

Journal of Organometallic Chemistry, 415 (1991) 181–190
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21908

μ -Methylen-bis[chlor-bis(trimethylsilyl)methylalan] $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{Cl})\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}(\text{Cl})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$ mit einer Heteroadamantanstruktur

Werner Uhl * und Marcus Layh

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)
 (Eingegangen den 28. März 1991)

Abstract

The title compound **1** is formed by melting the peralkylated $\text{R}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) with the tetrachloro derivative $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ at 125°C . Crystal structure analysis reveals an Al–Cl bridged dimer with a heteroadamantane structure. Reaction of **1** with neopentyl lithium or trimethylsilylmethyl lithium yields only the dismutation products $\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ and CH_2SiMe_3). From the missing methylene bridge oligomeric or polymeric species are formed presumably; these could not be isolated as pure compounds.

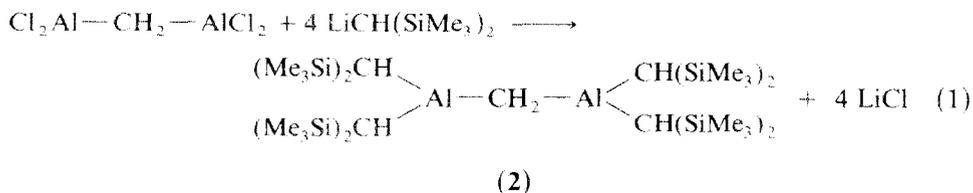
Zusammenfassung

Die Titelverbindung **1** entsteht in einer Schmelze aus der entsprechenden peralkylierten Verbindung $\text{R}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) und dem Tetrachlorderivat $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ bei einer Temperatur von 125°C . Im Festkörper dimerisiert sie über Al–Cl-Brücken unter Ausbildung einer Heteroadamantanstruktur. **1** reagiert mit Neopentyl- und Trimethylsilylmethylithium ausschließlich unter Dismutierung zu den Trialkylalanen $\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ bzw. CH_2SiMe_3); der Verbleib der Methylenbrücke ist ungeklärt, vermutlich entstehen oligomere oder polymere Folgeprodukte.

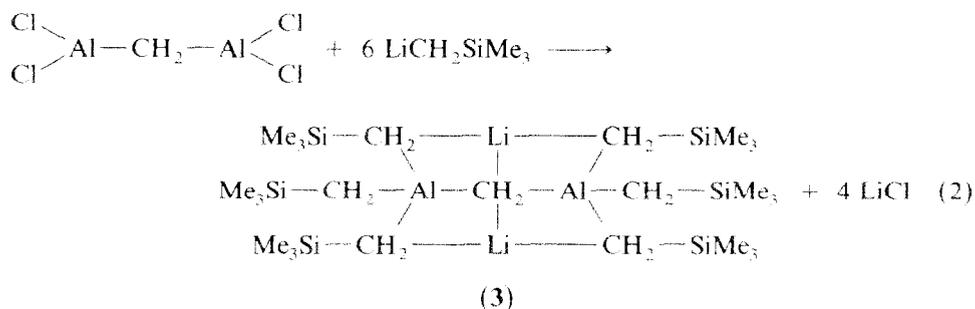
Einleitung

Verbindungen, die eine Methylenbrücke zwischen zwei Aluminiumatomen aufweisen, wurden bisher nur wenig untersucht. Seit langem bekannt sind Tetrahalogenderivate wie das $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ [1,2], dessen einfache Darstellung durch Umsetzung von siedendem Methylenchlorid mit elementarem Aluminium erfolgt. Entsprechende Tetraalkylverbindungen sollen daraus durch Reaktion mit Methyl- oder Ethyllithium [2,3] zugänglich sein; ihre Reindarstellung gelang aber bisher nicht, vielmehr wurde beim Versuch einer Destillation für $\text{R} = \text{Et}$ lediglich das Trialkylalan isoliert. Ausführliche Untersuchungen an dem Rohprodukt ergeben Hinweise darauf, daß in Wirklichkeit Mischungen von Dismutierungsprodukten vorliegen [3]. Möglicherweise sind aber die beschriebenen Verbindungen als Etherat

beständig [3]. Erst kürzlich gelang in unserer Arbeitsgruppe unter Verwendung des sterisch sehr hoch abschirmenden Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten die Synthese und der sichere Nachweis eines methylenverbrückten Tetraalkyldialans **2** (Gl. 1) [4]; diese Verbindung ist thermisch außerordentlich beständig und liegt im Festkörper monomer mit trigonal planar umgebenen Aluminiumatomen vor.



Zu Gleichung (1) entsprechende Synthesen gelangen nicht mit Trimethylsilyl-, Mesityl- oder tert-Butyllithium; in den ersten beiden Fällen wird ausschließlich Dismutierung, für die tert-Butylgruppe nur Zersetzung beobachtet [4]. Ein unerwartetes Reaktionsprodukt **3** erhielten wir bei der Umsetzung des Eduktes mit Trimethylsilylmethylithium (Gl. 2); es bildet sich ein Dialanat, in dem die Methylenbrücke erhalten bleibt und dessen Molekülstruktur sich als ein Addukt von zwei Molekülen des Trialkylalans an Dilithiomethan CH_2Li_2 beschreiben läßt [5].



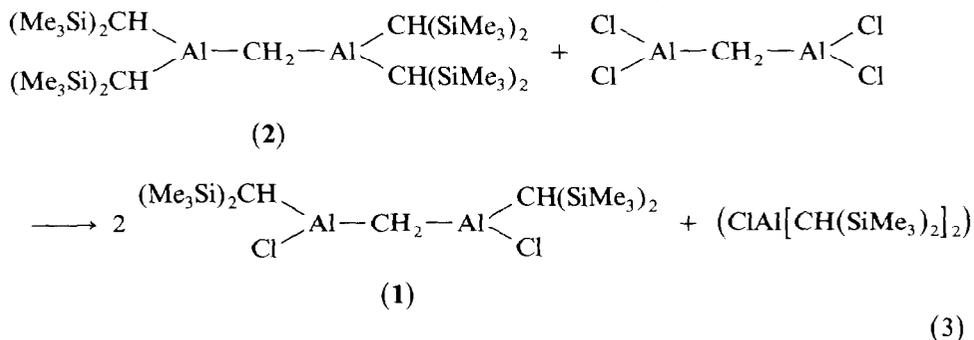
Offensichtlich liegt in **2** die einzige bisher isolierbare Verbindung des Typs $\text{R}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlR}_2$ vor. Da wir gegenwärtig an der Chemie derartigen methylenverbrückter Derivate, insbesondere ihrer C-H-Acidität, interessiert sind, versuchten wir im folgenden, gemischtsubstituierte Verbindungen zu synthetisieren, die neben zwei sperrigen Bis(trimethylsilyl)methylresten noch zwei kleinere Substituenten enthalten. Dazu benötigten wir als Ausgangsverbindung ein μ -Methylen-dichlor-dialkyldialan, über dessen Synthese und Eigenschaften wir hier berichten.

Synthese der Titelverbindung **1**

Die Darstellung von Dialkylchloralanan gelingt im allgemeinen durch Umsetzung von AlCl_3 mit Alkylolithium im Molverhältnis 1:2 in einem inerten Lösungsmittel [6]. Wir hofften, in einer ähnlichen Reaktion des Eduktes $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ mit zwei Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)methylithium zum gesuchten Chloralkylalan **1** zu gelangen, isolierten aber ausschließlich das Tetraalkylderivat **2**. Die Schwerlöslichkeit des Eduktes in n-Pentan verhindert vermutlich einen der Stöchiometrie des Ansatzes entsprechenden Umsatz. In siedenden Lösungsmitteln wie Pentan oder Benzol bricht die Methylenbrücke auf, und das Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]alan $\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [7] wird, bezogen auf den elementorganischen Substituenten, in

nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Die Vereinigung von Lösungen der Edukte in Diethylether ergibt ein Gemisch mehrerer solvatisierter Verbindungen, das sich aber nicht weiter auftrennen ließ. Eine zweite Möglichkeit zur Darstellung von Alkylhalogenalanen besteht in der Substituentenaustauschreaktion zwischen entsprechenden Trialkylalanen und Aluminiumhalogeniden [8]. Die Umsetzung des Tetraalkylderivats **2** (Gl. 1) mit AlCl_3 führt jedoch unter Fragmentierung zu einer Mischung mit den NMR-spektroskopisch identifizierbaren Verbindungen $\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [7], $\text{ClAl}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [9] und $\text{AlCl}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ [10].

Zum Erfolg führte schließlich das Aufschmelzen einer feinverteilten 1:1-Mischung des methylenverbrückten Tetraalkylderivats **2** mit dem μ -Methylenbis(aluminiumdichlorid) bei einer Temperatur von 125°C über einen Zeitraum von fünf Stunden (Gl. 3). Die beim Abkühlen erstarrende Schmelze wird mit Pentan behandelt, von ungelösten Nebenprodukten abgetrennt und umkristallisiert. Im allgemeinen ist die so erhaltene Titelverbindung **1** verunreinigt mit wenig $\text{ClAl}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, das sich vermutlich durch die teilweise Zersetzung des Produkts bildet. Die Verunreinigung läßt sich leicht durch schonende Sublimation im Vakuum bei 65°C von dem nicht sublimierenden **1** abtrennen.

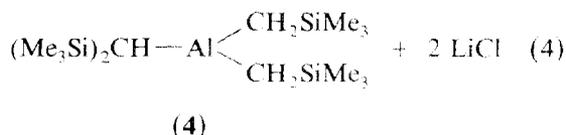
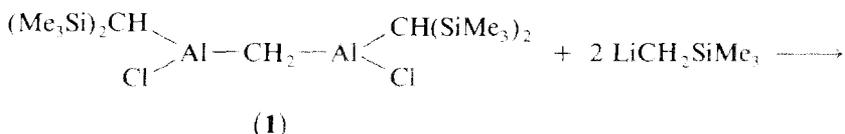


1 fällt in Form von farblosen, bei 137°C unter Zersetzung schmelzenden Kristallen an. Sein ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale, wobei die Resonanzen der zentralen Methylen- bzw. Methinprotonen im Vergleich zu dem Tetraalkylderivat **2** mit $\delta = -0.81$ bzw. -0.62 ppm weit nach hohem Feld verschoben sind (-0.50 bzw. -0.22 ppm für **2** [4]); möglicherweise deutet sich hier der Einfluß einer über Dimerisierung erhöhten Koordinationszahl am Aluminium an. Die kryoskopisch in Benzol durchgeführte Molmassenbestimmung liefert einen zwischen der monomeren und dimeren Formeleinheit liegenden Wert; er sinkt mit steigender Verdünnung entsprechend einer zunehmenden Dissoziation.

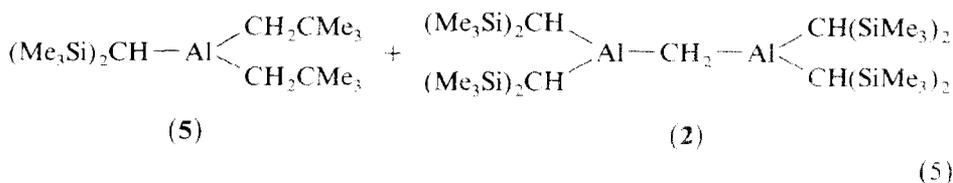
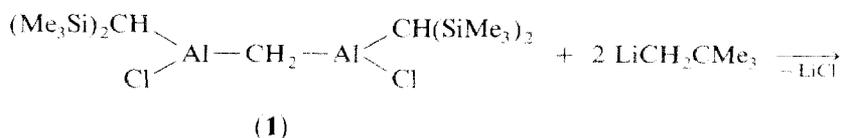
Reaktionen von **1**

Durch Reaktion von **1** mit Lithiumalkylen sollte im folgenden untersucht werden, ob daraus weitere methylenverbrückte Tetraalkyldialane zugänglich sind. Wir setzten dazu eine Lösung von **1** in *n*-Pentan mit Trimethylsilylmethylolithium im gleichen Lösungsmittel um. Nach dem üblichen Aufarbeiten verbleibt eine viskose Flüssigkeit, aus der sich im Vakuum eine farblose, luftempfindliche Verbindung abdestillieren läßt. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Kontrolle ist gewährleistet, daß sie bereits Hauptbestandteil des Rohprodukts war und nicht erst bei der Destillation

durch Thermolyse entstanden ist. Bei ihr handelt es sich nach den NMR-Spektren, dem Massenspektrum und der kryoskopisch bestimmten Molmasse um ein Dismutierungsprodukt der eigentlich erwarteten Verbindung, das [Bis(trimethylsilyl)methyl]-bis[(trimethylsilyl)methyl]alan **4** (Gl. 4). Das gemischtsubstituierte Trialkylalan **4** liegt in benzolischer Lösung monomer vor. Der nach der Destillation verbleibende, glasartig erstarrende Rückstand läßt sich weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimation im Vakuum reinigen. Er zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr breite Resonanzen, so daß vermutlich über CH_2 -Brücken oligomere oder polymere Spezies vorliegen.



Sehr ähnlich verläuft die Reaktion mit dem Neopentyllithium (Gl. 5); auch hier wird im wesentlichen das Dismutierungsprodukt Dineopentyl[bis(trimethylsilyl)methyl]alan (**5**) isoliert. Auf einen geringfügig anderen Verlauf mit dem sterisch etwas besser abschirmenden Neopentylrest deutet die Isolierung von **2** in 22% Ausbeute, bezogen auf **1**, hin. Auch hier lassen sich aber aus dem verbleibenden Rückstand keine weiteren Produkte isolieren. **2** bleibt somit das bisher einzige beständige und isolierbare CH_2 -verbrückte Tetraalkyldialan.



Molekülstruktur von **1**

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1** erhielten wir durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in n-Pentan auf -30°C . Präzessionsaufnahmen wiesen auf eine tetragonale Zelle mit der Laue-Symmetrie $4/m$ hin; die Auswertung des Diffraktometer-Datensatzes belegte eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe $I4_1/a$ (Tabelle 1). Tabelle 2 enthält die Ortskoordinaten sowie die isotropen Schwingungsparameter der Atome außer H. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und isotrop zu sinnvollen Werten verfeinert.

Tabelle 1

Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

<i>Kristalldaten</i>	
Formel (Dimer)	$\text{Cl}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{C}_{30}\text{H}_{80}$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe [11]	$I4_1/a$; Nr. 88
Z	4
Zersetzungspunkt ($^{\circ}\text{C}$)	137
Meßtemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	~ 100
d_{calc} (g/cm^3)	1.11
$a = b$ (pm)	1786.8(4)
c (pm)	1712.3(3)
$\alpha = \beta = \gamma$ ($^{\circ}$)	90.0
V (10^{-30} m^3)	5466.8
μ (10^2 m^{-1})	4.7
ungefähre Kristallabmessungen (mm)	$0.5 \times 0.5 \times 0.4$
<i>Datensammlung</i>	
Gerät: Vierkreisdiffraktometer P2 ₁ Syntex	
Strahlung: Mo- K_{α} , Graphitmonochromator	
Meßbereich	$3^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$
gemessener Bereich des reziproken Raums	$0 \leq h \leq 27$ $0 \leq k \leq 27$ $0 \leq l \leq 26$
Scan-Modus	$\theta - 2\theta$
symmetrieunabhängige Reflexe	3967
Meßwerte mit $I > 4\sigma(F)$	2736
<i>Auswertung</i>	
Programme: SHELXTL PLUS [12]	
Atomformfaktoren [13,14]	
Zahl der verfeinerten Parameter	185
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.052
$R_w = \Sigma w^{1/2} (F_o - F_c) / \Sigma w^{1/2} (F_o)$	0.047
maximale Restelextronendichte ($10^{30} \text{ e}/\text{m}^3$)	0.67

Tabelle 2

Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit mit Ausnahme der Wasserstoffatome (Die Numerierung der Atome ist Fig. 2 zu entnehmen; $U = 10^{-20} \text{ m}^2$)

	x	y	z	U_{eq}
Cl	0.06919(4)	0.36772(4)	0.13109(4)	0.0275(2)
Al	0.09178(5)	0.27877(5)	0.03627(5)	0.0227(2)
C01	0.00000	0.25000	-0.0187(2)	0.0129(9)
C1	0.1822(2)	0.3135(2)	-0.0156(2)	0.0199(7)
Si1	0.23991(5)	0.23533(5)	-0.05834(5)	0.0272(2)
C11	0.3129(2)	0.2679(3)	-0.1304(2)	0.046(1)
C12	0.2931(2)	0.1846(3)	0.0192(3)	0.040(1)
C13	0.1772(3)	0.1670(3)	-0.1085(3)	0.051(1)
Si2	0.15987(5)	0.39215(5)	-0.08484(5)	0.0253(2)
C21	0.0852(3)	0.4562(2)	-0.0458(2)	0.042(1)
C22	0.1257(3)	0.3550(3)	-0.1806(2)	0.041(1)
C23	0.2431(3)	0.4532(3)	-0.1020(3)	0.049(1)

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55287, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

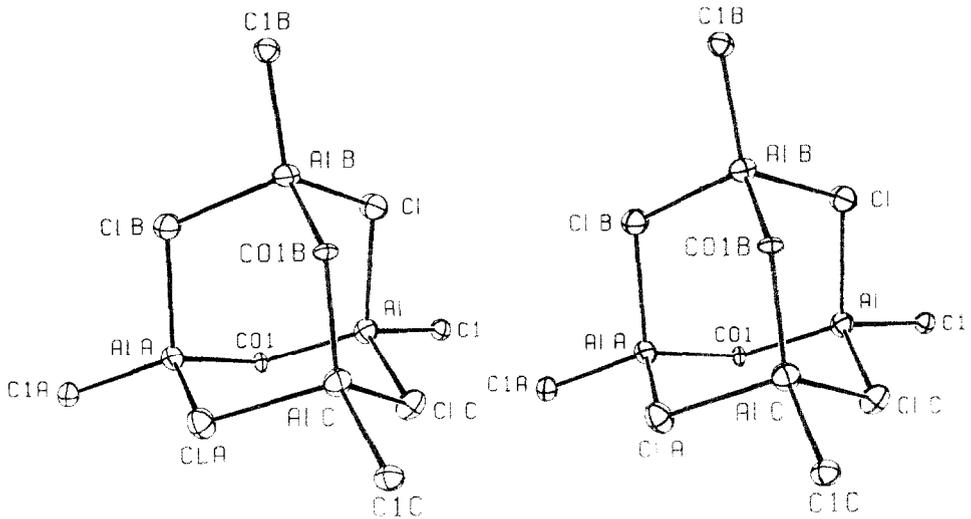


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des Heteroadamantangerüsts in **1**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Von dem elementarorganischen Substituenten wurden nur die α -C-Atome eingezeichnet [15].

Die Titelverbindung **1** dimerisiert im Festkörper über Aluminium–Chlor–Brücken unter Ausbildung eines Heteroadamantangerüsts (Fig. 1) mit vier Dimeren in der Elementarzelle. Entsprechend seiner kristallographischen Lage weist es somit die Symmetrie $\bar{4}$ mit einer halben monomeren Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit auf. Die beiden Kohlenstoffatome der Methylenbrücken liegen jeweils auf speziellen Positionen der Drehachse, und die Aluminiumatome besetzen die Stellen der Brückenkopfatome im Adamantan.

Die Chlorbrücken zwischen den Aluminiumatomen sind mit 230.8(1) bzw. 229.8(1) (Tabelle 3) annähernd gleichlang und liegen in dem üblicherweise für Al–Cl–Al-Fragmente beobachteten Bereich; vergleichbar sind: gasförmiges Al_2Cl_6 .

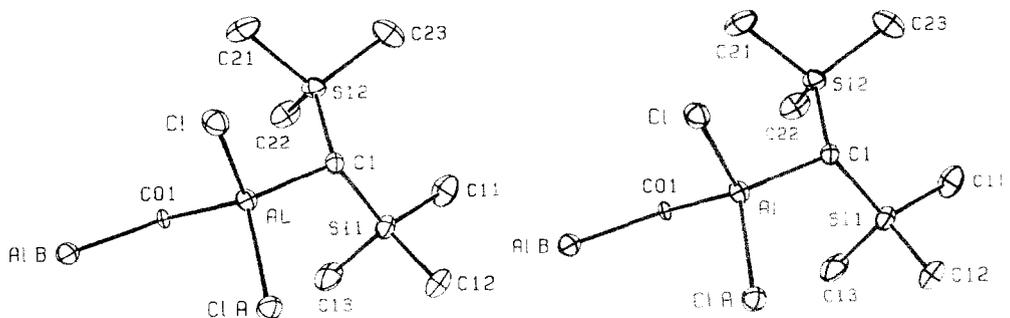


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung einer asymmetrischen Einheit von **1**. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Tabelle 3

Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Al–Cl	230.8(1)	Al–C01	195.9(2)
Al–Cl'	229.8(1)	Al–C1	194.5(3)
C1–Si1	188.4(3)	C1–Si2	188.2(3)
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
Si1–C1 <i>n</i>	188.6(4)	186.8(4)	186.7(5)
Si2–C2 <i>n</i>	188.1(4)	187.0(4)	186.7(5)
Al–C01–Al'	122.6(2)	Al–Cl–Al''	115.3(1)
Cl–Al–Cl'	97.3(1)	Al–Cl–Si1	113.3(1)
Cl–Al–C1	104.3(1)	Al–Cl–Si2	110.4(1)
Cl–Al–C01	111.8(1)	Si1–C1–Si2	115.1(1)
Cl'–Al–C01	105.3(1)	Al–C1–H1	103(2)
Cl'–Al–C1	110.9(1)	H1–C1–Si1	106(2)
C01–Al–C1	124.1(1)	H1–C1–Si2	108(2)
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
C1–Si1–C1 <i>n</i>	113.8(2)	111.2(2)	109.6(2)
C1–Si2–C2 <i>n</i>	112.4(2)	110.9(2)	111.5(2)
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	
C <i>n</i> 1–Si <i>n</i> –C <i>n</i> 2	105.3(2)	107.2(2)	
C <i>n</i> 1–Si <i>n</i> –C <i>n</i> 3	108.4(2)	105.4(2)	
C <i>n</i> 2–Si <i>n</i> –C <i>n</i> 3	108.4(2)	109.2(2)	

Die mit Apostroph gekennzeichneten Atome wurden durch folgende Symmetrieeoperationen erzeugt:
 Cl' $y - 0.25, 0.25 - x, 0.25 - z$; Al' $-x, 0.5 - y, z$; Al'' $0.25 - y, 0.25 + x, 0.25 - z$.

225 pm [16]; $[\text{Cl}_2\text{AlCH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 229.3(2) und 227.8(2) [10]; $(\text{Me}_2\text{AlCl})_2$ 230.3(3) pm [17]; $(\text{MeAlCl}_2)_2$ 226(1) und 225(1) pm [18; weitere Beispiele in 10]. Für terminale Al–Cl-Bindungen werden deutlich kürzere Abstände unter 210 pm [10,18] gefunden. Durch die ungewöhnliche Dimerisierung wird die üblicherweise bei Chloralkylalanen beobachtete Bildung viergliedriger Heterozyklen vermieden; der Cl...Cl-Abstand verlängert sich dadurch von näherungsweise 320 pm bei den Al_2Cl_2 -Vierringen auf 345.7 pm in **1**, in dem die Al–Cl-Bindungen Bestandteil eines Sechsrings in der Sesselkonformation sind. Noch mehr weichen sich die über Chlor verbrückten Aluminiumatome aus, die in den Al_2Cl_2 -Einheiten annähernd 325 pm voneinander getrennt sind, hier aber einen Abstand von 389 pm aufweisen.

Die terminale Al–C-Bindung ist mit 194.5(3) pm kürzer als die Al–C-Bindung innerhalb des Adamantangerüsts (195.9(2) pm). Beide Werte liegen am oberen Ende des erwarteten Bereichs für Aluminiumorganyle, die neben dem Alkylrest noch über elektronegative Substituenten am Aluminiumatom verfügen, z.B.: $[\text{Cl}_2\text{AlCH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 191.2(5) [10]; $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MeAlCl}]_2$ 191.6(7) (Al–Me) [19]; $(\text{Me}_2\text{AlCl})_2$ 193.5(4) [17].

Erwartungsgemäß variieren die Winkel des Heteroadamantangerüsts erheblich; den mit 97.3° kleinsten Wert beobachtet man am Aluminium (Cl–Al–Cl; Tabelle 3), wohingegen am Chlor mit 115.3° bzw. an der Methylenbrücke (Al–CH₂–Al) mit 122.6° eine deutliche Aufweitung eintritt. Die bisher kristallstrukturanalytisch cha-

rakterisierten Verbindungen mit CH_2 -Brücke zwischen Aluminiumatomen zeigen am zentralen Kohlenstoffatom sehr viel größere Winkel mit 129.6° im $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**2**) [4] und 137.5° im $\text{Li}_3[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3-\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ (**3**) [5]; möglicherweise verhindert das starre Adamantangerüst eine ähnliche Vergrößerung in **1**. In den Al_2Cl_2 -Heterozyklen, wie sie üblicherweise für Alkylchloralane beobachtet werden, bestimmt man Winkel nahe 90° [10,17-19].

Experimenteller Teil

Synthese von **1**

1,95 g (9.3 mmol) $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2$ [1] und 6,56 g (9.3 mmol) μ -Methylenbis[diälylalan] (**2**) [4] werden in fester Form vereinigt und vermischt. Anschließend wird unter Rühren fünf Stunden lang auf 125°C erhitzt, wobei man eine homogene Schmelze erhält. Die nach dem Erkalten kristallisierende Schmelze wird in 75 ml n-Pentan aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. Nach Einengen und Abkühlen des Filtrats auf -60°C erhält man farblose Kristalle von **1**, die noch durch geringe Mengen $\text{ClAl}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [9] verunreinigt sind. Die Verunreinigung läßt sich leicht durch Sublimation im Vakuum (10^{-3} Torr, 65°C , 8 Stunden) abtrennen; danach verbleiben 5,29 g (11.6 mmol, 62%) der Titelverbindung **1**.

Charakterisierung von **1**

Zers.-P. (abgeschlossene Kapillare; unter Argon): 137°C . Molmassenbestimmung (kryoskopisch in Benzol): gef. 710 (0.0287 *M*) bzw. 628 g/mol (0.0159 *M*); ber. für das Dimere 915.4 g/mol. Elementaranalyse ($\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{Si}_4$): gef. Al 11.0; Cl 16.0; C 38; H 9.0; ber. Al 11.8; Cl 15.5; C 39.4; H 8.8%. Massenspektrum (20 eV, 390 K): 641.1 (4%) M^- (Dimer) $-\text{CH}_3 - \text{Cl}_2\text{AlCH}(\text{SiMe}_3)_2$; 497.0 (20%) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHAl}]_2\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{AlCH}_2$; 365.1 (100%) $\text{ClAl}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2 - \text{CH}_3$. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; C_6D_6): $\delta = 0.28$ (s; 18H; CH_3); -0.62 (s; 1H; CH); -0.81 ppm (s; 1H; CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.323 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.4$ (CH_3); 5.6 (CH); 0.7 ppm (CH_2). IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1265 sh, 1250 vs $\delta(\text{CH}_3)$; 995 s $\delta(\text{CH})$; 935 s, 840 vs. br., 775 s, 760 s, 730 w $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 675 m $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$; 570 m, 530 m $\nu(\text{AlC})$; 385 m $\nu(\text{AlCl})$; 320 w.br., 315 w $\delta(\text{SiC}_3)$.

Umsetzung von **1** mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$

1,86 g (4.1 mmol) **1** werden in 40 ml n-Pentan gelöst und bei -50°C mit einer Lösung von 0,76 g (8.1 mmol) $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ [20] in 20 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Ansatz 18 Stunden gerührt, anschließend filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Die Destillation des Rückstands im Vakuum ergibt 1,0 g **4** (2.8 mmol; 68% bezogen auf die Lithiumverbindung).

Charakterisierung von **4**

Sdp.: $48-51^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; farblose, pyrophore Flüssigkeit. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 348; ber. 360.8 g/mol. Massenspektrum (20 eV; 300 K): 360.2 (1.4%) M^- ; 345.1 (7.5%) $M^+ - \text{CH}_3$; 273.1 (97%) $M^+ - \text{CH}_2\text{SiMe}_3$. $^1\text{H-NMR}$ (250.133 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.17$ und 0.16 ppm (s; je 18H; SiMe_3); -0.35 (s; 4H; CH_2); -0.42 ppm (s; 1H; CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.896 MHz, C_7D_8): $\delta = 2.9$ und 4.0

(SiMe₃); 6.2 (CH₂); 12.9 ppm (CH). IR (Reinsubstanz zwischen CsBr-Platten; cm⁻¹): 2950 s, 2900 m ν (CH); 1420 w, br., 1345 w, br., 1260 sh, 1250 s δ (CH₃); 1020, 985 δ (CH); 930 sh, 915 m, 855 vs, 840 vs, 775 sh, 755 s ρ (CH₃); 685 m, 675 m ν_{as} (SiC₃); 645 w, 635 vw ν_s (SiC₃); 570 m, br., 545 sh, br. ν (AlC); 470 w.

Umsetzung von **1** mit LiCH₂CMe₃

1.42 g (3.1 mmol) **1**, gelöst in 30 ml n-Pentan, werden bei -50 °C mit einer Lösung von 0.48 g (6.2 mmol) LiCH₂CMe₃ [21] in 15 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach dem Erwärmen wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die Destillation des Rückstands im Vakuum ergibt 0.56 g **5** (1.7 mmol; 55% bezogen auf die Lithiumverbindung). Aus dem Destillationsrückstand lassen sich nach Umkristallisieren aus n-Pentan 0.24 g **2** (0.34 mmol; 22% bezogen auf CH(SiMe₃)₂) isolieren.

Charakterisierung von **5**

Sdp.: 40–42 °C/10⁻³ Torr; farblose, pyrophore Flüssigkeit. Massenspektrum (70 eV; 295 K): 328.3 (0.1%) M⁺; 313.2 (4.5%) M⁺ - CH₃; 257.1 (100%) M⁺ - CH₂CMe₃. ¹H-NMR (250.133 MHz, C₆D₆): δ = 1.13 (s; 18H; CMe₃); 0.68 (s; 4H; CH₂); 0.18 (s; 18H; SiMe₃); -0.22 ppm (s; 1H; CH). ¹³C-NMR (62.896 MHz, C₆D₆): δ = 36.5 (CH₂); 35.1 (CMe₃); 31.8 (CMe₃); 12.9 (CH); 4.1 (SiMe₃). IR (Reinsubstanz zwischen CsBr-Platten, cm⁻¹): 2975 vs, 2900 s, 2880 s, 2860 s ν CH; 1465 s, 1440 w, 1420 w, 1395 w, 1380 w, 1355 s, 1285 sh, 1260 s, 1250 vs, 1225 s, 1125 m, 1120 m, 1100 w δ (CH₃) und δ (CH₂); 1020 s, 995 w δ (CH) und ν_{as} (C₃C); 915 s, 905 s, 865 vs, 840 vs, 830 vs, 775 s, 755 s, 750 sh ρ (CH₃(Si)) und ν_s (C₃C); 700 s, 675 vs ν_{as} (SiC₃); 655 m, 640 sh, 610 w ν_s (SiC₃); 500 m, 460 w, br., 450 sh, 395 w ν (AlC) und δ (C₃C); 350 vw, 330 vw, 310 vw δ (SiC₃).

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Unterstützung. Herrn Dr. W. Schwarz danken wir für die Sammlung des Datensatzes am Diffraktometer.

Literatur

- 1 M.R. Ort und E.H. Mottus, J. Organomet. Chem., 50 (1973) 47.
- 2 H. Lehmkuhl und R. Schäfer, Tetrahedron Lett., 1966, 2315.
- 3 E.C. Ashby und R.S. Smith, J. Organomet. Chem., 225 (1982) 71.
- 4 M. Layh und W. Uhl, Polyhedron, 9 (1990) 277.
- 5 W. Uhl, M. Layh und W. Massa, Chem. Ber., im Druck.
- 6 W. Uhl und J.E.O. Schnepf, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; siehe auch [9].
- 7 W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem., 579 (1989) 75.
- 8 H. Lehmkuhl und K. Ziegler, in E. Müller (Hrsg.), Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- 9 W. Uhl, Z. Naturforsch., B43 (1988) 1113.
- 10 W. Uhl, A. Vester und W. Hiller, Z. Anorg. Allg. Chem., 589 (1990) 175.
- 11 T. Hahn (Hrsg.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- 12 SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, 1989.
- 13 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A, 24 (1968) 321.

- 14 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 15 C.-K. Johnson. ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- 16 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, fifth edn., Clarendon Press, Oxford, 1984.
- 17 K. Brendhaugen, A. Haaland und D.P. Novak, *Acta Chem. Scand.*, A28 (1974) 45.
- 18 G. Allegra, G. Perego und A. Immirzi, *Makromol. Chem.*, 61 (1963) 69
- 19 P.R. Schonberg, R.T. Paine und C.F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7726.
- 20 C. Tessier-Youngs, O.T. Beachley Jr., J.P. Oliver und K. Butcher, *Inorg. Synth.*, 24 (1986) 95.
- 21 R.R. Schrock und J.D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3359.