

JOM 23837

Die Zersetzungsreaktion des Dialan-Radikalanions $[R_2Al-AlR_2]^{•-}$ in DME

I. Kristallstrukturen von $R_2Al(Me)OC_2H_4OMeK(DME)$ und $R_2Al(OC_2H_4OMe)_2K$ ($R = CH(SiMe_3)_2$)

Werner Uhl und Annegret Vester

Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität, Postfach 2503, D-26111 Oldenburg (Deutschland)

Dieter Fenske und Gerhard Baum

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Engesserstraße, D-76131 Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 13. April 1993)

Abstract

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) (1) reacts as recently reported with potassium in 1,2-dimethoxyethane (DME) to yield after purification the surprisingly stable radical monoanion $[R_2Al-AlR_2]^{•-} [K(DME)_3]^+$ (2) ($R = CH(SiMe_3)_2$). With a longer reaction time of some days at room temperature and an excess of potassium, however, complete decomposition occurs under cleavage of ether molecules and formation of several new products. One of these compounds was identified as $R_2AlMe(OC_2H_4OMe)K(DME)$ (3) and characterized by a crystal structure determination. Two further derivatives were synthesized and their spectroscopic data compared to the decomposition products: $R_2Al(OC_2H_4OMe)_2K$ (6), also characterized by crystal structure determination, and $[R_2AlMe_2]^{•-} [K(DME)_6]^+$ (9), but due to the NMR characterization only 9 could be a component of the above-mentioned reaction mixture. In both aluminium alcoholates (3 and 6) the potassium ion is bound in a chelating manner by oxygen atoms of the aluminate unit, probably for this reason they are very soluble in non-polar solvents. In the solid state 3 polymerizes by intermolecular $K \cdots H_3C-Al$ bridges forming one-dimensional chains along a crystallographic glide plane, and 6 forms dimers via $K-O-K$ bridges and fourfold coordinated oxygen atoms.

Zusammenfassung

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) (1) ergibt, wie kürzlich berichtet, mit elementarem Kalium in 1,2-Dimethoxyethan das nach dem Umkristallisieren überraschend beständige Radikalmonoanion $[R_2Al-AlR_2]^{•-} [K(DME)_3]^+$ (2) ($R = CH(SiMe_3)_2$). Läßt man dagegen die Ansätze in Gegenwart von überschüssigem Kalium bei Raumtemperatur mehrere Tage rühren, tritt unter Etherspaltung vollständige Zersetzung zu mehreren neuen Verbindungen ein. Eines der dabei gebildeten Produkte wurde als $R_2AlMe(OC_2H_4OMe)K(DME)$ (3) identifiziert und kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Von den ebenfalls gezielt synthetisierten symmetrischen Derivaten $R_2Al(OC_2H_4OMe)_2K$ (6), das ebenfalls kristallstrukturanalytisch untersucht wurde, und $[R_2AlMe_2]^{•-} [K(DME)_6]^+$ (9) tritt aufgrund der NMR-spektroskopischen Charakterisierung wahrscheinlich nur das Dimethylalanat im Produktgemisch auf. Beide Aluminiumalkoholate (3 und 6) besitzen ein chelatartig über die Sauerstoffatome des Alanatrestes gebundenes Kaliumion und sind vermutlich daher sehr leicht löslich in unpolaren Solventien. Während 3 im Festkörper über intermolekulare $K \cdots H_3C$ -Brücken unter Ausbildung von Ketten entlang einer kristallographischen Gleit- spiegelebene polymerisiert, liegt 6 über $K-O-K$ -Brücken und vierfach koordinierte Sauerstoffatome dimer vor.

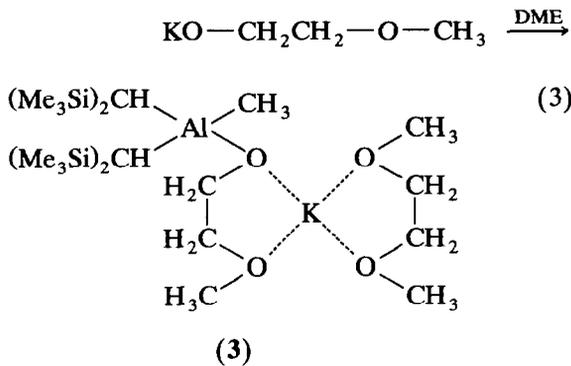
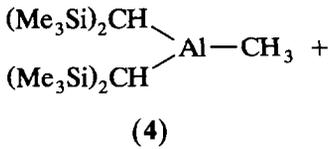
Key words: Aluminium; Alkoxide; Potassium; Radical; Crystal structure

Correspondence to: Dr. W. Uhl.

0022-328X/94/\$07.00
SSDI 0022-328X(93)23837-N

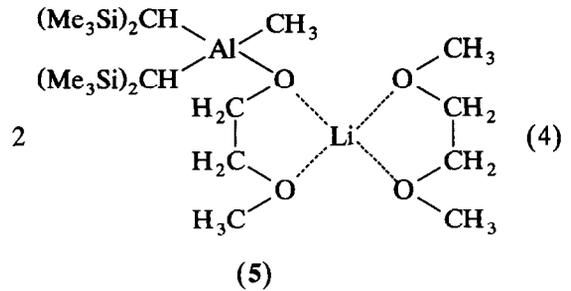
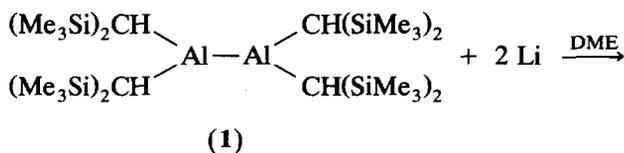
© 1994 – Elsevier Sequoia. All rights reserved

bei 490 und 568 cm^{-1} zuordnen. Die kryoskopisch in Benzol ermittelte Molmasse fällt mit 468 g/mol im Vergleich zum berechneten Wert von 564.8 g/mol zu niedrig aus und belegt eine teilweise Dissoziation der Verbindung in Lösung.



3. Umsetzung des Dialans(4) 1 mit Lithium

Führt man eine der Gl. (1) entsprechende Umsetzung des Dialans(4) 1 mit überschüssigem elementarem Lithium anstelle von Kalium oder Natrium durch, tritt die dunkelblaue Farbe des Dialan-Radikal-anions nur für einen Zeitraum von ungefähr 2 h auf. Mit dem vollständigen Auflösen des in DME schwerlöslichen Edukts 1 wird der Ansatz schließlich farblos. Das nach dem üblichen Aufarbeiten verbleibende Rohprodukt zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben wenig intensiven Resonanzen von Verunreinigungen hauptsächlich die Bildung der zu 3 analogen Lithiumverbindung 5 an, die aber nach dem Umkristallisieren aus Toluol/Pentan-Mischungen in lediglich 60% Ausbeute kristallin zu isolieren war. Die spektroskopischen Befunde sind nahezu identisch zur Kaliumverbindung, lediglich in den Schwingungsspektren werden die durch die Koordination zum Alkalimetall beeinflussten Schwingungen $\nu_{\text{as}}\text{AlC(O)}$ auf 579 cm^{-1} erhöht bzw. $\nu_{\text{s}}\text{AlC(O)}$ auf 475 cm^{-1} erniedrigt (3: 568 bzw. 490 cm^{-1}). Ähnlich wie 3 zeigt auch die Lithiumverbindung 5 bei der kryoskopisch ermittelten Molmasse in Benzol einen zu niedrigen Wert.



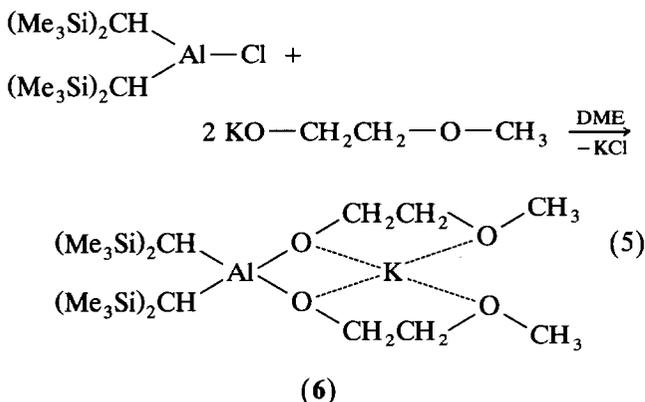
Die Bildung der Verbindungen 3 und 5 aus dem Dialan(4) 1 über das intermediär auftretende Dialan-Radikal-anion läßt sich leicht verstehen: Zunächst erfolgt die Reduktion der Aluminiumverbindung unter Übertragung nur eines Elektrons und Bildung des mit Kalium auch isolierbaren Radikal-anions. Die angestrebte weitere Reduktion zu einer Verbindung mit einwertigem Aluminium ergibt aber offensichtlich unter den gewählten Bedingungen in DME als Lösungsmittel kein beständiges Derivat, vielmehr werden die beiden Alkoxyalanate 3 und 5 isoliert, die sich als Insertionsprodukte von Al in der Oxidationsstufe +I in eine C-O-Bindung eines DME-Moleküls beschreiben lassen.

4. Synthese der $\text{R}_2\text{AlMe}_2^-$ - und $\text{R}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2^-$ -Anionen

Aufgrund der Konstitution der Methyl-alkoxyalanate 3 und 5 vermuteten wir, daß die beiden noch nicht zugeordneten, intensiven ^1H -Resonanzen aus der Zersetzungsreaktion des Radikal-anions 2 auf die beiden symmetrischen Derivate $\text{R}_2\text{AlMe}_2^-$ bzw. $\text{R}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2^-$ zurückzuführen sind, die wir im folgenden gezielt synthetisierten.

Das Kalium-dialkoxyalanat 6 wird entsprechend Gl. (5) in etwa 70% Ausbeute durch Umsetzung des Kalium-ethylenglykolmonomethylethers mit dem entsprechenden Chlor-bis[bis(trimethylsilyl) methyl]alan erhalten. Es fällt zunächst in DME-reicher, nicht kristalliner Form an, läßt sich aber über die Stufe des isolierbaren und charakterisierten Monodimethoxyethan-Addukts durch Erwärmen auf 100°C in die etherfreie Verbindung überführen und aus Cyclopentan umkristallisieren. Die spektroskopische Charakterisierung ergibt die erwarteten Resultate: im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man ein Singulett für die Trimethylsilylgruppen, eine mit $\delta = -1.1$ ppm sehr stark nach hohem Feld verschobene Methinresonanz sowie zwei Triplets für die Ethylenwasserstoffatome. Allerdings stimmen die chemischen Verschiebungen nicht mit den bei der Zersetzungsreaktion beobachteten Werten überein, insbesondere die sehr weit tieffeldverschobene Resonanz im Bereich der Methoxyprotonen

bei $\delta = 3.80$ ppm fehlt im Spektrum von **6**. Die kryoskopisch in Benzol ermittelte Molmasse liefert den für das undissoziierte Molekül erwarteten Wert. Wir werden weiter unten auf die Kristallstruktur von **6** zurückkommen.

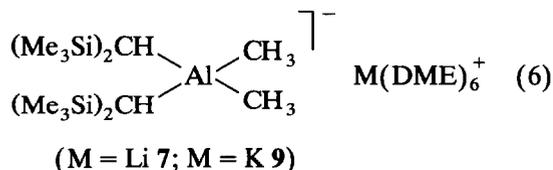
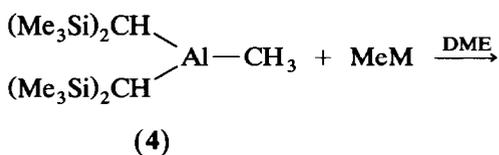


Die Darstellung des Dimethyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alanat-Anions gelingt nicht durch die naheliegende Umsetzung von Me_2AlBr mit zwei Äquivalenten $\text{KCH}(\text{SiMe}_3)_2$ [7], die lediglich zu Trimethylalan und einem unübersichtlichen Produktgemisch führt. Zur Synthese gingen wir daher vom Methylalan **4** (Gl. (2)) aus, versuchten aber aufgrund der leichten Zugänglichkeit von Methylolithium, die Eigenschaften des Dimethylalanats zunächst anhand des entsprechenden Lithiumderivats **7** zu untersuchen (Gl. (6)). Die NMR-spektroskopischen Befunde stimmen jedoch nicht exakt mit einem der Zersetzungsprodukte aus dem Radikalanion **2** überein. Während Mischungen von **3** und **7** daneben im ^1H -NMR-Spektrum mit nur einem einzigen Singulett im Trimethylsilylbereich einen schnellen Austausch der Substituenten zeigen, ergibt das Dialkoxyalanat **6** mit dem Dimethylalanat **7** in einer augenblicklichen Kommutierungsreaktion eine Alkoxy-

TABELLE 1. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

	3	6
Kristalldaten		
Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_{58}\text{AlKO}_4\text{Si}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{AlKO}_4\text{Si}_4$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe [9]	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4	4
Zers.-P. (°C)	110	146–150
Meßtemperatur (°C)	20	–100
$d_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)	1.032	1.087
a (pm)	1236(1)	1484.3(3)
b (pm)	1856(1)	1279.0(3)
c (pm)	1586.5(9)	1725.9(3)
α (°)	90.0	90.0
β (°)	92.24(4)	93.82(1)
γ (°)	90.0	90.0
V (10 ^{–30} m ³)	3636.8	3269.2
μ (10 ² m ^{–1});	4.1	4.5
ungefähre Kristallabmessungen (mm)	0.5 × 0.5 × 0.4	0.4 × 0.3 × 0.3
Datensammlung		
Gerät: Vierkreisdiffraktometer	Stoe StadI4	P2 ₁ Syntex
Strahlung: Mo K α , Graphitmonochromator		
Meßbereich	$3 \leq 2\theta \leq 52^\circ$	$3 \leq 2\theta \leq 55^\circ$
gemessener Bereich des reziproken Raums	$-15 \leq h \leq 15$ $0 \leq k \leq 22$ $0 \leq l \leq 19$	$-19 \leq h \leq 19$ $0 \leq k \leq 16$ $0 \leq l \leq 22$
Scan-Modus	ω -scan	Wyckoff
symmetrieunabhängige Reflexe	6472	7523
Meßwerte	$I > 4\sigma(F)$: 5913	$I > 6\sigma(F)$: 4697
Auswertung		
Programme: SHELXTL-PLUS [10]		
Zahl der verfeinerten Parameter	456	479
$R = \sum \ F_o\ - \ F_c\ / \sum \ F_o\ $	0.055	0.052
$R_g = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w(F_o)^2\}^{1/2}$	0.040	0.049
$w = 1/\sigma^2(F)$		
max. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	0.40	0.66
min. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	–0.33	–0.43

methylverbindung analog 3 bzw. 5.



Um eine Beeinflussung dieser Gleichgewichtsreaktionen und der NMR-Spektren durch das stark polarisierende Lithiumkation auszuschließen, synthetisierten wir die zu 7 analoge Kaliumverbindung 8 durch Umsetzung einer Suspension des KMe [8] in n-Hexan mit einer Lösung des Methylalans 4 und erhielten nach dem Umkristallisieren aus Toluol farblose Kristalle des Kalium-{dimethyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alanats} · 2Toluol (8). Anschließendes Behandeln mit DME führt zum entsprechenden Hexakis(dimethoxyethan)-Addukt 9 (Gl. 6), das wie das Lithiumderivat 7 bemerkenswerterweise mit sechs Molekülen DME auskristallisiert und dessen NMR-spektroskopische Daten signifikante Unterschiede zu 7 aufweisen; wir führen dies auf ein unterschiedliches Ausmaß der Ionenpaarbildung in Lösung zurück. Die chemischen Verschiebungen stimmen gut mit einer der gesuchten Verbindungen überein, allerdings werden wir bis zu einer endgültigen Diskussion die Synthese der fehlenden dritten Verbindung abwarten.

5. Kristall- und Molekülstruktur von 3

Für eine Strukturbestimmung geeignete Einkristalle erhielten wir durch Umkristallisieren des Alkoxyethylalanats 3 aus einer Mischung von Toluol und Pen-

tan bei -30°C . 3 kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. 1, Lage- und isotrope Schwingungsparameter der Atome außer Wasserstoff in Tab. 2. Die an Aluminium gebundene 2-Methoxy-1-ethanolat-Gruppe weist eine Fehlordnung auf; zwei Atome (C24 und O2) wurden daher auf gesplitteten Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.5 lediglich isotrop verfeinert.

Abbildung 1 zeigt eine stereoskopische Darstellung einer Formeleinheit von 3. Das Aluminiumatom ist verzerrt tetraedrisch von einem Sauerstoffatom und drei Kohlenstoffatomen jeweils einer Alkoxy- und Methyl-Gruppe sowie zweier Bis(trimethylsilyl)methyl-Reste umgeben, wobei die Bindungswinkel trotz des stark unterschiedlichen Raumanpruchs der Substituenten nur wenig vom Tetraederwinkel abweichen (Tab. 3). Das über O1 an Aluminium gebundene 2-Methoxy-1-ethanolat schließt mit seinen beiden Sauerstoffatomen (O1 und O2) das Kaliumion chelatartig ein, dessen Koordinationssphäre durch ein DME-Molekül und eine später noch ausführlich zu diskutierende intermolekulare Wechselwirkung zu einer Al-Methylgruppe eines Nachbaralanats vervollständigt wird.

Erwartungsgemäß ist der Al-C-Abstand zur Methylgruppe mit 201.4 pm kürzer als zu den beiden sterisch anspruchsvolleren $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Resten (205.9 pm). Sie liegen damit genau in dem Bereich, den wir bereits früher an Alanaten mit vierfach koordiniertem Aluminium beobachteten: $[\text{Al}(\text{CMe}_3)_2\text{R}_2]^-$ 205.0(4) [3], $[\text{R}_2\text{AlCH}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{CH}_2]^-$ 203.8 [6], $[\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2\text{H}]^-$ 206.4(6) [12] und $[\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2\text{Me}]^-$ 206.5(7) pm [12] ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$). Im Vergleich zu neutralen Alkylaluminium-Verbindungen mit dreifach koordiniertem Metall (195–200 pm [1,13]) tritt die erwartete

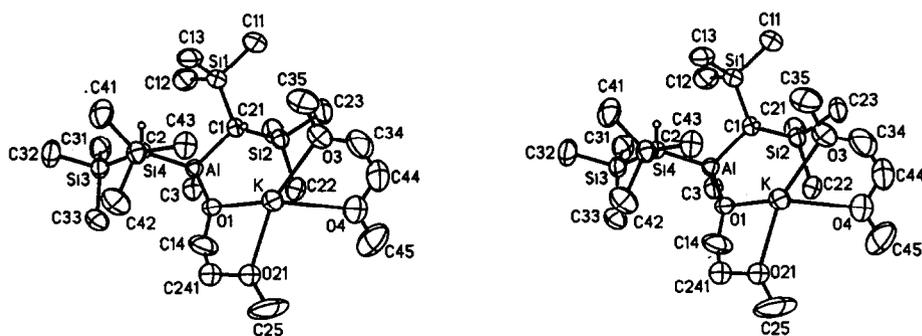


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung eines Moleküls 3. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Der besseren Übersicht wegen wurden nur die beiden α -Wasserstoffatome der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen eingezeichnet. Für die Atome der fehlgeordneten Alkoxy-Gruppe wurde jeweils nur eine Position wiedergegeben.

Verlängerung der Al–C-Bindung ein. Entsprechendes gilt für den Abstand des Aluminiumatoms zu O1, der mit 181.0 pm im Bereich der Alanate mit hoher Koordinationszahl am Metall [14] oder von Verbindungen mit verbrückenden Sauerstoffatomen [15] liegt. Hier wird in neutralen Verbindungen eine sehr viel stärkere Verkürzung auf bis zu 165 pm [16,17] beobachtet, die sowohl auf Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare mit geeigneten Orbitalen am Metall [16] als auch auf eine durch die große Differenz in den Elektronegativitäten bedingte zusätzliche elektrostatische Anziehung zwischen Al und O [17] zurückgeführt wurde.

Das Kaliumion in **3** wird von vier Sauerstoffatomen in einer stark verzerrten Umgebung koordiniert, wobei der zu erwartende Tetraeder um das Alkaliion deutlich

TABELLE 2. Ortskoordinaten und isotrope Schwingungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit (außer H) von **3**. Die Bezeichnung der Atome ist Abb. 1 zu entnehmen; weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur in [11].

Atom	x	y	z	U_{eq}
Al	0.34246(7)	0.66267(5)	0.22905(5)	3.73(3)
C1	0.2396(2)	0.5849(2)	0.2722(2)	4.0(1)
Si1	0.28700(8)	0.49017(5)	0.25788(6)	5.19(3)
C11	0.1814(4)	0.4182(2)	0.2738(4)	8.1(2)
C12	0.3331(5)	0.4750(3)	0.1491(3)	7.8(2)
C13	0.3986(4)	0.4654(3)	0.3386(4)	7.9(2)
Si2	0.09393(7)	0.60048(5)	0.23955(6)	4.77(3)
C21	0.0601(4)	0.5703(3)	0.1283(3)	7.0(2)
C22	0.0521(4)	0.6980(2)	0.2461(4)	6.7(2)
C23	-0.0010(4)	0.5520(3)	0.3096(3)	6.8(2)
C2	0.5030(2)	0.6353(2)	0.2475(2)	3.9(1)
Si3	0.59242(7)	0.6549(5)	0.16177(6)	4.77(3)
C31	0.5556(4)	0.6088(3)	0.0622(3)	7.3(2)
C32	0.7408(3)	0.6381(3)	0.1867(3)	7.7(2)
C33	0.5907(4)	0.7584(2)	0.1360(3)	6.5(2)
Si4	0.55957(7)	0.65325(5)	0.35698(6)	4.90(3)
C41	0.6688(4)	0.5870(3)	0.3928(3)	8.0(2)
C42	0.6206(5)	0.7460(3)	0.3685(3)	8.0(2)
C43	0.4566(4)	0.6466(3)	0.4396(3)	6.5(2)
C3	0.2990(3)	0.6885(2)	0.1092(2)	5.3(1)
O1	0.3190(2)	0.7429(1)	0.2905(1)	4.53(7)
C14	0.3299(4)	0.8129(2)	0.2548(3)	10.2(2)
C241 ^a	0.2998(7)	0.8738(5)	0.2944(5)	7.3(3)
C242 ^a	0.3389(6)	0.8729(4)	0.3255(5)	5.6(2)
O21 ^a	0.2159(5)	0.8732(3)	0.3511(4)	5.9(2)
O22 ^a	0.2498(5)	0.8764(3)	0.3707(3)	5.5(2)
C25	0.2105(5)	0.9404(2)	0.4004(3)	16.4(3)
K	0.20908(6)	0.74350(4)	0.42972(4)	5.38(3)
C35	0.1747(4)	0.5725(2)	0.5401(3)	9.6(2)
O3	0.1107(2)	0.6308(1)	0.5052(2)	8.3(1)
C34	0.0227(4)	0.6490(3)	0.5525(3)	10.5(2)
C44	-0.0529(4)	0.6997(3)	0.5063(4)	11.7(3)
O4	-0.0016(2)	0.7606(2)	0.4796(2)	8.8(1)
C45	-0.0721(3)	0.8127(3)	0.4393(3)	11.4(2)

^a Die Atome C241 und C242 sowie O21 und O22 besetzen fehlgeordnete Positionen; Sie wurden jeweils isotrop mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert.

TABELLE 3. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie wichtige Torsionswinkel (°) für **3**

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	
Al–C1	205.9(3)		Si1–C1	186.9(3)	
Al–C2	205.8(3)		Si2–C1	187.6(3)	
Al–C3	201.4(3)		Si3–C2	184.2(3)	
Al–O1	181.0(2)		Si4–C2	187.7(3)	
Si_n-C_n1	189.2(5)	188.3(4)	187.9(5)	189.7(6)	
Si_n-C_n2	186.0(5)	188.5(5)	190.3(4)	188.4(6)	
Si_n-C_n3	190.2(5)	187.7(5)	188.0(4)	186.7(4)	
O1–C14	142.6(4)	O3–C35	143.7(5)	K–O1	263.7(2)
C14–C241 ^a	135(1)	O3–C34	138.8(6)	K–O21 ^a	271.3(6)
C14–C242 ^a	158.2(8)	C34–C44	149.7(7)	K–O22 ^a	269.2(6)
C241–O21 ^a	140(1)	O4–C44	137.2(6)	K–O3	272.1(3)
C242–O22 ^a	134(1)	O4–C45	143.4(5)	K–O4	277.0(3)
O21–C25 ^a	147.6(7)			K'–C3	326.9(4)
O22–C25 ^a	137.4(7)				
C1–Al–C2	112.6(1)	C1–Al–O1	106.5(1)		
C1–Al–C3	109.6(1)	C2–Al–O1	107.5(1)		
C2–Al–C3	114.4(1)	C3–Al–O1	105.7(1)		
Si1–C1–Al	114.7(1)	Si3–C2–Al	116.0(2)		
Si2–C1–Al	113.5(1)	Si4–C2–Al	114.2(2)		
Si1–C1–Si2	114.4(2)	Si3–C2–Si4	115.3(2)		
$C1-Si_n-C_n1$	115.2(2)	112.9(2)	$C2-Si_n-C_n1$	111.5(2)	113.4(2)
$C1-Si_n-C_n2$	111.4(2)	113.3(2)	$C2-Si_n-C_n2$	113.4(2)	112.7(2)
$C1-Si_n-C_n3$	111.6(2)	112.2(2)	$C2-Si_n-C_n3$	113.3(2)	113.5(2)
$Cn1-Si_n-C_n2$	104.8(3)	106.6(2)	105.7(2)	106.6(2)	
$Cn1-Si_n-C_n3$	103.0(2)	107.0(2)	107.8(2)	104.1(2)	
$Cn2-Si_n-C_n3$	110.3(2)	104.4(2)	104.6(2)	105.9(2)	
C14–O1–Al	121.0(2)	C34–O3–C35	114.0(3)		
O1–C14–C241 ^a	122.9(5)	O3–C34–C44	112.1(4)		
O1–C14–C242 ^a	111.4(4)	O4–C44–C34	112.4(4)		
C14–C241–O21 ^a	121.1(7)	C45–O4–C44	114.4(3)		
C14–C242–O22 ^a	112.2(6)	O1–K–O21 ^a	66.0(1)		
C241–O21–C25 ^a	112.6(6)	O1–K–O22 ^a	66.6(1)		
C242–O22–C25 ^a	122.2(6)	O1–K–O3	128.2(1)		
K–O1–Al	123.6(1)	O1–K–O4	139.5(1)		
K–O1–C14	112.9(2)	O21–K–O3 ^a	161.8(1)		
K–O21–C241 ^a	109.9(5)	O21–K–O4 ^a	100.7(1)		
K–O22–C242 ^a	108.2(4)	O22–K–O3 ^a	155.0(1)		
K–O21–C25 ^a	120.2(4)	O22–K–O4 ^a	94.4(1)		
K–O22–C25 ^a	126.9(4)	O3–K–O4	61.4(1)		
Al–C3...K' ^b	169.6(2)				
Torsionswinkel:					
K–O3–C34–C44	46.6(4)	O3–C34–C44–O4	-55.0(5)		
C34–C44–O4–K	35.1(5)	C44–O4–K–O3	-8.9(3)		
O4–K–O3–C34	-20.3(3)				

^a Winkel und Abstände zu fehlgeordneten Atomen. ^b Das Atom K' wird durch die Symmetrieoperation $x; 1.5 - y; z - 0.5$ erzeugt.

gestaucht wird, und die Flächen der Dreiecke KO1O21 (KO1O22) und KO3O4 einen Winkel von lediglich 36.7° (41.0°) einschließen. Die K–O-Abstände liegen mit im Mittel 270.7 pm im erwarteten Bereich (Summe

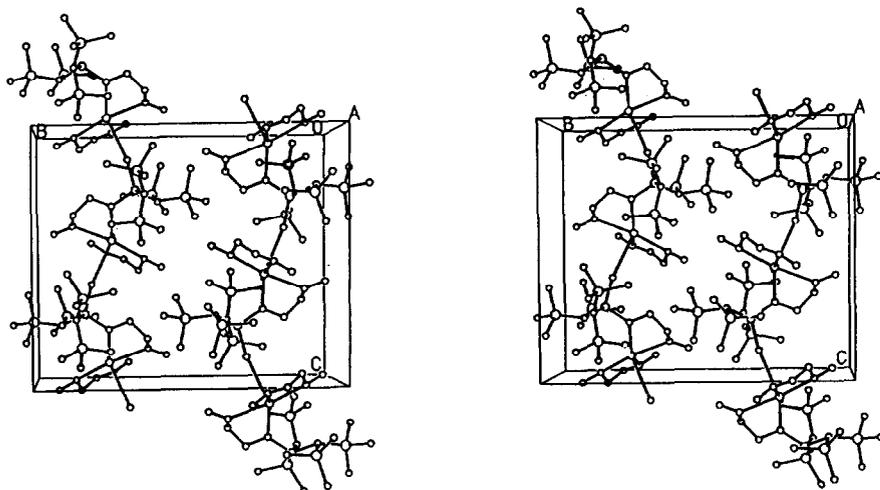


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von **3** mit den sich im Festkörper ausbildenden, eindimensional unendlichen Koordinationspolymeren. Die Atome sind mit willkürlichem Radius eingezeichnet.

der Kovalenzradien: 269 pm [18]), wobei erwartungsgemäß der Abstand zum elektronenreichen Alkoholat-Sauerstoff O1 am Aluminium mit 263.7 pm deutlich kürzer ausfällt. Die Verzerrung der durch die Sauerstoffatome aufgebauten Koordinationssphäre am Kalium läßt sich auf eine enge Wechselwirkung zu der Methylgruppe eines Nachbarmoleküls zurückführen, wobei der K–C3'-Abstand von 326.9 pm annähernd dem in [19] genannten Standardwert entspricht. Ähnliche Kontakte beobachteten wir bereits im $\text{KAlCl}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [20] oder dem $\text{K}_2\text{Al}_{12}\text{Bu}_{12}$ [21]. Im KMe [22] treten zwei unterschiedliche Werte auf: kurze Abstände von im Mittel 298.5 pm, bei denen das freie Elektronenpaar des Carbanions auf die Kationen weist, und größere Abstände von 337 pm über die C–H-Bindungen, die den hier vorliegenden Verhältnissen eher entsprechen. Durch die zusätzliche Koordination zum Kalium bilden sich im Kristall eindimensionale unendliche Koordinationspolymere, die entlang der Gleitspiegelebene *c* ausgerichtet sind (Abb. 2) und in denen das Kaliumatom nur wenig von der speziellen Position in $y = 0.75$ abweicht.

6. Molekülstruktur von **6**

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Dialkoxyalanats **6** wurden durch Umkristallisieren aus Cyclopentan ($20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$) erhalten. **6** kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. 1, Lage- und isotrope Schwingungsparameter der Atome außer Wasserstoff in Tab. 4.

Wie die stereoskopische Darstellung in Abb. 3 zeigt, enthält **6** zwei Glykolatmonomethylether-Reste, die mit jeweils einem Sauerstoffatom (O1 und O3) an Aluminium binden und über ihre vier Sauerstoffatome chelatartig das Kaliumion K1 koordinieren. Im Festkörper dimerisiert das Alanat **6** darüberhinaus unter Ausbildung von K–O–K-Brücken, wobei der entstehende viergliedrige $(\text{K}_1)_2(\text{O}_2)_2$ -Heterozyklus ein kristallographisches Inversionszentrum einschließt. O2 erhält dadurch die für Sauerstoff ungewöhnliche [23] Koordinationszahl vier, während K1 von insgesamt fünf

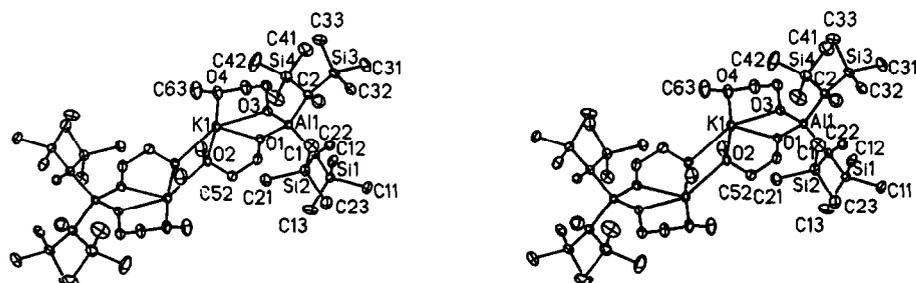


Abb. 3. Stereoskopische Darstellung einer dimeren Formeleinheit von **6**. Die Darstellung entspricht Abb. 1.

Sauerstoffatomen in einer sehr stark verzerrten Umgebung (Tab. 5) eingeschlossen wird. Die Abstände von K1 zu den dreifach koordinierten Sauerstoffatomen (O1, O3 und O4) liegen mit 265.8 pm im erwarteten Bereich (siehe oben), dagegen sind erwartungsgemäß die Werte zum vierfach koordinierten O2 auf 280.2 bzw. 281.9 pm deutlich aufgeweitet. Durch die chelatartige Koordination des Kations ausschließlich durch die Substituenten des Anions entsteht eine ungeladene Verbindung, deren gute Löslichkeit in unpolaren Solventien wie n-Pentan sicherlich auf diese ungewöhnliche Molekülstruktur zurückzuführen ist.

Das Aluminiumatom in **6** ist annähernd tetraedrisch von zwei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben, lediglich der Winkel zwischen O1 und O3 fällt, wie erwartet, mit 95.7° niedriger aus. Al-C- und Al-O-Bindungslängen weisen mit 201.7 bzw. 177.2 pm um 4 pm kleinere Werte als in **3** auf, was vermutlich, wie im $[\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ [24], auf den Einfluß des zweiten elektronegativen Liganden zurückgeht.

TABELLE 4. Ortskoordinaten und isotrope Schwingungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit (außer H) von **6**. Die Bezeichnung der Atome ist Abb. 3 zu entnehmen; weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur in [11]

Atom	x	y	z	U_{eq}
Al1	0.75052(7)	0.26064(8)	0.46305(6)	2.43(3)
C1	0.7456(3)	0.3461(3)	0.5608(2)	2.8(1)
Si1	0.81518(7)	0.46603(8)	0.57107(6)	3.19(3)
C11	0.7583(4)	0.5708(4)	0.6257(3)	5.0(2)
C12	0.8357(4)	0.5278(4)	0.4751(3)	4.6(2)
C13	0.9293(4)	0.4468(6)	0.6253(4)	6.0(2)
Si2	0.73918(7)	0.26581(9)	0.64998(6)	3.57(3)
C21	0.8254(4)	0.1593(4)	0.6538(3)	4.8(2)
C22	0.6256(4)	0.2033(5)	0.6546(3)	5.8(2)
C23	0.7548(4)	0.3400(5)	0.7435(3)	5.3(2)
C2	0.6870(3)	0.3321(3)	0.3706(2)	3.4(1)
Si3	0.56248(8)	0.3524(1)	0.37325(7)	4.25(4)
C31	0.5263(5)	0.4821(6)	0.3279(4)	6.4(2)
C32	0.5203(3)	0.3564(4)	0.4725(3)	4.7(2)
C33	0.4934(4)	0.2485(6)	0.3218(4)	6.7(2)
Si4	0.72587(9)	0.2931(1)	0.27566(7)	4.95(4)
C41	0.6584(6)	0.3558(7)	0.1915(3)	7.6(3)
C42	0.7207(9)	0.1500(6)	0.2599(5)	10.2(4)
C43	0.8430(5)	0.337(1)	0.2627(4)	9.1(4)
K1	0.85615(5)	0.01796(6)	0.45751(5)	3.55(3)
O1	0.8629(2)	0.2234(2)	0.4468(1)	2.97(8)
C51	0.9464(3)	0.2723(3)	0.4541(3)	4.4(1)
C52	1.0198(3)	0.2004(4)	0.4873(3)	4.8(2)
O2	1.0290(2)	0.1052(2)	0.4448(2)	3.66(9)
C53	1.0597(5)	0.1196(6)	0.3701(4)	7.0(2)
O3	0.7106(2)	0.1322(2)	0.4770(2)	3.23(8)
C61	0.6321(3)	0.0770(3)	0.4539(3)	4.5(2)
C62	0.6280(3)	-0.0264(4)	0.4920(4)	5.3(2)
O4	0.7022(2)	-0.0887(2)	0.4732(2)	4.7(1)
C63	0.6948(5)	-0.1925(4)	0.4999(5)	7.4(3)

TABELLE 5. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie wichtige Torsionswinkel (°) für **6**

Al1-C1	201.5(4)	C1-Si1	185.2(4)		
Al1-C2	201.8(4)	C1-Si2	185.8(4)		
Al1-O1	177.5(3)	C2-Si3	187.0(4)		
Al1-O3	176.8(3)	C2-Si4	184.2(4)		
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	
Si <i>n</i> -C <i>n</i> 1	187.1(6)	186.7(5)	189.6(8)	188.7(7)	
Si <i>n</i> -C <i>n</i> 2	187.8(5)	187.2(6)	186.4(5)	185.1(8)	
Si <i>n</i> -C <i>n</i> 3	189.6(6)	187.4(5)	186.7(7)	185.7(9)	
K1-O1	263.7(3)	O1-C51	138.6(5)	O3-C61	139.7(5)
K1-O2	281.9(3)	C51-C52	150.9(6)	C61-C62	148.0(7)
K1-O3	264.8(3)	C52-O2	143.3(6)	C62-O4	141.3(5)
K1-O4	269.0(3)	O2-C53	140.7(7)	O4-C63	141.1(7)
K1-O2' ^a	280.2(3)				
C1-Al1-C2	112.0(2)	C1-Al1-O1	111.4(1)	C1-Al1-O3	111.0(1)
C2-Al1-O1	113.0(2)	C2-Al1-O3	112.7(1)	O1-Al1-O3	95.7(1)
Al1-C1-Si1	118.6(2)	Al1-C2-Si3	117.0(2)	Si1-C1-Si2	115.9(2)
Al1-C1-Si2	113.6(2)	Al1-C2-Si4	115.0(2)	Si3-C2-Si4	115.4(2)
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	
C1-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 1	112.0(2)	111.1(2)	C2-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 1	111.3(3)	112.8(3)
C1-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 2	112.7(2)	111.5(2)	C2-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 2	114.8(2)	112.7(3)
C1-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 3	114.5(3)	115.1(2)	C2-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 3	113.7(2)	112.1(3)
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	
C <i>n</i> 1-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 2	104.3(2)	107.7(3)	104.6(3)	107.0(4)	
C <i>n</i> 1-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 3	105.2(3)	107.1(2)	107.2(3)	103.3(4)	
C <i>n</i> 2-Si <i>n</i> -C <i>n</i> 3	107.4(3)	103.9(3)	104.4(3)	108.3(6)	
Al1-O1-C51	135.1(2)	Al1-O3-C61	135.3(2)		
O1-C51-C52	112.2(4)	O3-C61-C62	112.5(4)		
C51-C52-O2	114.4(4)	C61-C62-O4	110.3(4)		
C52-O2-C53	113.9(4)	C62-O4-C63	112.1(4)		
Al1-O1-K1	102.5(1)	C52-O2-K1	100.3(2)		
C51-O1-K1	118.7(2)	C53-O2-K1	118.4(3)		
Al1-O3-K1	102.2(1)	K1-O2-K1' ^a	104.5(1)		
C61-O3-K1	110.9(2)	C52-O2-K1'	104.1(2)		
C62-O4-K1	114.7(2)	C53-O2-K1'	113.8(3)		
C63-O4-K1	126.5(3)				
O1-K1-O2	64.0(1)	O2-K1-O3	123.1(1)		
O1-K1-O3	59.6(1)	O2-K1-O4	172.7(1)		
O1-K1-O4	123.3(1)	O2-K1-O2'	75.5(1)		
O1-K1-O2'	125.3(1)	O3-K1-O4	64.0(1)		
O4-K1-O2'	98.1(1)	O3-K1-O2'	134.6(1)		
<i>Torsionswinkel:</i>					
K1-O1-C51-C52	-14.5(5)	K1-O3-C61-C62	53.3(5)		
O1-C51-C52-O2	56.0(6)	O3-C61-C62-O4	-60.2(6)		
C51-C52-O2-K1	-60.5(4)	C61-C62-O4-K1	34.5(5)		
C52-O2-K1-O1	34.6(5)	C62-O4-K1-O3	-6.6(5)		
O2-K1-O1-C51	-11.2(5)	O4-K1-O3-C61	-23.7(5)		

^a K1' und O2' wurden durch die Symmetrieeoperation 2 - x; - y; 1 - z erzeugt.

Wie in **3** ordnen sich die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen der Verbindung **6** so an, daß die von den zentralen Atomen C1, Si1 und Si2 bzw. C2, Si3 und Si4 aufgespannten Dreiecke annähernd senkrecht zueinan-

der stehen. Diese Anordnung wird in nahezu allen Alanaten mit zwei der sperrigen $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Reste am Aluminium beobachtet [3,4,12,25]. In neutralen aluminiumorganischen Verbindungen stellt sich dagegen üblicherweise eine Konformation ein, in der die zentralen Methin-C-H-Bindungen in die gleiche Richtung in der Molekülebene weisen und die C-Si-Bindungen eine zur Hyperkonjugation mit dem unbesetzten p-Orbital am Metallatom günstige Position einnehmen [1,26].

In der organischen Synthese und bei Polymerisationsreaktionen wird ein zu **6** analoges $\text{NaH}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2$ eingesetzt; es liegt in benzolischer Lösung oligomer vor, seine Kristallstruktur ist aber unseres Wissens nicht bekannt [27].

7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt (1,2-Dimethoxyethan und Diethylether über Na/Benzophenon; n-Pentan, n-Hexan, Benzol und Toluol über LiAlH_4). $\text{ClAl}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und **1** erhielten wir nach [1], KMe nach [8] und MeLi nach [28]. Ethylenglykolmonomethylether wurde zur Reinigung über Na destilliert.

7.1. Synthese des Methyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alans (**4**)

Eine Lösung von 1.09 g (2.9 mmol) Chlor-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alan in 20 ml Diethylether wird bei -30°C mit 1.4 ml einer 2.05 M Lösung von MeLi im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Ansatz 60 min gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Ausbeute: 0.83 g (80%); farblos, pyrophore Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur langsam erstarrt. Sdp. $59^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. Schmp. 39°C . Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 353, ber. 360.8 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 60 MHz): $\delta = 0.17$ (36H, SiMe_3); -0.13 (3H, AlCH_3); -0.45 ppm (2H, AlCHSi_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 ; 62.896 MHz): $\delta = 13.0$ AlCSi_2 ; 4.1 (SiMe_3); -1.0 ppm (AlCH_3). IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 2950vs, 2895s, 2825w $\nu(\text{CH})$; 1430w, 1400sh, 1285sh, 1260sh, 1247vs, 1198w, 1190w $\delta(\text{CH}_3)$; 1018 s δCH ; 910s, 860sh, 835vs, 775s, 756s, 725m $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 670s $\nu_{\text{as}}(\text{SiC})$; 650m, 610w, 592w $\nu_s(\text{SiC})$; 568w $\nu(\text{AlCH}_3)$; 505w, 475vw $\nu(\text{AlC}(\text{Si}))$; 365 $\delta(\text{SiC}_3)$.

7.2. Darstellung von (Dimethoxyethan)kalium-{(2-methoxy-1-ethanolat)(methyl)-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alanat} (**3**)

0.182 g (1.6 mmol) $\text{KOC}_2\text{H}_4\text{OMe}$ (hergestellt aus Ethylenglykolmonomethylether und Kalium in siedendem

dem DME; 2 h) werden in 20 ml DME suspendiert und bei -50°C mit einer Lösung von 0.55 g (1.5 mmol) Methylalan **4** im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird 60 min weitergerührt und der sich in sehr geringer Menge abscheidende farblose Niederschlag abfiltriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus wenig Toluol/Pentan umkristallisiert ($20/-30^\circ\text{C}$). Ausbeute: 0.76 g (90%); farblose Kristalle. Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 110°C . Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 469, ber. 565.1 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 250.133 MHz): $\delta = 3.91$ (2H, Triplet, $J(\text{H} \cdots \text{H}) = 4.2$ Hz, AlOCH_2); 3.19 (2H, Triplet, $J(\text{H} \cdots \text{H}) = 4.2$ Hz, $\text{AlOCH}_2\text{CH}_2$); 2.88 (3H, OCH_3); 2.89 (6H, DME-CH_3); 2.87 (4H, DME-CH_2); 0.48 und 0.42 (je 18H, SiMe_3); -0.66 (3H, AlCH_3); -0.95 ppm (2H, AlCHSi_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 ; 62.896 MHz): $\delta = 77.7$ (AlOC_2H_4); 71.1 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{-DME}$); 62.1 (AlOC_2H_4); 58.5 ($\text{CH}_3\text{-DME}$); 57.8 ($\text{AlOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$); 5.8 und 5.4 (SiMe_3); 2.0 (br., AlCH_3); 1.4 (AlCHSi_2). IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1251m, 1241m $\delta(\text{CH}_3)$; 1196vw, 1158w, 1124vw, 1092m, 1082sh $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{CH})$; 1016m $\delta(\text{CH})$; 910sh, 898m, 844s, 783w, 776w, 745w, 723w $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 680sh, 666m $\nu_{\text{as}}(\text{SiC})$; 615w, 593w $\nu_s(\text{SiC})$; 563w $\nu_{\text{as}}(\text{AlO}(\text{CH}_3))$; 492w $\nu(\text{AlC})$; 465vw $\nu_s(\text{AlO}(\text{CH}_3))$; 375vw $\delta(\text{SiC}_3)$. Raman-Spektrum (Einkristalle in Glaskapillare; cm^{-1}): 746w $\rho(\text{CH}_3)$; 684sh, 669s, 619vs $\nu(\text{SiC})$; 568m $\nu(\text{AlO}(\text{C}))$; 523w, 498m, 490m $\nu(\text{AlC})$, $\nu(\text{AlO})$; 383w, 347w $\delta(\text{SiC})$.

7.3. Synthese von (Dimethoxyethan)lithium-{(2-methoxy-1-ethanolat)(methyl)-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alanat} (**5**)

0.59 g (0.85 mmol) Dialan(**4**) **1** werden in 30 ml DME gelöst und mit 0.05 g (7.2 mmol) Lithiumpulver versetzt. Der Ansatz nimmt sofort eine tiefblaue Farbe an, die aber nach ungefähr 2 h bei Raumtemperatur unter Rühren langsam verblaßt. Nach dem Filtrieren wird vom grünlichen Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der hochviskose Rückstand aus wenig Toluol und n-Pentan umkristallisiert ($20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$). Ausbeute: 0.54 g (60%); farblose Kristalle. Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 115°C . Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 453, ber. 533.0 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250.133 MHz): $\delta = 3.87$ (2H, Triplet, $J(\text{H} \cdots \text{H}) = 4.9$ Hz, AlOCH_2); 3.10 (2H, Triplet, $J(\text{H} \cdots \text{H}) = 4.9$ Hz, $\text{AlOCH}_2\text{CH}_2$); 2.91 (6H, $\text{CH}_3\text{-DME}$); 2.75 (3H, $\text{AlOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$); 2.69 (4H, $\text{CH}_2\text{-DME}$); 0.48 und 0.43 (je 18H, SiMe_3); -0.57 (3H, Al-CH_3); -0.91 ppm (2H, AlCHSi_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 62.896 MHz): $\delta = 75.8$ (AlOC_2H_4); 70.3 ($\text{CH}_2\text{-DME}$); 61.7 (AlOC_2H_4); 59.6 ($\text{CH}_3\text{-DME}$); 58.3

($\text{AlOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$); 5.9 und 5.7 (SiMe_3); 2.5 ppm (br., AlCH_3 und AlCSi_2). IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1250sh, 1242s $\delta(\text{CH}_3)$; 1194w, 1174w, 1121m, 1079s, 1055w $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$; 1019s $\delta(\text{CH})$; 922m, 902m, 843vs, 790w, 775m, 745m, 725m $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 682m, 662m $\nu_{as}(\text{SiC})$; 643m, 610w $\nu_s(\text{SiC})$; 579w $\nu(\text{AlO}(\text{C}))$; 518w $\nu(\text{AlCSi}_2)$; 470w $\nu(\text{AlO}(\text{C}))$; 380 $\delta(\text{SiC}_3)$. Raman-Spektrum (Einkristalle in Kapillare; cm^{-1}): 3020w, 3000w, 2945s, 2897s, 2858m, 2847m, 2833sh $\nu(\text{CH})$; 1474m, 1449m, 1412m, 1273m, 1255w, 1238m $\delta(\text{CH}_3)$; 1175w, 1122w, 1081w $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$; 1021m $\delta(\text{CH})$; 923w, 892w, 875s, 846s, 824sh, 793w, 775w, 750w, 728w $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 685m, 665s $\nu_{as}(\text{SiC}_3)$; 645vw, 621vs $\nu_s(\text{SiC})$; 579m $\text{AlO}(\text{C})$; 521m, 493m $\nu(\text{AlCSi}_2)$; 474m $\nu(\text{AlO}(\text{C}))$; 380w, 343m $\delta(\text{CC})$, $\delta(\text{SiC}_3)$; 253s, 242s, 214s, 189s. **3** und **5** ließen sich im Massenspektrometer nicht unzerstört verdampfen.

7.4. Synthese des Kalium- $\{di(2\text{-methoxy-1-ethanolat})\text{-bis}[bis(trimethylsilyl)methyl]alanats\}$ (**6**)

0.49 g (6.4 mmol) Ethylenglykolmonomethylether werden mit 0.25 g (6.4 mmol) fein verteiltem Kalium in 10 ml siedendem DME zum Kaliumalkoholat umgesetzt. Nach 2 h wird die Suspension auf -50°C gekühlt und anschließend mit einer Lösung von 1.23 g (3.2 mmol) $\text{ClAl}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [**1**] in 10 ml DME versetzt. Während des Erwärmens auf Raumtemperatur fällt KCl aus und wird nach einstündigem Rühren abfiltriert. Vom Filtrat destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und entfernt das komplexierte Solvens durch thermische Behandlung im Vakuum: bei 60°C bildet sich zunächst **6** · DME, das spektroskopisch charakterisiert wurde, und nach ungefähr 5 h bei 100°C fällt **6** schließlich in etherfreier Form an. **6** · DME läßt sich durch Umkristallisieren aus Cyclopentan/DME und **6** aus reinem Cyclopentan ($20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$) reinigen. Ausbeute: 1.37 g (68%), farblose Kristalle von **6** · DME bzw. 1.03 g (60%), farblose Kristalle von **6**.

6 · DME: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 250.133 MHz): $\delta = 3.94$ (4H, Triplett, $J(\text{H} \cdots \text{H}) = 4.3$ Hz, $\text{AlOCH}_2\text{CH}_2$); 3.17 (4H, Triplett, $J(\text{H} \cdots \text{H}) = 4.3$ Hz, $\text{AlOCH}_2\text{CH}_2$); 3.08 (4H, $\text{CH}_2\text{-DME}$); 2.97 und 2.84 (je 6H, OCH_3); 0.39 (36H, SiMe_3); -1.05 ppm (2H, CHSi_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 ; 62.896 MHz): $\delta = 77.5$, 71.7 und 61.4 (OCH_2); 58.5 und 57.9 (OCH_3); 5.4 (SiMe_3); 2.3 ppm (AlCSi_2). IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1290w, 1270sh, 1242s $\delta(\text{CH}_3)$; 1195m, 1145s, 1112m, 1091m, 1070m $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$; 1020s $\delta(\text{CH})$; 970w; 935m, 905s, 844vs, 820sh, 785sh, 745m $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 675sh, 666m $\nu_{as}(\text{SiC})$; 638m, 622w, 608m $\nu_s(\text{SiC})$; 527w $\nu_{as}(\text{AlO}_2)$; 480w $\nu(\text{AlC}_2)$; 412m $\nu_s(\text{AlO}_2)$; 322w $\delta(\text{SiC}_3)$.

6 (solvensfrei): Zers.-P. (unter Argon; abgeschmolzene Kapillare): $146\text{--}150^\circ\text{C}$. Molmasse (kryoskopisch in

Benzol): gef. 510 , ber. 535.1 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 200.132 MHz): $\delta = 3.88$ (4H, Triplett, $J(\text{H} \cdots \text{H}) = 4.2$ Hz, AlOCH_2); 3.11 (4H, Triplett, $J(\text{H} \cdots \text{H}) = 4.2$ Hz, $\text{AlOCH}_2\text{CH}_2$); 2.76 (6H, OCH_3); 0.40 (36H, SiMe_3); -1.05 ppm (2H, CHSi_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 ; 50.323 MHz): $\delta = 77.4$ und 61.3 (OCH_2); 58.0 (OCH_3); 5.4 (SiMe_3); 2 ppm (breit, AlC). IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1295m, 1244s $\delta(\text{CH}_3)$; 1196m, 1146s, 1113m, 1092s, 1071m $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$; 1021s $\delta(\text{CH})$; 972w, 936m, 904s, 845vs, 775sh, 744s, 725s $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 665s $\nu_{as}(\text{SiC})$; 639m, 625m, 606m $\nu_s(\text{SiC})$; 531m $\nu_{as}(\text{AlO}_2)$; 483m, 468w $\nu(\text{AlC}_2)$; 414s $\nu_s(\text{AlO}_2)$; 324w $\delta(\text{SiC}_3)$.

7.5. Synthese des $[Hexakis(dimethoxyethan)lithium]\text{-}\{dimethyl\text{-bis}[bis(trimethylsilyl)methyl]alanats\}$ (**7**)

Zu einer Lösung von 1.71 g (4.8 mmol) Methylalan **4** in 20 ml n-Pentan tropft man bei -30°C 2.3 ml (4.8 mmol) einer 2.05 M Lösung von Methylolithium, verdünnt mit 10 ml Diethylether. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und gibt nach 30 min unter Rühren zu der sich bildenden Suspension 20 ml DME, so daß der Niederschlag vollständig in Lösung geht. Alle flüchtigen Bestandteile werden danach im Vakuum abdestilliert und der hochviskose Rückstand aus DME/n-Pentan mehrfach umkristallisiert ($20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$). Ausbeute: 2.4 g (54%); farblose Kristalle. Zers.-P. (unter Argon; abgeschmolzene Kapillare): 149°C . Wegen der geringen Löslichkeit in Benzol war die kryoskopische Bestimmung der Molmasse nicht möglich. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 250.133 MHz): $\delta = 3.09$ (12H, OCH_2); 2.97 (24H, OCH_3); 0.44 (36H, SiMe_3); -0.41 (6H, AlCH_3); -0.97 (2H, AlCHSi_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 ; 62.896 MHz): $\delta = 70.9$ (OCH_2); 58.8 (OCH_3); 5.5 (SiMe_3); 0.76 (br., AlC). IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1281m, 1248s $\delta(\text{CH}_3)$; 1210w, 1193m, 1164m, 1130s, 1085s $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$; 1020 $\delta(\text{CH})$; 870sh, 848vs, 800sh, 769s, 748s, 730sh $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 665s, br. $\nu_{as}(\text{SiC})$, $\nu_{as}(\text{AlC}_2(\text{Methyl}))$; 610m, 600m $\nu_s(\text{SiC})$, $\nu_s(\text{AlC}_2(\text{Methyl}))$; 572w, 545m, 480m $\nu(\text{AlC})$; 390w.

7.6. Darstellung des Kalium- $\{dimethyl\text{-bis}[bis(trimethylsilyl)methyl]alanats\}$ · 2Toluol (**8**)

Zu einer Suspension von 0.097 g (1.8 mmol) Methylkalium [**8**] in 20 ml n-Hexan tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.65 g (1.8 mmol) Methylalan **4** in 10 ml des gleichen Lösungsmittels. Die Suspension wird 72 h gerührt, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Toluol gelöst. Aus der Lösung kristallisiert **8** beim Abkühlen auf -30°C . Ausbeute: 0.73 g (68%); farblose Nadeln. Zers.-P. (unter Argon; abgeschmolzene Kapillare): 85°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 250.133 MHz): $\delta = 2.10$ (6H,

Toluol); 0.47 (36H, SiMe₃); -0.89 (2H, CHSi₂); -1.10 ppm (6H, AlCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆; 62.896 MHz): δ = 21.4 (Toluol); 5.7 (SiMe₃); 1.5 ppm (sehr breit, AlC). IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm⁻¹): 1967w, 1900w, 1884w, 1832w, 1601m, 1496s (Toluol); 1460vs, 1379s (Nujol); 1280sh, 1250sh, 1239s δ(CH₃(Si)); 1181w, 1160vw; 1124s δ_s(CH₃(Al)); 1084w (Toluol); 1017s δ(CH); 890sh, 846vs, 792s, 778s, 740s, 731s ρ(CH₃(Si)); 699s, 667s,br. (Toluol), ν_{as}(SiC), ν_{as}(AlC₂(Methyl)); 614m ν_s(SiC); 547s ν_s(AlC₂-(Methyl)); 485w, 471m ν(AlC₂(Si), Toluol); 369w (Toluol); 350w ρ(SiC₃). Raman-Spektrum (Kristall in Glaskapillare; cm⁻¹): 1235vw δ(CH₃); 1210m (Toluol) 1180w, 1157w, 1123m δ(CH₃); 1029m, 1004vs (Toluol) 884vw γ(CH); 844w ρ(CH₃(Si)); 786vs (Toluol); 742vw ρ(CH₃(Si)); 675s, 667s ν(SiC), ν(AlC₂); 617m (Toluol), ν_s(SiC₃); 547m ν_s(AlC₂(Methyl)); 521m (Toluol); 483s ν(AlC₂(Si)); 369vw; 343m δ_s(SiC₃); 245s, 226s, 190s δ(SiC), δ(AlC), (Toluol).

7.7. Darstellung des [Hexakis(1,2-dimethoxyethan)kalium]-{dimethyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alanats} (9)

0.63 g (1.1 mmol) **8** werden mit 1.5 ml DME und 10 ml n-Pentan behandelt. Nach dem Abdestillieren aller flüchtiger Bestandteile im Vakuum verbleibt ein hochviskoser Rückstand, der aus möglichst wenig DME und n-Pentan umkristallisiert wird (20°C/-30°C). Ausbeute 0.84 g (80%); farblose Kristalle. Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 65°C. ¹H-NMR (C₆D₆, 200.132 MHz): δ = 3.18 (24H, OCH₂); 3.05 (36H, OCH₃); 0.57 (36H, SiMe₃); -0.46 (6H, AlCH₃); -0.78 ppm (2H, AlCHSi₂). ¹³C-NMR (C₆D₆, 50.323 MHz): δ = 71.8 (OCH₂); 58.6 (OCH₃); 5.8 (SiMe₃); 2 ppm (sehr breit, AlC?). IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm⁻¹): 1255vs, 1238vs δ(CH₃); 1210m, 1194m, 1159m, 1126s, 1091vs ν(CC), ν(CO); 1019vs, 986m δ(CH); 847vs, 793s, 776s, 746s δ(CH₃(Si)); 675sh, 663s ν_{as}(SiC), ν(AlC); 610m ν_s(SiC); 547m, 483m ν(AlC); 365w δ(SiC₃).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. Wolfgang Schwarz danken wir für die Messung des Datensatzes von Verbindung **6** am Diffraktometer des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart.

Literatur

- 1 W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 113.
- 2 W. Uhl, A. Vester, W. Kaim und J. Poppe, *J. Organomet. Chem.*, 454 (1993) 9.

- 3 W. Uhl, E. Schnepf und J. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 613 (1992) 67.
- 4 W. Uhl, M. Koch und A. Vester, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 359; W. Uhl, M. Koch und E. Schnepf, unveröffentlicht.
- 5 W. Uhl, K.-W. Klinkhammer, M. Layh und W. Massa, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 279.
- 6 W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 579 (1989) 75.
- 7 C.J. Schaverien und J.B. van Mechelen, *Organometallics*, 10 (1991) 1704.
- 8 C.J. Schaverien, in Anlehnung an [7]; *Privatmitteilung*. E. Weiss und G. Sauermann, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 265.
- 9 T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- 10 SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, 1989.
- 11 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57197, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 12 W. Uhl und A. Vester, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 941.
- 13 R.G. Vranka und E.L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3121; J.C. Huffman und W.E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 911; J.J. Jerius, J.M. Hahn, A.F.M.M. Rahman, O. Mols, W.H. Ilesley und J.P. Oliver, *Organometallics*, 5 (1986) 1812; A.F.M.M. Rahman, K.F. Siddiqui und J.P. Oliver, *Organometallics*, 1 (1982) 881.
- 14 M.B. Power, S.G. Bott, J.L. Atwood und A.R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3446; M.J. Zaworotko, C.R. Kerr und J.L. Atwood, *Organometallics*, 4 (1985) 238; R.D. Rogers und J.L. Atwood, *Organometallics*, 3 (1984) 271; B. Beagley, K. Jones, P. Parkes und R.G. Pritchard, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18 (1988) 465.
- 15 Aus der Vielzahl bekannter Verbindungen wurde nur eine repräsentative Auswahl getroffen: G. Erker, M. Albrecht, S. Werner und C. Krüger, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1205; M.L. Sierra, R. Kumar, V.S.J. de Mel und J.P. Oliver, *Organometallics*, 11 (1992) 206; A.W. Ablett und A.R. Barron, *Organometallics*, 9 (1990) 2137; R. Mulhaupt, J. Calabrese und S.D. Ittel, *Organometallics*, 10 (1991) 3403; B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert und H.D. Williams, *Polyhedron*, 9 (1990) 239; R.H. Cayton, M.H. Chisholm, E.R. Davidson, V.F. DiStasi, P. Du und J.C. Huffman, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1020; R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 37; C. Sirio, O. Poncelet, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.C. Daran und J. Vaissermann, *Polyhedron*, 11 (1992) 177.
- 16 Wie in [15] haben wir nur einige Beispiele angeführt: M.D. Healy und A.R. Barron, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 939; M.D. Healy, D.A. Wierda und A.R. Barron, *Organometallics*, 7 (1988) 2543; M.D. Healy, J.W. Ziller und A.R. Barron, *Organometallics*, 10 (1991) 597; Zu den Bindungsverhältnissen: A.R. Barron, K.D. Dobbs und M.M. Francl, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 39.
- 17 M.A. Petrie, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8704.
- 18 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper and Row Publ., New York, 1983, S. 258; Einige Beispiele für kristallstrukturanalytisch untersuchte Verbindungen mit K-O-Bindung zu Polyethern (mit Ausnahme von Kronenethern): D.L. Hughes, C.L. Mortimer und M.R. Truter, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 83; K.O. Hodgson und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 3030; E.G. Kaminskaya, S.S. Gitis, A.I. Ivanova, N.V. Margolis, A.Ya. Kaminskii und N.V. Grigor'eva, *Zh. Strukt. Khim.*, 18 (1977) 386; *J. Struct. Chem.*, 18 (1977) 309; H.W. Roesky, J. Lucas, K. Keller, K.S.

- Dhathathreyan, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2659; D.L. Hughes und J.N. Wingfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1239; I.-H. Suh, G. Weber, M. Kaftory, W. Saenger, H. Sieger und F. Vögtle, *Z. Naturforsch., Teil B*, 35 (1980) 352.
- 19 C. Schade und P. von Rague Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1987) 169.
- 20 W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1349.
- 21 W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl und J. Wagner, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 182.
- 22 E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert und J.K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 1.
- 23 Vierfach durch Metallatome koordinierten Sauerstoff kennt man beispielsweise in Verbindungen mit ZnS-, Korund- und Flurit-Struktur oder in dem Be-Acetat $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ (F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1982). In Heterocubanen wie dem $(\text{MeZnOMe})_4$ weist der Sauerstoff neben einer Bindung zu einem Kohlenstoffatom noch Bindungen zu drei Metallatomen auf (C.B. Spencer, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 2046).
- 24 W. Uhl, A. Vester und W. Hiller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 589 (1990) 175.
- 25 W. Uhl, A. Vester und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993) 9.
- 26 M. Layh und W. Uhl, *Polyhedron*, 9 (1990) 277.
- 27 O. Strouf, B. Casensky und V. Kubanek, Natrium Dihydro-bis(2-methoxyethoxo)aluminat—A Versatile Organometallic Hydride, *J. Organomet. Chem. Libr.*, Vol. 15, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- 28 U. Schöllkopf, in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, Bd. XIII/1.