

# Darstellung und Molekülstruktur von Bis(3-dimethylaminopropylalan)

Ulf Dümichen<sup>a</sup>, Karl-Heinz Thiele<sup>a,\*</sup>, Thomas Gelbrich<sup>b</sup>, Joachim Sieler<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für anorganische Chemie, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Deutschland

<sup>b</sup> Universität Leipzig, Institut für anorganische Chemie, Linnéstraße 3, D-04103 Leipzig, Deutschland

Eingegangen den 12. September 1994; in revidierter Form den 27. Dezember 1994

## Abstract

$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$  reacts with  $\text{AlCl}_3$  with formation of  $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  **II** which can be transferred into Bis(3-dimethylaminopropylalan),  $[\text{H}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]_2$  **III** by means of  $\text{LiH}$ . **III** can be obtained also by intramolecular hydroalumination reaction of the complex  $\text{H}_3\text{Al} \leftarrow \text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  **IV**. MS-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra and the X-ray structure of **III** are reported and discussed.

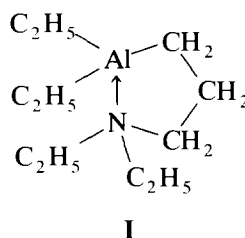
## Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$  mit  $\text{AlCl}_3$  entsteht  $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  **II**, das mittels  $\text{LiH}$  in Bis(3-dimethylaminopropylalan),  $[\text{H}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]_2$  **III** überführt werden kann. **III** wird ebenfalls gebildet als Produkt einer intramolekularen Hydroaluminierungsreaktion des Adduktes  $\text{H}_3\text{Al} \leftarrow \text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  **IV**. Die MS-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren sowie die Röntgenkristallstrukturanalyse von **III** werden mitgeteilt und diskutiert.

**Keywords:** Aluminium; Alanes; NMR spectroscopy; X-ray diffraction

## 1. Einleitung

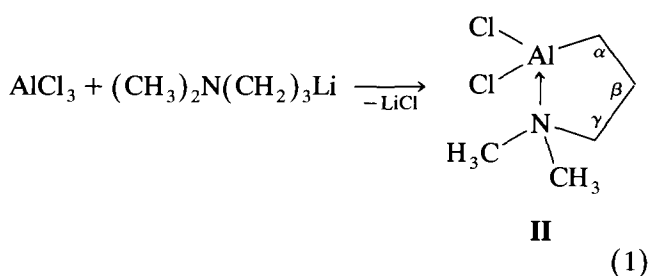
Aluminiumhydrid ist eine polymere Verbindung [1], die durch Donormoleküle zu monomeren flüchtigen Addukten abgebaut werden kann. Als Beispiel sei das Addukt mit Trimethylamin,  $\text{H}_3\text{Al} \leftarrow \text{NMe}_3$  [2] angeführt. Auf vergleichbare Weise vermögen Aluminiumtrialkyle tertiäre Amine zu addieren. So bildet Trimethylaluminium das Addukt  $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_3$  [3]. Es ist auch schon lange bekannt, daß in ringgünstiger Position in Aluminiumalkylen angeordnete Donoratome die freie Koordinationsstelle am Metallatom unter Ausbildung eines Chelatringes besetzen können, wie es im 3-*N,N*-Diethylaminopropyl-aluminiumdiethyl **I** [4] der Fall ist.



Die beschriebenen Verbindungen mit inter- bzw. intramolekularer  $\text{Al} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkung sind deutlich weniger reaktiv als einfache Aluminiumtrialkyle, insbesondere weniger empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Andererseits haben sie einen relativ hohen Dampfdruck, was sie u.a. für die Abscheidung von Aluminiumschichten, z.B. in MOCVD-Verfahren [5], geeignet erscheinen läßt. Unter diesem Aspekt interessierten wir uns für die Existenz des 3-*N,N*-Dimethylaminopropylalans (**III**) mit einem Chelatringssystem entsprechend **I**.

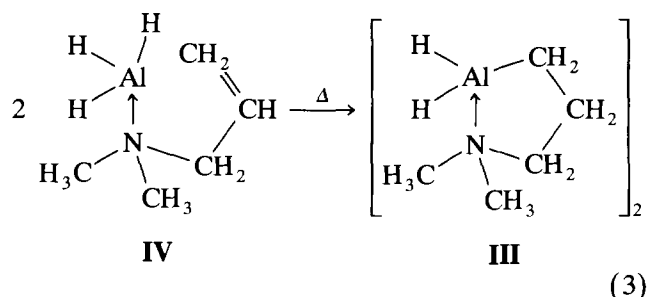
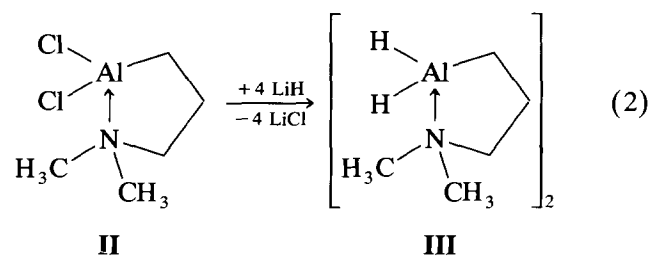
\* Corresponding author.

Als Ausgangsstoff für die Synthese von **III** erschien das bereits beschriebene Dichlor[3-(dimethylamino)propyl]alan **II** [6] als geeignet, das gemäß Gl. (1) als viskose Flüssigkeit erhalten werden kann. Wird **II** in Abweichung von den Literaturangaben nicht in Diethylether, sondern in einem aromatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel hergestellt, so fällt die Verbindung in Form farbloser Kristalle an ( $F_p = 74^\circ\text{C}$ ). Offensichtlich wirkt Diethylether als Konkurrenzligand der Chelatbildung entgegen, wodurch geringe Mengen etherhaltiger Species in das Zielprodukt gelangen. In der Gasphase ist **II** monomer aufgebaut. So findet man im Massenspektrum den  $M^+$ -Peak bei 183  $m/z$  mit dem charakteristischen Isotopenmuster für die enthaltenen  $\text{AlCl}_2$ -Einheiten. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zum Spektrum des  $N,N$ -Dimethylpropylamins einen deutlichen  $\gamma$ -Effekt [7]. Es erfolgt eine Verschiebung des  $\text{C}_\gamma$ -Signals um 0,65 ppm nach niederem Feld, was für die Ausbildung eines Chelatringes spricht.



Wird **II** in Diethylether mit Lithiumhydrid gemäß Gl. (2) umgesetzt, so entsteht **III** mit einer Ausbeute von 85%. Es handelt sich um eine farblose kristalline Substanz ( $F_p = 37^\circ\text{C}$ ), die sich unzerstört destillieren läßt. Die Verbindung wird bei Luftzutritt rasch oxidiert und zerfällt oberhalb einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  unter Abscheidung eines Aluminiumspiegels.

Eine Variante zur Darstellung von **III** ist eine intramolekulare Hydroaluminierungsreaktion des Adduktes aus Aluminiumhydrid und Allyldimethylamin,  $\text{H}_3\text{Al} \leftarrow \text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**IV**) gemäß Gl. (3). Es ist als farblose Flüssigkeit durch Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit Allyldimethylammoniumchlorid erhältlich [8].



Die erwartete Hydroaluminierungsreaktion erfolgt unterhalb einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  nur langsam, vollständig dagegen beim kurzzeitigen Erhitzen auf eine Temperatur von knapp  $130^\circ\text{C}$ . Die Umwandlung ist  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch gut zu verfolgen, was der Vergleich der Spektren des Bis(3-dimethylaminopropylalans (**III**) und des Adduktes **IV** deutlich zeigt. Beim Übergang von **IV** in **III** verschwinden die für die Allylgruppe typischen Signale bei 3,05, 4,95 und 5,82 ppm. Statt dessen erscheinen die Protonensignale der drei  $\text{CH}_2$ -Gruppen der gebildeten Dimethylamino-propyl-Gruppe. (Dieser Effekt wurde schon einmal vor längerer Zeit beobachtet im Zusammenhang mit der Verfolgung der beim Erhitzen von **IV** ablaufenden Vorgänge [8]. Damals wurde aber die Bildung polymerer Produkte bei der Hydroaluminierungsreaktion angenommen.) Im Spektrum von **IV** ist kein Signal für die am Al-Atom gebundenen H-Atome zu erkennen, was entsprechend den Verhältnissen im  $\text{H}_3\text{Al} \leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_3$  [9] auf die freie Drehbarkeit der  $\text{H}_3\text{Al}$ -Gruppierung um die Al-N-Bindung zurückzuführen ist. Die freie Drehbarkeit ist bei **III** als Chelatkomplex aufgehoben. Das auftretende Signal bei 2,25 ppm kann somit den am Al-Atom gebundenen H-Atomen zugeordnet werden. Weiterhin verschiebt sich das Signal der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe beim Übergang von **IV** nach **III** von 2,03 nach 1,84 ppm, was ebenfalls als ein Indiz für die intramolekulare Al-N-Wechselwirkung zu werten ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **III** ist wie bei **II** ein deutlicher  $\gamma$ -Effekt im Vergleich mit dem Spektrum des Dimethylpropylamins zu verzeichnen, erkennbar an einer Tieffeldverschiebung des Signals des  $\text{C}_\gamma$ -Atoms von 61,95 im  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  nach 63,58 ppm in **III**.

Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse von **III** ermittelte Molekülstruktur ist in Abb. 1 dargestellt. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1, die kristallographischen Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse in Tabelle 2 und die Atomkoordinaten und thermischen Parameter in Tabelle 3 zusammengestellt. Wie Abb. 1 zeigt, liegt **III** als dimerer Chelatkomplex vor. Die Länge der koordinativen Al-N-Bindungen ist mit 2,12 Å ähnlich derjenigen im  $\text{H}_3\text{Al} \leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_3$  (2,06 Å) [10]. Die Dimerisierung erfolgt über zwei unsymmetrische Hydridbrücken und ist vergleichbar derjenigen in Addukten des Aluminiumhy-

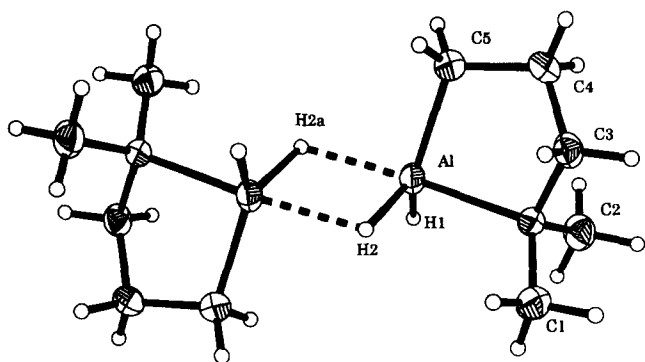


Abb. 1. Molekülstruktur des Bis(3-dimethylaminopropylalans) (III) (ORTEP-Darstellung, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

drids mit Benzyl dimethylamin und *N*-Methyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin [11]. An den Al-Atomen wird eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration erreicht mit N und H2a in axialer sowie H1, H2 und C5 in äquatorialer Position. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-Nr. 400 852, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

In aromatischen Kohlenwasserstoffen liegt III bei Zimmertemperatur offensichtlich als Monomer-Dimer-Gleichgewicht vor. Während bei Zimmertemperatur im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur ein Signal für die H–Al-Protonen bei 2,25 ppm auftritt, wird dieses Signal bei einer Temperatur von –50°C in zwei scharfe Signale gleicher Intensität bei 2,38 und 2,32 ppm aufgespalten.

Tabelle 1  
Bindungslängen und -winkel von Bis(3-dimethylaminopropylalan) III

Abstände (Å)		Winkel (°)	
Al–N	2,124(2)	N–Al–H1	96,5(6)
Al–C5	1,977(2)	N–Al–H2	92,4(5)
Al–H1	1,56(1)	H1–Al–H2	115,9(7)
Al–H2	1,60(1)	H2–Al–H2a	76,6(8)
Al–H2a	1,95(2)	C1–N–C2	108,5(1)
N–C1	1,473(2)	C1–N–C3	109,7(1)
N–C2	1,479(2)	C2–N–C3	109,7(1)
N–C3	1,493(2)	C1–N–Al	114,6(1)
C3–C4	1,514(2)	C2–N–Al	110,9(1)
C4–C5	1,535(2)	C3–N–Al	103,2(1)
		N–C3–C4	110,1(1)
		C3–C4–C5	109,6(1)
		C4–C5–Al	108,5(1)
		C5–Al–H1	127,7(6)
		C5–Al–H2	116,0(5)
		C5–Al–N	87,27(7)

Die für den Festkörper gefundene dimere Struktur und die durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur ausgewiesenen analogen Verhältnisse können auch durch <sup>27</sup>Al-NMR-Messungen belegt werden. Für III wurde ein Signal bei 125,5 ppm gefunden, was auf 5fach koordinierte Al-Atome schließen läßt. Auch beim Übergang in die Gasphase bleiben diese Koordinationsverhältnisse erhalten. So entspricht der höchste mit geringer Intensität im Massenspektrum auftretende Peak bei 230 *m/z* dem Molekülionenpeak der dimeren Verbindung. Der Basispeak bei 114 *m/z* wird dagegen von der monomeren Verbindung (M–H) hervorgerufen.

Entsprechend III wurde H<sub>2</sub>AlCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NET<sub>2</sub> V durch Umsetzung von Dichlor[3-(diethylamino)propyl]alan mit Lithiumhydrid sowie durch intramolekulare Hydroaluminierungsreaktion aus H<sub>3</sub>Al ← NET<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub> erhalten. V ist bei Zimmertemperatur ein farbloser Feststoff (Fp = 45°C), der ebenfalls unzersetzt destilliert werden kann.

Tabelle 2  
Kristalldaten, Meß- und Verfeinerungsparameter von III

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molmasse (g · mol <sup>-1</sup> )	230,30
Kristallgröße (mm)	0,5 × 1,0 × 1,5
Kristall; Farbe	Pinakoid-Flächen; farblos, trübe
Gitterkonstanten:	
<i>a</i> (Å)	7,124(4)
<i>b</i> (Å)	7,216(4)
<i>c</i> (Å)	7,971(3)
α (°)	66,12(3)
β (°)	80,00(2)
γ (°)	85,88(2)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	390,0(3)
Dichte (berechnet) (g/cm <sup>-3</sup> )	1,036
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten/Elementarzelle	1
Meßtemperatur (K)	180
Strahlung	λ = 0,71069 Å
Monochromator	Graphit
Datensammlung	θ-Scan
2-θ-Bereich (°)	3–60
Zahl der Reflexe:	
gemessen	2221
unabhängig	1789
beobachtet,	1178
Linearer Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	
	0,171
Extinktionskorrektur	SHELXL/ <i>k</i> = 0,018(2)
Zahl der Parameter	121
<i>R</i> 1 <sup>a</sup>	0,0363
<i>wR</i> 2 <sup>b</sup>	0,0565
Wichtungsschema	1/σ <sup>2</sup>
max. Restelektronendichte [e <sup>Å</sup> -3]	0,24/–0,21

<sup>a</sup> auf |*F*|-Werten basierend.

<sup>b</sup> auf |*F*<sup>2</sup>|-Werten basierend.

## 2. Experimenteller Teil

Alle durchgeführten Operationen wurden unter Argon als Schutzgas (Schlenk-Technik) durchgeführt. Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel nach den üblichen Methoden von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit und mit dem Schutzgas gesättigt. Verwendete Geräte: NMR-Spektrometer Varian Gemini 300 (300 MHz), NMR-Spektrometer Joel FX 200 der Fa. Bayer (200 MHz), IR-Spektrometer 16 FPC der Fa. Perkin-Elmer, MS-Spektrometer: AMD 402 der Fa. AMD Intectra.

Die CHN-Analysen wurden mit einem Gerät des Typs CHNS-932 der Firma LECO ausgeführt. Der Chloridgehalt wurde nach Aufschluß mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  durch argentometrische Titration, der Aluminiumgehalt mittels ICP an einem Spektrometer des Typs PU 7000 der Firma Unicam bestimmt.

Einkristalle von **III** wurden aus einer n-Pentanol-Lösung isoliert und an einem Diffraktometer der Firma Stoe (STADI4) vermessen. Die Präparation der Kristalle erfolgt unter Inertgasatmosphäre nach einem von Veith und Bärnighausen beschriebenen Verfahren [12]. Bei der Berechnung wurde die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe  $P1$  (Nr. 1) zugunsten der zentrosymmetrischen  $P1$  (Nr. 2) ausgeschlossen. Mit Direkten Methoden ließ sich die Lage aller Atome des Chelatringes ermitteln. Nachdem deren Positionen durch LSQ-Rechnungen isotrop und anisotrop verfeinert waren, erfolgte die Bestimmung der Positionen der H-Atome durch Differenz-

fourier-Synthese, die anschließend mit isotropen Temperaturfaktoren mitverfeinert wurden.

Verwendetes 3-Dimethylaminopropyl- und 3-Diethylaminopropyllithium wurden gemäß Literaturangaben [13] durch Umsetzung von Dimethylaminopropyl- bzw. Diethylaminopropylchlorid mit Lithiumgriß in Diethylether dargestellt.

### 2.1. Darstellung von Dichlor[3-(dimethylamino)propyl]alan **II**

13,2 g (100 mmol) Aluminiumchlorid werden in 100 ml Benzol suspendiert und unter ständigem Rühren mit 9,6 g (100 mmol) 3-Dimethylaminopropyllithium versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 min gerührt, filtriert und vom Filtrat das Benzol abdestilliert. Aus dem verbleibenden Rückstand konnte bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 5 Torr **II** in Form von farblosen Kristallen isoliert werden. Ausbeute: 15,2 g (82,7%);  $F_p = 74^\circ\text{C}$ .

Gef.: C, 32.08; H, 6.08; N, 8.12; Al, 15.34; Cl, 38.38.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{AlNCl}_2$  ber.: C, 32.63; H, 6.57; N, 7.61; Al, 14.66; Cl 38.53%. IR (Nujol): 2870 vs, 2726 sh, 2342 m, 1412 m, 1320 m, 1284 m, 1250 m, 1236 m, 1182 m, 1122 m, 1106 m, 1086 m, 1026 m, 1012 m, 954 m, 900 m, 860 w, 766 m, 682 m, 628 m, 554 m, 506 m, 480 m, 458 m, 412  $\text{cm}^{-1}$  m.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C): 0,22 (tr, 2H, Al- $\text{CH}_2$ -), 1,19 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ -), 1,68 (tr, 2H, N- $\text{CH}_2$ -), 1,70 ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ -N).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C): 20,01 (Al- $\text{CH}_2$ -), 45,01 (- $\text{CH}_2$ -), 45,01 (N- $\text{CH}_3$ ), 62,60 ppm (N- $\text{CH}_2$ -). MS (70 eV): 185 (11,2), 183 (16,4), 157 (5,6), 155 (8,8), 150 (6,2), 148 (19,3), 142 (12,8), 140 (15,2), 99 (2,3), 97 (3,6), 86 (7,4), 59 (5,6), 58  $m/z$  (100,0).

### 2.2. Darstellung von $\text{H}_3\text{Al} \leftarrow \text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ **IV**

10,2 g (268 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  werden mit 500 ml Diethylether bedeckt und unter ständigem Rühren bei einer Temperatur von 0°C mit 33,6 g (268 mmol) Allyldimethylammoniumchlorid versetzt, wobei ständig  $\text{H}_2$  entweicht. Anschließend wird noch eine halbe Stunde lang gerührt, das gebildete Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert, wobei **IV** als farblose Flüssigkeit übergeht ( $K_{p,5\text{Torr}}$ : 74°C). Ausbeute: 28,9 g (93,8%).

(Gef.: C, 52.21; H, 11.87; N, 12.46; Al, 23.46.  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{AlN}$ , ber.: C, 52.15; H, 12.16; N, 12.16; Al, 23.43%). IR (Nujol): 3078 m, 1778 vs, br, 1712 vs, sh, 1640 m, sh, 1402 w, 1354 w, 1308 w, 1290 w, 1242 w, 1178 w, 1162 w, 1096 m, 1028 m, sh, 1008 m, sh, 994 s, 928 s, 888 s, 832 s, 716 vs, 660 s, 508 m, 448  $\text{cm}^{-1}$  w.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C): 2,03 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ -N), 3,05 (d, 2H, N- $\text{CH}_2$ -), 1,90 (m, 2H, = $\text{CH}_2$ ), 5,82 ppm (m, 1H, -CH=).

Tabelle 3

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] von **III**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Al	0,05397(7)	0,35617(8)	0,66358(7)	24(1)
N	0,2678(2)	0,3400(2)	0,8245(2)	22(1)
C1	0,3320(3)	0,5379(3)	0,8058(3)	35(1)
C2	0,2030(3)	0,2162(3)	1,0237(2)	34(1)
C3	0,4288(2)	0,2355(3)	0,7509(2)	28(1)
C4	0,3541(3)	0,0618(3)	0,7209(3)	32(1)
C5	0,1931(3)	0,1380(3)	0,6037(3)	32(1)
H1	-0,120(2)	0,334(2)	0,819(2)	37(5)
H2	0,112(2)	0,583(2)	0,522(2)	28(4)
H11	0,360(2)	0,624(2)	0,677(2)	37(5)
H12	0,234(3)	0,595(3)	0,870(2)	53(6)
H13	0,448(3)	0,519(3)	0,865(3)	60(6)
H21	0,102(2)	0,287(2)	1,071(2)	33(4)
H22	0,309(2)	0,189(2)	1,094(2)	38(5)
H23	0,157(2)	0,084(3)	1,044(2)	38(5)
H31	0,521(2)	0,194(2)	0,834(2)	32(4)
H32	0,494(2)	0,3399(2)	0,633(2)	29(5)
H41	0,461(2)	0,0064(2)	0,666(2)	39(5)
H42	0,307(2)	-0,052(3)	0,850(2)	44(5)
H51	0,116(2)	0,028(3)	0,614(2)	40(5)
H52	0,245(2)	0,200(2)	0,476(2)	42(5)

<sup>a</sup> Für die Nichtwasserstoffatome ist  $U_{\text{eq}}$  definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

43,85 (N-CH<sub>3</sub>), 61,47 (N-CH<sub>2</sub>-), 121,51 (-CH=), 130,60 ppm (=CH<sub>2</sub>). MS (70 eV): 115 (0,3), 114 (1,0), 85 (63,1), 84 (25,3), 70 (14,3), 68 (3,3), 59 (3,9), 58 (100), 44 (7,3), 43 (5,4), 42 (23,8), 41 (13,3), 39 *m/z* (5,5).

### 2.3. Darstellung von Bis(3-dimethylaminopropylalan) III

12,5 g (68 mmol) von **II** werden mit 100 ml Diethylether bedeckt und bei einer Temperatur von 0°C unter ständigem Rühren langsam mit 1,1 g (136 mmol) Lithiumhydrid versetzt. Man rührt bei dieser Temperatur weitere 24 h, erwärmt das Reaktionsgemisch ca. 1 h auf eine Temperatur von 40°C, filtriert entstandenes Lithiumchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Bei anschließender Destillation des Rückstandes geht **III** als farblose, bei Zimmertemperatur erstarrende Flüssigkeit (Fp = 37°C; K<sub>p5 Torr</sub> = 74°C) über. Ausbeute: 6,7 g (85,7%).

15,0 g (130 mmol) von **IV** werden 30 min. auf eine Temperatur von 130°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird **III** abdestilliert. Ausbeute: 1,34 g (89,6%).

(Gef.: C, 51,79; H, 12,15; N, 12,53; Al, 23,53. C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>AlN ber.: C, 52,15; H, 12,16; N, 12,16; Al, 23,43%). IR (Nujol): 2794 s, 1822 s, br, 1574 s, 1404 m, 1364 m, 1320 m, 1276 m, 1238 m, 1174 m, 1104 m, 818 m, 758 m, 690 m, 632 m, 580 m, 536 m, 434 cm<sup>-1</sup> m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): 0,51 (tr, 2H, Al-CH<sub>2</sub>-), 1,56 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,92 (tr, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 1,84 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N), 2,25 ppm (s, 2H, H-Al). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, -50°C): 0,83 m (tr, 2H, Al-CH<sub>2</sub>-), 1,76 m (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2,05 (tr, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 1,98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N), 2,32 (s, 1H, H-Al), 2,38 ppm (s, 1H, H-Al). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): 22,54 (Al-CH<sub>2</sub>-), 41,78 (-CH<sub>2</sub>-), 45,63 (N-CH<sub>3</sub>), 63,58 ppm (N-CH<sub>2</sub>-). <sup>27</sup>Al-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): 125,5 ppm. MS (70 eV): 230 (0,1), 200 (12,5), 199 (79), 159 (7), 158 (72), 157 (14), 146 (16), 145 (49), 144 (18), 117 (16), 116 (7), 115 (33), 114 (100), 113 (65), 87 (13), 86 (31), 85 (18), 73 (8), 72 (75), 71 (23), 70 (13), 58 *m/z* (42).

### 2.4. Darstellung von 3-Diethylaminopropylalan (V)

15,0 g (112 mmol) Aluminiumchlorid werden in 100 ml Benzol suspendiert und unter ständigem Rühren mit 13,5 g (112 mmol) 3-Diethylaminopropyllithium versetzt. Man rührt noch ca. 90 min. und gibt ohne das

gebildete Dichlor[3-(diethylamino)propyl]alan zu isolieren 2,0 g (250 mmol) Lithiumhydrid hinzu. Die Reaktionsmischung wird etwa 4 Stunden gerührt. Danach wird das gebildete Lithiumchlorid abfiltriert und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Die dabei ausgeschiedene farblose kristalline Masse wird unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von maximal 80°C destilliert (K<sub>p5 Torr</sub> = 80°C). Ausbeute: 13,1 g (81,8%); Fp = 45°C.

(Gef.: C, 58,52; H, 12,44; N, 9,96; Al, 19,08. C<sub>2</sub>H<sub>18</sub>AlN ber.: C, 58,71; H, 12,67; N, 9,78; Al, 18,84%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): 0,36 (tr, 2H, Al-CH<sub>2</sub>-), 1,56 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 0,67 (tr, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2,07 (tr, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2,53 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 2,46 ppm (s, 2H, H-Al). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): 8,19 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21,68 (Al-CH<sub>2</sub>-), 44,40 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 43,51 (-CH<sub>2</sub>-), 45,63 (N-CH<sub>3</sub>), 56,76 ppm (N-CH<sub>2</sub>-).

### Dank

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- [1] (a) O. Stecher und E. Wiberg, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 75 (1942) 2002; (b) J.L. Atwood, K.W. Kirk, M.G. Gardiner, C. Jones, G.A. Koutsantonis, C.L. Raston und K.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 3482.
- [2] E. Wiberg, H. Graf und R. Uson, *Z. anorg. allg. Chem.*, 272 (1955) 317.
- [3] N. Davidson und H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 316.
- [4] G. Bähr und G.E. Müller, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 251.
- [5] D. Erdmann, L. Pohl und M. Lokai, EP 0 342 444 A2.
- [6] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, O. Just, A. Dietrich, L. Pohl, M. Hostalek und M. Lokai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1113.
- [7] H.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 245.
- [8] J.K. Ruff und M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2142.
- [9] R.A. Kovar und J.O. Callaway, *Inorg. Synth.*, 17 (1977) 37.
- [10] A. Almennigen, G. Gunderson, T. Haugen und A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 2649.
- [11] J.L. Atwood, F.R. Bennett, F.M. Elms, C. Jones, C.L. Raston und K.D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8181.
- [12] M. Veith und H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr.*, B 30 (1974) 1806.
- [13] M. Khan, R.C. Steevensz, D.G. Tuck, J.G. Noltes und P.W.R. Corfield, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3407.