

Journal of Organometallic Chemistry, 409 (1991) 109–118
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21634

Silylsubstituenten an Phosphinomethanidliganden: Dimere Al-Heterocyclen und Molekülstruktur von $\{ \text{Me}_2\text{Al}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2] \}_2$

H.H. Karsch^{*}, K. Zellner, J. Lachmann^{1,*} und G. Müller^{1,*}

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)*

Eingegangen den 27. November 1990)

Abstract

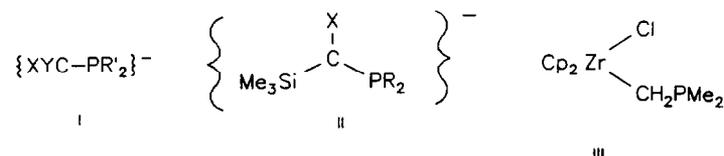
Six membered heterocycles $\{ \text{Me}_2\text{Al}[\text{CX}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)] \}_2$ (1: X = H, 2: X = SiMe₃) are obtained from Me₂AlCl and the appropriate solvent-free lithium phosphinomethanide. On the basis of NMR measurements, an equilibrium of both bis-equatorial X-substituted chair- and twist-conformations is assigned for 1 as well as for $\{ \text{Me}_2\text{Al}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2] \}_2$ (3). Only one isomer is present for 2 in solution. Single crystal X-ray structure determination of 2 shows a twist conformation in the solid state.

Zusammenfassung

Aus Me₂AlCl und dem jeweils geeigneten, lösungsmittelfreien Lithium-phosphinomethanid wurden Sechsring-Heterocyclen $\{ \text{Me}_2\text{Al}[\text{CX}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)] \}_2$ (1: X = H, 2: X = SiMe₃) erhalten. NMR-Untersuchungen an 1 zeigen ein Gleichgewicht auf zwischen jeweils äquatorial-ständigen X-Substituenten in Sessel- und Twist-Konformation, was auch für die Vergleichsverbindung $\{ \text{Me}_2\text{Al}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2] \}_2$ (3) zutrifft. Nur ein Isomer wird für 2 in Lösung gefunden. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß 2 im Festzustand in der Twist-Konformation vorliegt.

Einleitung

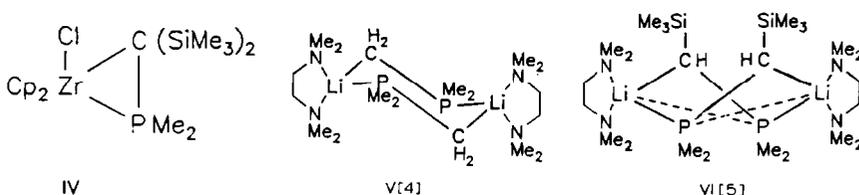
Die Eigenschaften ambidenter Phosphinomethanide I als Liganden lassen sich in weiten Grenzen durch das Substitutionsmuster steuern.



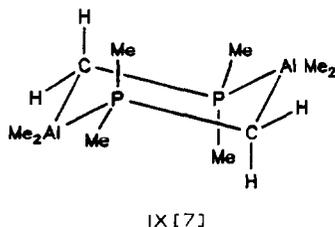
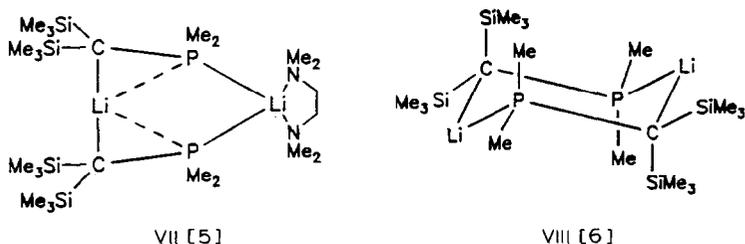
¹ Neue Adresse: Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Universitätsstr. 10, W-7750 Konstanz 1, Deutschland.

* Röntgenstrukturanalyse.

Eine besondere Rolle spielen dabei Silylsubstituenten am Carbanion, die—ähnlich wie Phosphinosubstituenten, aber ohne deren zusätzliche Donorfunktion—in mehrfacher Hinsicht die Koordination von I an Metallzentren beeinflussen: In elektronischer Hinsicht wird, vergleichbar den bekannten α - und β -Effekten in siliciumorganischen Verbindungen, die Nucleophilie des Carbanions verringert, die der Phosphinogruppe wird erhöht. In gleichem Sinne wirkt die erhöhte sterische Abschirmung des Carbanions, wobei dieser Raumbedarf u.U. dem Gesamtmolekül eine völlig andere Koordinationsweise bzw. -geometrie aufzwingen kann. In Übergangsmetallkomplexen mit Phosphinomethanidliganden konnten diese Effekte u.a. an den Zirkonocenkomplexen III und IV demonstriert werden, wobei die Silylsubstitution zur Dreiringbildung führt.



Bei Hauptgruppenmetallen wird dies u.a. an den Strukturen von Lithiumphosphinomethaniden augenfällig [1]. Dabei ist die aufgrund der Isolobalbeziehung zwischen Li^+ und $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})]^+$ -Fragmenten [2] zu erwartende und theoretisch für LiCH_2PH_2 auch vorausgesagte Dreiringstruktur [3] in realen Lithiumphosphinomethaniden bisher nicht zu verwirklichen. Dagegen lassen sich durch Silylsubstitution in TMEDA-stabilisierten Systemen die Strukturen V–VII, und als Co-ligand freie Verbindung VIII erhalten.



Es war aber offen, ob in entsprechenden Al-Phosphinomethanidverbindungen sich Dreiringstruktureinheiten AlCP , die aufgrund ihrer Analogie zu Silapropanen von aktuellem Interesse wären, realisierbar sind. Entsprechend der isovalenzelektronischen Beziehung zwischen $(\geq\text{N})_2\text{Li}$ - und $(\geq\text{C})_2\text{Al}$ -Fragmenten ist es nicht überraschend, daß die Verbindung V und IX analoge Sechsring-Sesselkonformationen ausbilden. Da aber in VII eine sterische Überladung angedeutet wird, die die Koordination eines zweiten TMEDA-Coliganden nicht mehr zuläßt, schien es zunächst aussichtsreich, durch C-Silylsubstitution in den entsprechenden Al-Verbindungen die Bildung monomerer Dreiringheterocyclen herbeizuführen.

Wir haben deshalb die bekannte Synthese von IX [7] so variiert, daß VI und das TMEDA-freie, C-bis-silylsubstituierte Lithium-phosphinomethanid VIII zum Einsatz kamen [8*].

Ergebnisse

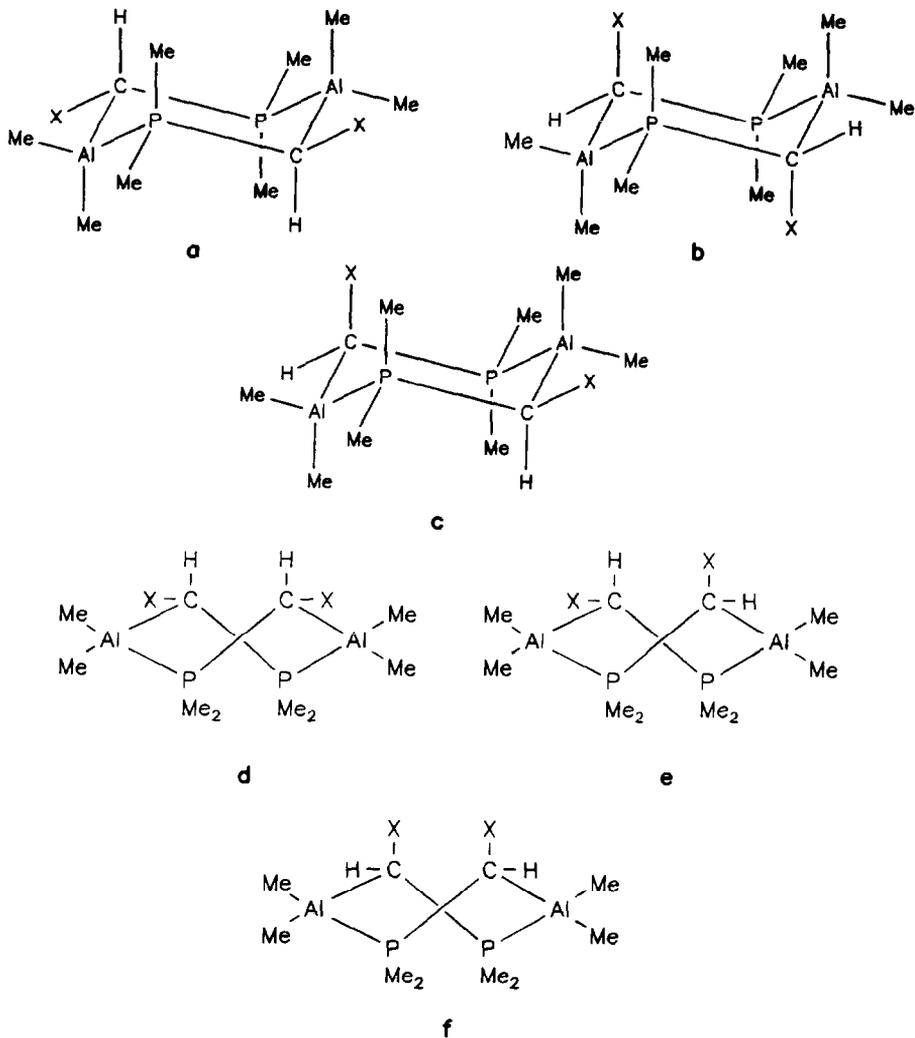
Die Umsetzung von Me_2AlCl mit $\{(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]\}_2$ [5] führt zu einem farblosen Feststoff **1**, der sich NMR-spektroskopisch (die Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt) als Kopf-Schwanz-Dimer von $\text{Me}_2\text{Al}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]$ und damit als Sechsringmolekül zu erkennen gibt. Zwei Singulets ($\approx 1:3$) im ^{31}P -NMR-Spektrum (20°C) bei $\delta = -34.50$ und -34.85 lassen das Vorliegen zweier Isomerer erkennen, denen wir die Form **a** und **d** (Schema 1) zuordnen und die in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vorliegen, d.h. sie lassen sich (langsam auf der NMR-Zeitskala) ineinander überführen [10*]. Festes **1** bei -78°C in Toluol gelöst und rasch vermessen zeigt allerdings nur das Vorliegen des Isomers **1d** an, sodaß anzunehmen ist, daß **1** im Festzustand die Twistform **1d** einnimmt. ^1H - und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten lassen sich aufgrund von Signalüberlagerungen nur für das überwiegende Isomer **1d** mit ausreichender Sicherheit angeben. Dennoch ergibt sich insgesamt ein klares Bild über die Natur beider Isomerer:

- Das Auftreten nur einer (breiten) ^{27}Al -NMR-Resonanz schließt Kopf-Kopf-verbrückte Dimere aus.
- Jeweils zwei PCH_3 -Resonanzen als $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}'_n$ - bzw. $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsysteme im ^1H - und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für **1d** schließen rasche Ringöffnungen auf der NMR-Zeitskala aus, konformative Änderungen (Umklappen der Sechsringe) sind jedoch möglich.
- Damit sind die beiden Singulettresonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum nur mit den symmetrischen und sterisch günstigsten Formen **a** und **d** (Schema 1) in Einklang.
- Alle anderen Formen in Schema 1 lassen sich durch einfaches Umklappen ohne Ringöffnung in **a** und **d** überführen ($\text{e} \rightarrow \text{a}$, $\text{c} \rightarrow \text{d}$, $\text{f} \rightarrow \text{d}$, $\text{b} \rightarrow \text{a}$) [11].

Allerdings ist eine Zuordnung der jeweiligen Spezies zu **a** oder **d**, die als Diastereomerenpaar (*meso*- und *rac*-Form) aufzufassen sind, prinzipiell willkürlich. Die Beobachtung, daß die PCH_3 -Resonanz beim überwiegenden Isomer als höheres Spinsystem (^1H : $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}'_n$, $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$: $\text{AA}'\text{X}$) wie beim in der Twistform vorliegenden **2** (s.u.) erscheint, das in Sesselform vorliegende IX aber nur einfache Dublettresonanzen zeigt [7], stützt aber die getroffene Zuordnung zu **1a** bzw. **1d** und sichert damit auch die Gesamtargumentation zusätzlich ab. Die gegenseitige Umwandlung

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

von **a** \rightleftharpoons **d** läßt sich durch eine (langsame) Ringöffnung (heterocyclischer Al–C-Bindungsbruch) mit anschließender Planarisierung des Carbanions und erneuter Al–C-Bindungsbildung verstehen (ein evtl. konkurrierender Al–P-Bindungsbruch ist nicht auszuschließen—s.u., führt aber nicht zur **a**–**d**-Isomerisierung). Damit wird deutlich, daß das einfach C-silylsubstituierte **1** strukturell eine Mittelstellung einnimmt zwischen dem nicht C-silylierten Sessel-Sechsring IX [7] und der Twistkonformation bei der doppelt C-silylierten Verbindung **2** (s.u.). Gleichzeitig wird damit auch die



Schema 1. Einige mögliche Konformere von **1** ($X = \text{SiMe}_3$) bzw. **3** ($X = \text{PMe}_2$). (Wegen der leichten Überführbarkeit von Twist- bzw. Boot-Konformationen sind letztere nicht eigens ausgewiesen. Von den gezeigten Formen werden nur **a** und **d** als sterisch günstigste Isomere realisiert, alle anderen lassen sich in diese beiden ohne Ringöffnung durch einfaches Umklappen umwandeln: $e \rightarrow a$, $c \rightarrow d$, $f \rightarrow d$, $b \rightarrow a$. **a** und **d** sind ihrerseits gegenseitig überführbar durch Ringöffnung mit anschließender C-Planarisierung, siehe Text).

enge Analogie zu der Lithiumverbindung VI belegt, die (im Festzustand) ebenfalls eine bis-äquatorial substituierte Twist-Form einnimmt [5].

Dieses Resultat gibt Anlaß, die zu **1** entsprechende Verbindung **3** [12], bei der die Me_3Si - durch Me_2P -Gruppen ersetzt sind, neu zu untersuchen. An verschiedenen Beispielen ist belegt [6,13], daß weitere Me_2P -Substituenten in Phosphinomethanidliganden sehr ähnliche Einflüsse wie Me_3Si -Gruppen auf die elektronischen und sterischen Eigenschaften ausüben. Auch für **3** wurden in einer früheren Arbeit [12] zwei isomere Spezies beobachtet, wobei allerdings das Vorliegen eines Monomer-Dimer-Gleichgewichts angenommen wurde.

Dieses Resultat basierte auf der Grundlage von 36.4 MHz- $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren; eines der Isomeren war durch zwei Tripletresonanzen (vereinfachtes AA'BB'-Spinsystem), das andere durch zwei Dublettresonanzen ("AB-Spinsystem") ausgewiesen. Durch ein 161.9 MHz $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann jetzt gezeigt werden, daß letzteres bei Tieftemperatur (-80°C) in Wirklichkeit ebenfalls ein AA'BB'-Spinsystem darstellt. Alle übrigen (neu vermessenen, s. Tab. 1) Daten von **3** lehnen sich sehr eng an die von **1** an, so daß hieraus auch auf das Vorliegen von **3a,d** zu schließen ist. Die *exo*-cyclischen PMe_2 -Gruppen an den beiden Sechsringen ermöglichen aber zusätzliche Einsichten: Bei Erwärmen von Toluol-Lösungen von **3a,d** auf $+80^\circ\text{C}$ erscheinen alle $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Signale als Singulets, d.h. alle ^{31}P - ^{31}P -Kopplungen sind gelöscht. Dies zeigt, daß jetzt Ringöffnungen (Al-P-Bindungsbruch) offensichtlich rasch erfolgen. Der Befund, daß für die *exo*- und *endo*-cyclischen PMe_2 -Gruppen weiterhin getrennte Signale beobachtet werden, d.h. daß ein rasches Umklappen der Diphosphinomethanidliganden [14] nicht erfolgt, sowie daß weiterhin getrennte Signale für **3a** und **3d** vorliegen (wie bei **1a,d** nimmt allerdings die Sesselform **a** zu) [15] verdeutlicht aber, daß sowohl die Al-C-Bindungsrotation als auch der zur Umwandlung $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{d}$ (bzw. *meso*-Form \rightleftharpoons *rac*-Form) erforderliche Al-C-Bindungsbruch mit anschließender C-Planarisierung deutlich langsamer und damit geschwindigkeitsbestimmend sind. Die getrennten Signale der *endo*-cyclischen P-Atome von **3a,d** (wie auch von **1a,d**) verschmelzen aber bei Temperaturerhöhung, bei $+100^\circ\text{C}$ ist nur noch ein breites Signal vorhanden. Dagegen erscheinen die Signale der *exo*-cyclischen P-Atome von **3a,d** auch bei dieser Temperatur weiterhin getrennt, was das getrennte Vorliegen beider Isomere auch unter diesen Bedingungen belegt. Wie bei **1** sind auch bei **3** die Signale der beiden Isomere **3a** und **3d** im ^1H - und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum so überlagert, daß nur die Angabe der Spektren des überwiegenden Isomeren **3d** sinnvoll ist. Die getroffenen Zuordnungen lassen sich durch selektive $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -Experimente sowie durch Aufnahme der Spektren bei tiefer Temperatur (bei der fast nur **3d** vorliegt) zusätzlich absichern.

Das Vorliegen einer monomeren Dreiringstruktureinheit bei **1** und **3** kann nach diesen Befunden sicher ausgeschlossen werden. Für ein doppelt C-silylsubstituiertes Phosphinomethanidderivat sollte diese jedoch durchaus im Bereich des Möglichen liegen. Die Umsetzung von Me_2AlCl mit donorfreiem $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ [6] in Pentan führt nach der Aufarbeitung zu farblosen Kristallen **2**. In den NMR-Spektren treten alle Methylresonanzen—anders als bei **1d**—nur jeweils einfach auf, was eine gewisse konformative Flexibilität auch hier belegt. Ansonsten sind die Daten aber gut mit denen von **1d** vergleichbar, sodaß **2** in Lösung vorwiegend in der Twist-Konformation vorliegen sollte. Dies entspricht auch den Befunden einer Einkristallröntgenstrukturuntersuchung für den Festzustand.

Tabelle 1

 ^1H , $(^1\text{H})^{13}\text{C}$, $(^1\text{H})^{31}\text{P}$ - und ^{27}Al -NMR-Daten von $(\text{Me}_2\text{Al}[\text{CXY}(\text{PMe}_2)])_2$ (1: X = H, Y = SiMe₃; 2: X = Y = SiMe₃; 3: X = H, Y = PMe₂)^a

	1a ^b	1d ^c	2 ^d	3a ^{b,e}	3d ^e
$\delta(\text{PCH}_3)$	-	0.97 ("t", N = 6.4) / 1.04 ("t", N = 7.1) /	1.28 ("t", N = 4.9) /	-	0.94 ("t", P _A , N = 6.1) / 1.03 ("t", P _A , N = 6.1) / 1.19 (s, P _B) 1.22 (s, P _B) -0.42 ("t", N = 6.1) / ^g
$\delta(\text{AlCH}_3)$	-	-0.66 ("t", N = 6.3) / 0.71 ("t", N = 5.4) /	-0.25 ("t", N = 5.2) /	-	9.30 (P _A , N = 40.3) ^h 12.15 (P _A , N = 29.7) ^h 16.60 (m, P _B) -9.75 ^{i,j}
$\delta(\text{PCH}_3)$	-	11.69 ("t", N = 25.3) / 14.71 ("t", N = 10.7) /	-15.53 ("t", N = 12.8) /	-	-6.55 ("t", N = 29.1) / ^j -52.87 ("t", P _B) ^m -34.42 ("t", P _A) ^m 160 (2993)
$\delta(\text{AlCH}_3)$	-	-8.25 /	-2.34 /	-	
$\delta(\text{P})$ ^k	-34.21 (s)	-34.85 (s)	-30.12 (s)	-31.01 (P _A) /	
$\delta(\text{Al})$ ⁿ	-	163 (5480)	162 (4423)	-49.51 (P _B) /	

^a Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz; Me₂Si, H₃PO₄ bzw. [Al(D₂O)₆]³⁺ als externer Standard; in C₆D₆CD₃, +30 °C. ^b ^1H , ^{13}C und ^{27}Al -NMR-Daten nicht zugeordnet, siehe Text. ^c $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.04$ (s); $\delta(\text{SiCH}_3) = 3.70$ (s); $\delta(\text{PCH}) = -0.34$ ("t", N = 9.8) /^d $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.32$ (s); $\delta(\text{SiCH}_3) = 8.15$ (s). ^e P_A = *endo*-cyclisches P-Atom; P_B = *exo*-cyclisches P-Atom. / X_n, AA'X_n bzw. AA'X-Spinsysteme als Pseudotriplets mit N = Abstand der äußeren Linien in Hz. ^f Diastereotope AlCH₃-Gruppen nicht nachweisbar. ^g AA'X-Spinsysteme als Pseudokuintett bzw. -quartett mit N = Abstand der äußeren Linien in Hz. ^h Breit, nicht aufgelöst. ⁱ -80 °C. ^k -60 °C. / AA'BB'-Spinsystem mit J(P_AP_A) = 16.68, J(P_BP_B) = 0.52, J(P_AP_B) = J(P_BP_A) = 23.22, J(P_AP_B) = J(P_BP_A) = 0.48 Hz; bei +30 °C sind nur noch zwei Dubletts ("AB"-Spinsystem, J(P_AP_B) = 23.6 Hz) zu erkennen. ^m Grenzfall eines AA'BB'-Spinsystems mit N = Abstand der äußeren Linien im Pseudotriplett = 18.3 Hz. ⁿ Halbwertsbreite (in Klammern) in Hz.

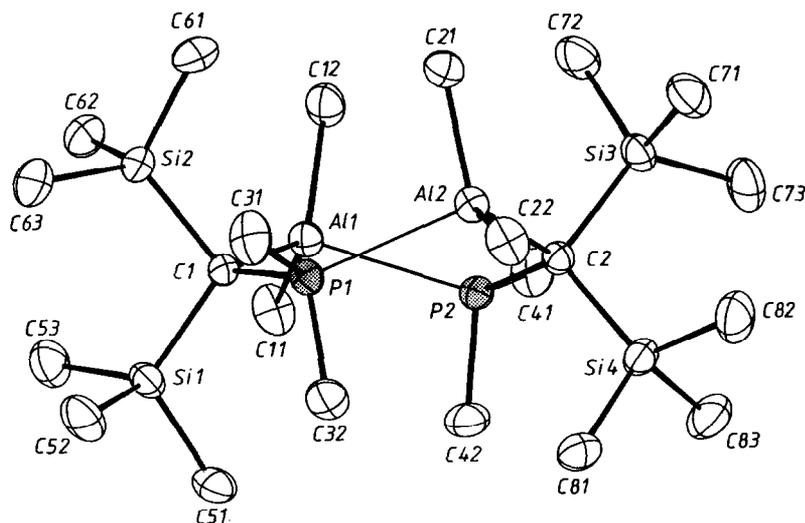


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall und verwendetes Nummerierungsschema (ORTEP, die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome).

Molekülstruktur von $\{Me_2Al[C(PMe_2)(SiMe_3)_2]\}_2$ (**2**)

In **2** sind zwei monomere Einheiten $Me_2Al[C(PMe_2)(SiMe_3)_2]$ durch Kopf-Schwanz-Dimerisierung zu Sechsringmolekülen in Twist-Konformation (annähernd C_2 -Symmetrie) verknüpft (Fig. 1, Tab. 2). Anders als beim System TMEDA/ $\{Li[C(PMe_2)(SiMe_3)_2]\}_2$, VII [5] kann **2** dem hohen sterischen Druck nicht durch Liganddissoziation und Umorientierung ausweichen, so daß damit nur eine Twist-Anordnung, vergleichbar mit der von VI [5], verbleibt. Dabei sind im Vergleich zur nicht silylierten Vergleichsverbindung IX [7] alle entsprechenden Abstände aufge-

Tabelle 2

Wichtige Abstände und Winkel in der Molekülstruktur von **2** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern. (Die unter der angenäherten Molekülsymmetrie C_2 sich entsprechenden Werte sind jeweils gegenübergestellt)

P1–Al2	2.517(1)	P2–Al1	2.520(1)
P1–C1	1.830(2)	P2–C2	1.828(2)
Al1–C1	2.078(2)	Al2–C2	2.077(2)
P1–C31	1.828(3)	P2–C41	1.826(3)
P1–C32	1.829(3)	P2–C42	1.827(3)
C1–Si1	1.911(2)	C2–Si4	1.911(2)
C1–Si2	1.914(2)	C2–Si3	1.922(2)
Al1–C11	1.993(3)	Al2–C22	1.984(3)
Al1–C12	1.982(3)	Al2–C21	1.976(3)
Al2–P1–C1	126.3(1)	Al1–P2–C2	126.9(1)
P1–C1–Al1	106.0(1)	P2–C2–Al2	105.9(1)
C1–Al1–P2	110.8(1)	C2–Al2–P1	110.4(1)
C31–P1–C32	97.7(1)	C41–P2–C42	98.0(1)
Si1–C1–Si2	107.6(1)	Si3–C2–Si4	107.3(1)
C11–Al1–C12	108.3(1)	C21–Al2–C22	108.6(1)

weitert. Am deutlichsten macht sich dies allerdings in den *endo*-cyclischen Bindungen Al–P, P–Cl und Al–Cl/2 bemerkbar, die um 0.04 bis 0.07 Å länger sind als in IX. Dadurch werden die beiden P1–C1- und P2–C2-Bindungen sogar länger als die jeweils *exo*-cyclischen P–C-Bindungen, ganz im Gegensatz zu den Beobachtungen an anderen Phosphinomethanidkomplexen [5,6]. Entsprechendes gilt für die Si1/Si2–C1- und Si3/Si4–C2-Bindungen, die im Gegensatz zu analogen Phosphinomethanidkomplexen [5,6] hier ebenfalls länger sind als die jeweiligen Si–Methyl-Bindungslängen. Der hohe sterische Anspruch im Gesamtmolekül bedingt auch einen relativ kleinen Winkel Si–C–Si (107.6(1)/107.3(1)°)—im Vergleich z.B. zu VIII, wo 117.0(1)° gefunden wird. Ansonsten weichen auch die anderen Winkel in **2** nur wenig vom Tetraederwert ab—mit Ausnahme der Winkel an P1/P2: Die *exo*-cyclischen Winkel CPC sind besonders klein, die *endo*-cyclischen Winkel sind besonders groß. Dieses, in der Tendenz schon bei IX angelegte, aber weit weniger ausgeprägte Verhalten könnte zusätzliche Wechselwirkungen P1···Al1 bzw. P2···Al2 andeuten, denn die entsprechenden Abstände sind als Folge der im Vergleich zu IX (118.6(3)°) kleinen Al–C–P-Winkel (106.0(1)/105.9(1)°) mit 3.125(1) bzw. 3.120(1) Å deutlich kleiner als die Van der Waals-Abstände. Möglicherweise deutet sich hier eine Tendenz zur Monomerisierung und Dreieringbildung an. Daneben kann hier auch eine Parallele zu den zusätzlichen Li···P-Kontakten in VI [5] gesehen werden, was die strukturelle Verwandtschaft zusätzlich belegt. Dieses parallele Verhalten legt im übrigen den Schluß nahe, daß die strukturellen Gegebenheiten in Lithiumphosphinomethaniden nicht nur von ionischen, sondern auch von kovalenten Bindungsanteilen mit beeinflußt werden.

Darüberhinaus läßt sich feststellen, daß die C-Silylsubstitution in Aluminiumphosphinomethanidheterocyclen ausgeprägte sterische Einflüsse erkennen läßt. Dagegen ist ihr elektronischer Einfluß, zumindest an der hier untersuchten Verbindungsklasse, weniger deutlich erkennbar.

Experimenteller Teil

A. Röntgenstrukturanalyse von **2**

Kristallstrukturdaten: Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, T = –50 °C. C₂₂H₆₀Al₂P₂Si₄, M_r = 552.978, monokline Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14) mit a = 16.718(2), b = 15.362(1), c = 13.287(1) Å, β = 96.58(1)°, V = 3389.9 Å³, D_{ber} = 1.083 g/cm³, Z = 4 (Dimere), μ(Mo – K_α) = 3.2 cm^{–1}, F(000) = 1216. Es wurden die integrierten Intensitäten von 6092 Reflexen vermessen. Nach Lorentz-Polarisations-Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten (R_{int} = 0.019) verblieben 5651 unabhängige Strukturdaten, von denen 4648 mit F_o ≥ 4.0σ(F_o) als "beobachtet" eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden (ω-Scans, Δω = 0.8°, Scan-Geschwindigkeit: 0.7–29.3°/min, (sin θ/λ)_{max} = 0.584 Å^{–1}, hkl-Bereich: +19, +17, ±15). Korrekturen für Kristallzerfall und für Absorptionseffekte wurden nicht für nötig befunden. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELX86) und mit Fouriertechniken vervollkommenet. Die Positionen von 25 H-Atomen konnten Differenz-Synthesen entnommen werden, 35 H-Atome wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. Die Verfeinerung von 331 Parametern konvergierte bei R(R_w) = 0.038 (0.043), w = 1/σ²(F_o). Dabei wurden alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Methyl-Gruppen wurden dabei als starre Gruppen

Tabelle 3

Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **2**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
P1	0.18174(4)	0.68100(4)	0.24620(5)	0.022
P2	0.04037(4)	0.77155(4)	0.04542(5)	0.020
Al1	0.04629(5)	0.82222(5)	0.22650(5)	0.023
Al2	0.22500(4)	0.73510(5)	0.08196(5)	0.022
Si1	0.04878(5)	0.65788(5)	0.39093(5)	0.024
Si2	0.16712(5)	0.81226(5)	0.42364(5)	0.024
Si3	0.15467(5)	0.84908(5)	-0.10328(5)	0.027
Si4	0.10919(5)	0.65438(5)	-0.11671(5)	0.027
C1	0.1134(2)	0.7365(2)	0.3233(2)	0.019
C2	0.1257(2)	0.7507(2)	-0.0257(2)	0.021
C11	-0.0710(2)	0.8278(2)	0.2406(2)	0.043
C12	0.0866(2)	0.9428(2)	0.2152(2)	0.037
C21	0.2878(2)	0.8405(2)	0.1241(2)	0.025
C22	0.3009(2)	0.6406(2)	0.0560(2)	0.041
C31	0.2769(2)	0.6536(2)	0.3213(2)	0.046
C32	0.1473(2)	0.5699(2)	0.2172(2)	0.035
C41	-0.0300(2)	0.8472(2)	-0.0239(2)	0.040
C42	-0.0261(2)	0.6770(2)	0.0426(2)	0.025
C51	-0.0298(2)	0.5984(2)	0.3058(2)	0.026
C52	0.1073(2)	0.5702(2)	0.4670(2)	0.043
C53	-0.0090(2)	0.7155(2)	0.4843(2)	0.039
C61	0.2515(2)	0.8755(2)	0.3794(2)	0.027
C62	0.0962(2)	0.8941(2)	0.4687(2)	0.038
C63	0.2138(2)	0.7545(2)	0.5410(2)	0.040
C71	0.2605(2)	0.8379(2)	-0.1379(2)	0.037
C72	0.1514(2)	0.9566(2)	-0.0379(2)	0.037
C73	0.0898(2)	0.8645(2)	-0.2266(2)	0.050
C81	0.1091(2)	0.5455(2)	-0.0540(2)	0.032
C82	0.1906(2)	0.6432(2)	-0.2020(2)	0.048
C83	0.0123(2)	0.6599(2)	-0.2052(2)	0.040

$$^a U_{\text{eq}} = \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j).$$

behandelt, bei denen die H-Atome ein konstantes $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ erhielten. Die Restelektronendichte zeigte mit $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = +0.33/-0.31 \text{ e/\AA}^3$ an Al keine Besonderheiten. Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten, Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55035, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

B. Präparativer Teil

Alle Arbeitsoperationen werden mit üblicher Inertgastechnik durchgeführt. Geräte, Lösungsmittel und Chemikalien sind entsprechend vorbehandelt. $\{(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]_2\}_2$ [5], $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ [6] sowie $\{\text{Me}_2\text{Al}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]\}_2$, **3** [12] werden nach Literaturvorschrift hergestellt. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden ein Bruker WP 100 SY bzw. ein JEOL GX 400 eingesetzt. Elementaranalysen wurden am hiesigen Institut

durchgeführt. Die nicht befriedigenden Analysenergebnisse (vor allem zu niedrige C- Werte) entsprechen durchgehenden Beobachtungen [7] an dieser Verbindungs-klasse.

Dimeres Dimethyl[(dimethylphosphino)(trimethylsilyl)methyl]alan, 1. 1.11 g (2 mmol) $\{(TMEDA)Li[CH(PMe_2)(SiMe_3)]\}_2$ in 50 ml Pentan wird bei $-78^\circ C$ mit 3.73 ml Me_2AlCl -Lösung (in Toluol, 1.07 N, 4 mmol) versetzt, Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen and rührt 24 h bei $+25^\circ C$. Nach Filtration und Waschen des Rückstands mit Pentan wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt **1** als farbloser Feststoff, Schmp. $139-140^\circ C$. Ausbeute: 0.77 g (94.2%). Gef.: C, 44.29; H, 10.16. $C_{16}H_{44}Al_2P_2Si_2$ ber.: C, 47.63; H, 10.85%.

Dimeres Dimethyl[bis(trimethylsilyl)(dimethylphosphino)methyl]alan, 2. 0.79 g (3.5 mmol) $\{Li[C(PMe_2)(SiMe_3)_2]\}_2$ in 50 ml Pentan wird bei $-78^\circ C$ mit 3.18 ml Me_2AlCl -Lösung (in Toluol, 1.1 N, 3.5 mmol) versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 24 h. Nach Filtration und Waschen des Rückstandes mit Pentan wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleiben farblose Kristalle, Schmp. $110-112^\circ C$, Ausbeute: 0.81 g (83.7%). Gef.: C, 42.88; H, 10.70; Al 11.50. $C_{22}H_{60}Al_2P_2Si_4$ ber.: C, 47.79; H, 10.93; Al, 9.75%.

Literatur und Bemerkungen

- 1 H.H. Karsch, B. Deubelly, J. Hofmann, U. Pieper und G. Müller, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 3654.
- 2 A.J. Kos, E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach und J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4996.
- 3 P.v.R. Schleyer, T. Clark, A.J. Kos, G.W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K.N. Houk und N.G. Rondan, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6467.
- 4 L.T. Byrne, L.M. Engelhardt, G.E. Jacobsen, W.-P. Leung, R.I. Papasergio, C.L. Raston, B.W. Skelton, P. Twiss und A.H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1989) 105.
- 5 H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede und G. Müller, Z. Naturforsch. B, 43 (1988) 1416.
- 6 H.H. Karsch, K. Zellner, P. Mikulcik, J. Lachmann und G. Müller, Organometallics, 9 (1990) 190.
- 7 H.H. Karsch, A. Appelt, F.H. Köhler und G. Müller, Organometallics, 4 (1985) 231.
- 8 In Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) wird ein anderer Reaktionsablauf beobachtet [9].
- 9 H.H. Karsch, K. Zellner und G. Müller, Organometallics, im Druck.
- 10 Gleichgewichtskonzentration **1a**:**1d** bei variabler Temperatur: $-60^\circ C$: 1:1.6; $+25^\circ C$: 1:1.4; $+90^\circ C$: 1:1.1.
- 11 Würde man nur die bei IX vorliegende Sessel-Konformation für **1** in Betracht ziehen, müßte man das Vorliegen von **a** und **b** annehmen. Dann wäre das Nichtvorliegen von **c** aber nicht zu erklären, sodaß sich auch hieraus zwingend die Einbeziehung von Twist-Konformationen ergibt.
- 12 H.H. Karsch, A. Appelt, J. Riede und G. Müller, Organometallics, 6 (1987) 316.
- 13 (a) H.H. Karsch und B. Deubelly, noch unveröffentlicht; (b) H.H. Karsch, B. Deubelly und G. Müller, J. Organomet. Chem., 352 (1988) 47.
- 14 H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und G. Müller, J. Organomet. Chem., 281 (1985) 33.
- 15 Gleichgewichtskonzentration **3a**:**3d** bei variabler Temperatur: $-80^\circ C$: 1:2.7; $+25^\circ C$: 1:1.5; $+60^\circ C$: 1:1.1.