oberhalb etwa 300 K, die bei tiefer Temperatur diastereotopen Methylen-Protonen der equivalenten Et-Gruppen enantiotop werden [31]. Dies ist mit einem Dissoziationsgleichgewicht gemäss



Gl. 1 zu interpretieren. Die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren von **35**, **36** und **39** [31a] zeigen jedoch keine Änderungen der Signallagen, was für eine weitgehende Verschiebung des Gleichgewichtes (1) zugunsten der Komplexe mit fünffach-koordinierten Al-Atomen spricht.

Die Vielzahl der untersuchten Komplexe ermöglicht es, für Tri- und Diorganoaluminium-Verbindungen mit drei-, vier- und fünffach-koordinierten Al-Atomen einen jeweils charakteristischen Verschiebungsbereich anzugeben (vgl. Fig. 1). Bei Monoorganoaluminium-Verbindungen ist jedoch zu berücksichtigen, dass Substitution eines nicht verbrückenden Alkylrestes am Al-Atom durch einen Cl-, Br- oder Sauerstoffrest eine erhöhte Abschirmung von ca. 35–45 ppm pro Substituent zur Folge hat. Für anorganische Aluminiumkomplexe existiert ebenfalls ein Zusammenhang zwischen  $^{27}\text{Al}$ -Verschiebung und Koordinationzahl, s. Tabelle 2.

Tris(cyclopentadienyl)aluminium wurde bereits 1961 erwähnt [48], jedoch ist dessen Struktur bislang unbekannt. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird selbst bei  $-100^\circ\text{C}$  und 9.4 T nur jeweils ein Singulett beobachtet. Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum von frisch präpariertem monomeren  $\text{Cp}_3\text{Al}$  findet man ein Signal bei  $\delta = 88$ . Eine Koordination von drei  $\eta^1$ -gebundenen Cyclopentadienylringen an das Metallatom wie in der homologen Gallium-Verbindung [49] oder auch polymere Strukturen mit tetraedrischem Metallzentrum, wie sie für  $(\text{Cp}_3\text{In})_n$  berichtet wurden [50], können demnach weitgehend ausgeschlossen werden. Statt dessen schlagen wir eine ( $\eta^1$ -

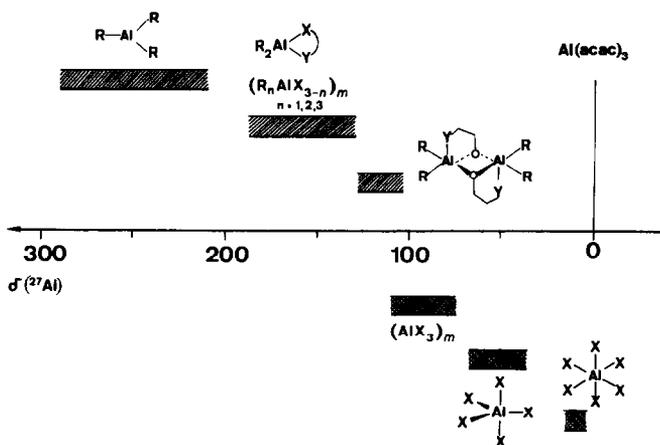


Fig. 1. Zusammenhang zwischen  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Shift und Koordinationszahl für gelöste Aluminium-Verbindungen. R symbolisiert einen Organylrest und X anorganische Liganden wie z.B. X = H, Cl, OR,  $\text{NR}_2$ , (Bei den anorganischen Komplexen symbolisiert X z.B. Hal,  $\text{OR}'$ ).

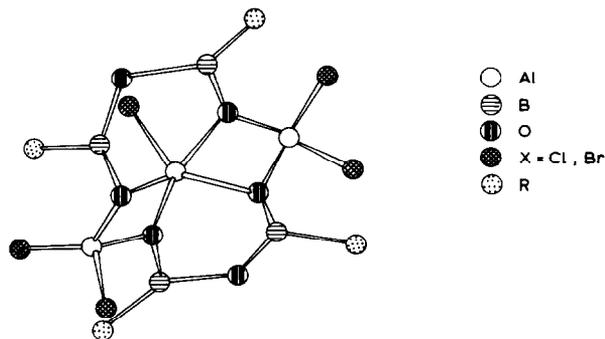
$\text{Cp})_2(\eta^3\text{-Cp})\text{Al}$  Struktur mit schnell austauschenden Cp-Resten gemäss Gl. 2 vor. Eine ( $\eta^3\text{-Cp}$ )-Koordination wurde bereits früher für  $\text{Me}_2\text{AlCp}$  vorgeschlagen [51] und für  $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{AlClR}]_2$  [52] durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen [53 \*].

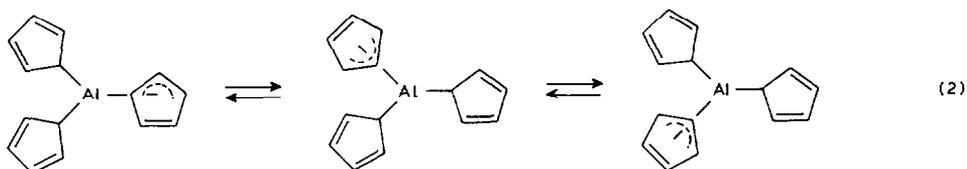
Tabelle 2

$^{27}\text{Al}$ -NMR-Parameter anorganischer Aluminium-Komplexe bei 9.4 T (gelöst in Toluol- $d_8$  bei  $T$  310 K)

Verbindung	$\delta(^{27}\text{Al})$ (ppm)	$W_{1/2}$ (Hz)
$(\text{AlCl}_3)_2$ (40)	100	600
$(\text{Cl}_2\text{AlOEt})_3$ (41)	98	230
$(\text{Cl}_2\text{AlOEt}_2)_2$ (42)	90	960
$(\text{Cl}_2\text{AlOB}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2$ <sup>a</sup> (43)	91	700
$(\text{Br}_2\text{AlOEt}_2)_2$ (44)	88	1000
$(\text{Br}_2\text{AlOB}(\text{C}_8\text{H}_{14}))_2$ <sup>a</sup> (45)	88	600
$\text{AlCl}(\text{OAlCl}_2)_2(\text{OBMe})_4$ (46)	90 <sup>b</sup> , 43 <sup>c</sup>	1200 <sup>b</sup> , 375 <sup>c</sup>
$\text{AlCl}(\text{OAlCl}_2)_2(\text{OEt})_4$ (47)	91, 42	1900, 280
$\text{AlCl}(\text{OAlCl}_2)_2(\text{OB}^n\text{Bu})_4$ (48)	97, 44	> 10000, 1400
$\text{AlCl}(\text{OAlCl}_2)_2(\text{OBPh})_4$ (49)	92, 43	> 10000, > 10000
$\text{AlBr}(\text{OAlBr}_2)_2(\text{OEt})_4$ (50)	90, 41	1900, 400

<sup>a</sup>  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = 9-Borabicyclo[3.3.1.]nonan. <sup>b</sup> Vierfach-koordiniertes Al-Atom. <sup>c</sup> Fünffach-koordiniertes Al-Atom. Zur Struktur vgl.:





Für  $\text{Cp}_3\text{Al}(\text{THF})$  in Toluol und  $\text{Cp}_3\text{Al}$  in THF findet man  $\delta(^{27}\text{Al}) = 124$  bzw. 134. In Analogie zu den  $\text{R}_3\text{Al} \cdot (\text{Donor})$ -Komplexen spricht dieser Wert eher für eine  $(\eta^1\text{-Cp})_3\text{Al} \cdot (n\text{-Donor})$ -Struktur. Ähnliche  $\eta^3\text{-}\eta^1$ -Umlagerungen sind bei der Umsetzung von  $(\eta^3\text{-Allyl})$ -Übergangsmetallkomplexen mit n-Donatoren bekannt.

#### Komplexe von Organoaluminium-Verbindungen mit Donatoren

Die trigonal-koodinierten Verbindungen 1–3 reagieren mit n-Donoren unter Bildung von 1 : 1-Komplexen. Deren  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte liegen in einem Bereich zwischen 156 und 182 ppm, die für vierfach-koodiniertes Aluminium charakteristisch ist (vgl. Tabelle 3). Weder bei Temperaturänderung noch bei Donor-Überschuss wird eine signifikante Änderung von  $\delta(^{27}\text{Al})$  beobachtet. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 3 und dessen Donorkomplexen geben keinen Aufschluss über die Komplexierung. Die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Sonde liefert jedoch zweifelsfrei Auskunft darüber.

Nicht eindeutig lässt sich dagegen die Frage einer Komplexbildung zwischen den trigonalen Verbindungen und  $\alpha$ -Olefinen beantworten. So findet man für 1/1-Mischungen von 2 und Okten-1  $\delta(^{27}\text{Al}) = 242$ . Dieser Wert ändert sich bei einem vier-, neun- und neunundneunzig fachen Olefinüberschuss nicht. Bei 1/1- und 1/4-Mischungen von 2 und Methylencyclopropan stellt man gegenüber 2 eine Verschiebung von 19 ppm zu kleineren  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werten fest. Offensichtlich sind im Gleichgewicht auch Komplexe mit schwacher Wechselwirkung zwischen Metall- und C=C-Bindung vorhanden.

Bei der Reaktion von dimeren Trialkylaluminium-Verbindungen mit monodentaten Lewisbasen werden die Elektronenmangelbindungen in den Assoziaten gebrochen und i.allg. stabile monomere 1/1-Komplexe mit der Lewisbase gebildet. Für die Komplexe mit THF findet man  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte um 180 ppm, die sich auch bei Überschuss an THF nicht verändern. Im ähnlichen Verschiebungsbereich liegen die THF-Komplexe der Dialkylaluminiumhydride. Auch bei 1/1-Mischungen von dimerem Triethylaluminium mit bidentaten Lewisbasen wie 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMED) oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) findet man  $^{27}\text{Al}$ -Verschiebungswerte, die für vierfach-koodiniertes Aluminium charakteristisch sind, vgl. Tabelle 3. Offenbar handelt es sich bei den 1/1-Verbindungen um rasche Austauschgleichgewichte mit überwiegend vierfach-koodiniertem Aluminium (vgl. Gl. 3). Bei  $\text{Y} = \text{NMe}_2$  wird bei tiefer Temperatur dieses Gleichgewicht genügend langsam und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $T$  183 K werden nebeneinander Signale für komplexierte und nicht koordinierte  $\text{NMe}_2$ -Gruppen nachgewiesen.

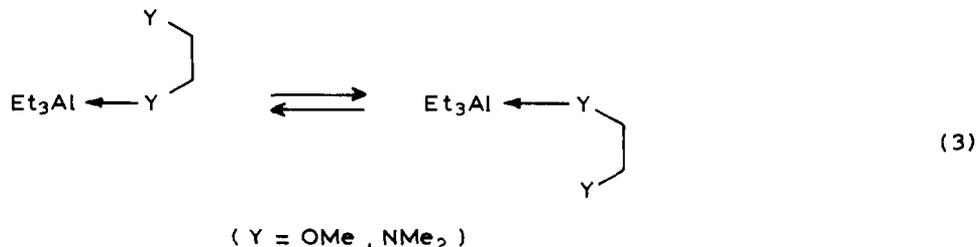
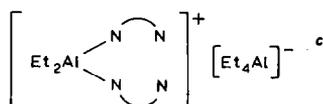
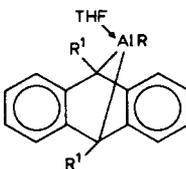
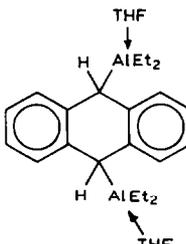


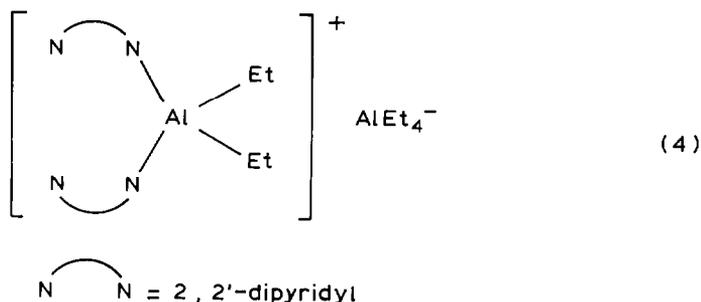
Tabelle 3

$^{27}\text{Al}$ -NMR-Parameter von  $\text{R}_3\text{Al}$ - und  $\text{R}_2\text{HAL}$ -Donor-Komplexen bei 9.4 T (gelöst in Toluol- $d_8$  bei  $T$  310 K)

Verbindung	$\delta(^{27}\text{Al})$ (ppm)	$W_{1/2}$ (Hz)	
$^i\text{Pr}_3\text{Al} \cdot \text{THF}$	182	3500	
$^i\text{Pr}_3\text{Al} \cdot \text{MeOC}_6\text{H}_5$	176	8000	
$^i\text{Pr}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{Me})_3$	165	4500	
$^i\text{Pr}_3\text{Al} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	165	10000	
$^i\text{Pr}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$	171	4800	
$^i\text{Bu}_3\text{Al}$ in THF	180	7000	
$^i\text{Bu}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$	182	7560	
$^t\text{Bu}_3\text{Al}$ in $\text{OEt}_2$	156	3300	
$^t\text{Bu}_3\text{Al}/(\text{C}_8\text{H}_{14})_n^a$	243	4800	
$^t\text{Bu}_3\text{Al}/(\text{C}_4\text{H}_6)_n^b$	235	3200	
$\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{THF}$	182	2500	
$\text{Me}_3\text{Al}$ in THF	185	2600	
$\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{THF}$	177	3500	
$\text{Et}_3\text{Al}$ in THF	180	4500	
$\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	183	3800	
$\text{Et}_3\text{Al} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	173	3900	
$\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2$ -  in THF	205	3900	
	154	350	
$\text{Me}_2\text{AlH}$ in THF	179	3500	
$\text{Et}_2\text{AlH}$ in THF	179	5500	
$^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ in THF	174	3600	
	$\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ; $\text{R} = \text{Me}$	160	6000
	$\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ; $\text{R} = \text{Et}$	164	8000
	$\text{R}^1 = \text{H} ; \text{SiMe}_3$ ; $\text{R} = \text{Et}$	160	7500
		167	7500

<sup>a</sup>  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = 1-Okten; 2/1-Okten = 1/99. <sup>b</sup>  $\text{C}_4\text{H}_6$  = Methylencyclopropan; 2/ $\text{C}_4\text{H}_6$  = 1/4. <sup>c</sup>  $\widehat{\text{N N}}$  = 2,2'-Dipyridyl.

Der 1/1-Komplex von Triethylaluminium mit 2,2'-Dipyridyl wurde bisher als Verbindung mit fünffach-koordiniertem Aluminium beschrieben [54]. Dieser Komplex zeigt jedoch einen  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Wert von 154 ppm, der eher für Komplexe mit vierfach-koordiniertem Aluminium charakteristisch ist. Die Halbwertsbreite dieses Signals ist ausserdem ungewöhnlich klein; sie beträgt mit 350 Hz weniger als 10% der Halbwertsbreite des vergleichbaren  $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{TMED}$ -Komplexes ( $W_{1/2}$  3900 Hz). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{Dipyridyl}$ -Komplexes zeigt zehn Signale für den Liganden. Wir nehmen daher für diesen Komplex einen ionischen Strukturtyp an (vgl. Gl. 4).



## Experimentelles

### Allgemeines

Die Komplexe 1–50 wurden nach bekannten Methoden dargestellt und ihre Reinheit durch Elementaranalysen überprüft. Kryoskopische Bestimmungen der Assoziationsgrade wurden, soweit sie nicht literaturbekannt waren, vom Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe (Müllheim a.d. Ruhr) ausgeführt. Strukturanalysen mittels Röntgenbeugung sind z.B. von den trigonalen Komplexen 4 [41], 5 [42], von den tetraedrischen Komplexen 7 [9], 12 [55], 13 [56], 15 [57], den Organoaluminium-Verbindungen 36 [21] und 39 [22] mit fünffach-koordinierten Aluminiumatomen, den anorganischen Komplexen 42 [58] und 49 [59], sowie einigen Donor-Akzeptor-Komplexen vom Dihydro-9,10-anthrylenaluminat-Typ [57,60] bekannt. In diesen Referenzen finden sich auch weitere analytische Daten zur Strukturcharakterisierung. Ergebnisse von Strukturuntersuchungen mit Gasphasen-Elektronenbeugung an Organoaluminiumverbindungen sind beschrieben [61].

### Kernresonanz-Untersuchungen

Die NMR-Spektren wurden mit einem multinuclearen Bruker WH-400 Spektrometer unter Temperaturkontrolle vermessen. Meist wurden für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren die identischen abgeschmolzenen 5 mm Probenröhrchen (30–50%-ige Lösungen in Toluol- $d_8$  oder THF- $d_8$ ) verwendet. Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden ein selektiver 5 mm Probenkopf und verdünnte Lösungen (5–10%ig) benutzt. Die Zuordnung der Signale wurde, wenn notwendig, mit Entkopplungs- und Kern-Overhauser-Differenzspektroskopie-Experimenten [62] abgesichert. Für die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren wurde ein 10 mm Breitbandprobenkopf verwendet ( $90^\circ$   $^{13}\text{C}$ -Puls 19  $\mu\text{s}$ ,  $90^\circ$   $^{27}\text{Al}$ -Puls 22  $\mu\text{s}$ ). Zuordnung der

(Fortsetzung s. S. 167)

Tabelle 4

$^1\text{H-NMR}$ -Daten (ppm) von ausgewählten Organoaluminium Verbindungen (Standard externes TMS) bei 9.4 T und  $T$  300 K, ausser für 21 ( $T$  193 K), und 51 ( $T$  213 K)

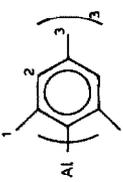
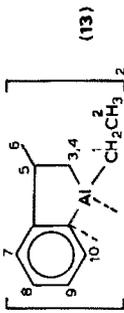
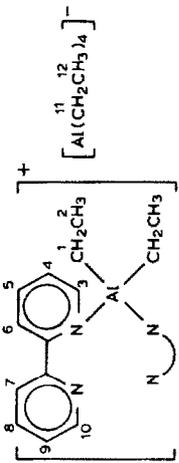
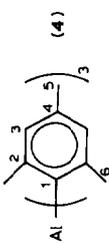
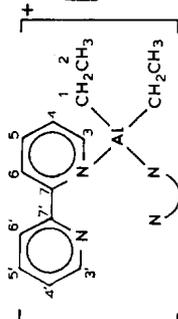
Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
 (4)		2.40	6.70	2.15								
$\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (6)	0.01	1.62	1.99	5.88	5.04( <i>trans</i> )	5.03( <i>cis</i> )						
 (13)	-0.03, -0.16	0.58	1.23	0.51	3.61	1.51	7.24	7.02	7.24	8.37		
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (21)	-0.09, -0.14	1.15	0.00	1.54	2.01	1.87						
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OAlCl}_2]_2$ (41)	4.14	1.16										
 (51)	0.21, -0.05	0.64	6.92	6.61	7.13	7.31	7.55	7.73	7.13	8.79	0.45	1.78

Tabelle 5

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\delta(\text{C}_i)$  ppm;  $J(\text{C}_i\text{H})$  (Hz) in Klammern) von ausgewählten Organoaluminium-Verbindungen (Standard externes TMS) bei 9.4 und 7 310 K, ausser für **6**, **21**, **51** (7 213 K) und **5** (7 353 K)

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
 (4)	143.74	144.57	127.37 (154.0)	139.09	20.78 (125)	25.10 (125)			
 (5)	22.49 (119)	143.50	128.03 (154)	129.03 (158)	122.95 (160)				
$\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (6)	9.17 (113)	25.14 (126)	38.14 (126)	141.73 (150)	116.04 (156)				
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (21)	0.19 (110)	10.69 (123)	1.56 (116)	22.47 (126)	63.84 (136)	44.38 (137)			
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OAl}(\text{C}_2)_2]$ (41)	68.76 (148)	16.91 (127)							
 (51)	3.02(br)	13.68 (121)	$\left\{ \begin{array}{l} 147.38 \\ (183) \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 143.64 \\ (183) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 122.07 \\ (166) \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 122.56 \\ (166) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 139.76 \\ (166) \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 141.77 \\ (166) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 126.81 \\ (166) \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 126.52 \\ (166) \end{array} \right.$	147.87	3.02(br)	12.20 (122)

<sup>13</sup>C-Signale erfolgte aufgrund von Multiplizitätsbestimmungen, *J*(C,H)-Kopplungskonstanten und in einigen Fällen mit zweidimensionalen <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-korrelierten Spektren [63]. Die <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren [64 \*] wurden mit kurzen Aquisitionszeiten (typisch 0.01 s) 90°-Pulsen und ohne Repetitions-Delay aufgenommen. Unregelmäßigkeiten bei den Basislinien wurden durch auf "Null setzen" der ersten FID-Punkte und Basislinienkorrekturen so weit als möglich kompensiert. Insbesondere bei schwer löslichen Proben bereitete das breite <sup>27</sup>Al-Probenkopf-Hintergrundsignal bei etwa ( $\delta(^{27}\text{Al}) = 60$ ,  $W_{1/2} \sim 6000$  Hz) Schwierigkeiten bei der Detektion der Probensignale. Durch Blindproben wurde die Intensität der Hintergrundsignale abgeschätzt. Alle <sup>27</sup>Al-Verschiebungen sind als  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte angegeben und auf eine gesättigte Lösung von Aluminiumtris(acetylacetonat) in Benzol-*d*<sub>6</sub> als externen Standard ( $\delta(^{27}\text{Al}) \equiv 0$ ) bezogen. Die absolute Frequenz dieses Standards beträgt bei 310 K 26.056908 MHz, wobei unter diesen Bedingungen die Protonen von Tetramethylsilan bei exakt 100 MHz zur Resonanz kommen.

### Literatur

- 1 H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/4, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- 2 T. Mole und E.A. Jeffery, *Organaluminium Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1972.
- 3 K.S. Pitzer und H.S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2204.
- 4 E.G. Hoffmann, *Liebigs. Ann. Chem.*, 629 (1960) 104.
- 5 H. Lehmkuhl, *Liebigs. Ann. Chem.*, 719 (1968) 40.
- 6 W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 524 (1985) 101.
- 7 J.J. Jerius, J.M. Hahn, A.F.M.M. Rahman, O. Mols, W.H. Ilesley und J.P. Oliver, *Organometallics*, 5 (1986) 1812.
- 8 A. Almenningen, S. Halvorsen und A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 1937.
- 9 J.C. Huffman und W.E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 911; dort weitere Literatur.
- 10 J.F. Malone und W.S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2646.
- 11 G.A. Anderson, A. Almenningen, F.R. Forgaard und A. Haaland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 480.
- 12 K. Brendhaugen, A. Haaland und D.P. Novak, *Acta Chem. Scand. Ser.*, A28 (1974) 45.
- 13 G. Gundersen, T. Haugen und A. Haaland, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 77.
- 14 A.W. Laubengayer und G.F. Lengnick, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 503.
- 15 D.A. Drew, A. Haaland und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 241.
- 16 J.L. Atwood und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 285.
- 17 K. Gosling, G.M. McLaughlin, G.A. Sim, J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1617.
- 18 S.J. Rettig, A. Storr, B.S. Thomas und J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, B30 (1974) 666.
- 19 R.A. Forder und K. Prout, *Acta Crystallogr.*, B30 (1974) 2312.
- 20 Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, H. Yasuda und H. Tani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 575; Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai und M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 3397.
- 21 R. Benn, A. Ruffińska, H. Lehmkuhl, E. Janssen und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 779.
- 22 M.R.P. van Vliet, P. Buijsingh, G. van Koten, K. Vrieze, B. Kojić-Prodić und A.L. Spek, *Organometallics*, 4 (1985) 1701.
- 23 D.C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 15 (1972) 266, s. dort weitere Literatur.
- 24 O. Kříž, B. Čáslenský, A. Lyčka, J. Fusek und S. Heřmánek, *J. Magn. Reson.*, 60 (1984) 375.
- 25 Z.B. ist Dimethylaluminiumhydrid bei 20 °C trimer [4]; bei 80 °C besteht die Dampfphase aus einem Gemisch von Dimeren und Trimeren und bei 170 °C liegt nur Dimeres vor, siehe T. Wartik und H.I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 835.
- 26 H. Sato, R. Tarao und H. Higashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 2849.
- 27 H. Haraguchi und S. Fujiwara, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3467.
- 28 J. Derouault, P. Granger und M.T. Forel, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3214.
- 29 H. Nöth, R. Rurländer und P. Wolfgardt, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 29.
- 30 R. Benn und A. Ruffińska, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 861.

- 31 (a) R. Benn, A. Ruffínska, E. Janssen und H. Lehmkuhl, *Organometallics*, 5 (1986) 825; (b) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl und A. Ruffínska, *J. Organomet. Chem.*, nachstehend. 333 (1987) 169.
- 32 D.E. O'Reilly, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1007.
- 33 J.J. Delpuech in P. Laszlo (Hrsg.), *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Vol. 2, Academic Press, London, 1983, S. 176 ff.
- 34 V.V. Gavrilenko, M.I. Vinnikova, V.A. Antonovich und L.I. Zakharkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1979) 1273; engl., (1979) 1188.
- 35 V.V. Gavrilenko, M.I. Vinnikova, V.A. Antonovich und L.I. Zakharkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1982) 2367; engl., (1983) 2084.
- 36 V.V. Gavrilenko, M.I. Vinnikova, V.A. Antonovich und L.I. Zakharkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1984) 343, engl., (1984) 304.
- 37 V.V. Gavrilenko, M.I. Vinnikova, V.A. Antonovich und L.I. Zakharkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1984) 865; engl., (1984) 796.
- 38 V.V. Gavrilenko, L.A. Chekulaeva, V.A. Antonovich, A.A. Arest-Yakubovich, E.V. Kristal'nyi, R.V. Basova und L.I. Zakharkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1985) 2117; engl., (1986) 1956.
- 39 S. Heřmánek, O. Kříž, J. Fusek, N. Časenský und Z. Černý, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 582.
- 40 E.V. Kristal'nyi, R.V. Basova, L.I. Zakharkin, V.V. Gavrilenko, V.A. Antonovich, L.A. Chekupaeva, A.A. Arest-Yakubovich und A.N. Pravednikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 287 (1986) 352; engl., (1986) 42.
- 41 M.B. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 273.
- 42 T.W. Dolzine und J.P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1737; E.H. Wong und M.G. Gatter, *Inorg. Chim. Acta*, 61 (1982) 95.
- 43 H. Schnöckel, M. Leimkübler, R. Lotz und R. Mattes, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 921. Der  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Wert für diese Verbindung, gelöst in Benzol- $d_6$ , bei  $T$  310 K beträgt  $\delta(^{27}\text{Al})$  105 ppm,  $W_{1/2}$  3000 Hz.
- 44 A.F.M.M. Rahman, K.F. Siddiqui und J.P. Oliver, *Organometallics*, 1 (1982) 881.
- 45 Hingegen zeigt das  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-Festkörperspektrum von **5** inequivalente Benzylgruppen  $^{27}\text{Al}$ -MAS-Festkörperuntersuchungen von **5** sind im Gange. R. Benn und H. Grondey, unveröffentlicht.
- 46 Über die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie (zur Rezeptivität vgl. z.B. W. v. Philipsborn und R. Müller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 383) konnten wir bei **21** die Komplexierung des Stickstoffs an Al nicht eindeutig nachweisen: Bezogen auf den externen Standard Nitromethan wurde bei  $T$  310 K für **21** das  $^{15}\text{N}$  Signal bei  $\delta = -350$  gefunden. Der  $\delta(^{15}\text{N})$ -Wert für  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$  beträgt  $-351.2$  ppm.
- 47 R.L. Shuler, R.A. DeMarco und A.D. Berry, *Inorg. Chim. Acta*, 85 (1984) 185.
- 48 H. Shapiro, E.G. DeWitt und J.E. Brown, U.S. Patent 2 987 534, 1961.
- 49 O.T. Beachley, T.D. Getman, R.U. Kirss, R.B. Hallock, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Organometallics*, 4 (1985) 751.
- 50 F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert und D.G. Tuck, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2832.
- 51 D.A. Drew und A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 3735.
- 52 P.R. Schonberg, P.T. Paine, C.F. Campana und E.N. Duesler, *Organometallics*, 1 (1982) 799.
- 53 Für das polymere  $\text{Me}_2\text{CpAl}$  wurde eine  $\text{Al}(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}_2$ -Kettenstruktur gefunden; vgl. B. Teclé, P.W.R. Corfield und J.P. Oliver, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 458.
- 54 K.H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 33.
- 55 J.W. Moore, D.A. Sanders, P.A. Scherr, M.D. Glick, J.P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1035.
- 56 D.J. Brauer und C. Krüger, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1293.
- 57 H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Ruffínska, G. Schroth, C. Krüger, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 389.
- 58 R. Köster, Y.-H. Tsay, C. Krüger und J. Serwatowski, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1174.
- 59 R. Köster, K. Angermund, J. Serwatowski und A. Sporzyński, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1301.
- 60 H. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Shakoov, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Benn, A. Ruffínska und G. Schroth, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4248.
- 61 A. Haaland in M. Tsutsui, Y. Iskii, H. Yaozeng (Hrsg.), *Fundamental Research in Organometallic Chemistry*, Science Press, Beijing People's Rep. of China, 1982, S. 943.
- 62 R. Benn, A. Ruffínska und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 91; Für einen Übersichtsartikel vgl. J.K. Sanders und J.D. Mersh, *Progr. NMR Spectrosc.*, 15 (1982) 353.
- 63 Für eine Übersicht vgl. R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 381, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 350.
- 64 Zur Aufnahmetechnik von NMR-Spektren von Quadrupolkernen siehe Referenz 30 und dort zitierte Literatur.