

Cyclopentadienylderivate von Aluminium(I)

Helmut Sitzmann ^a, Michael F. Lappert ^b, Carsten Dohmeier ^c, Christoph Üffing ^c,
Hansgeorg Schnöckel ^{c,*}

^a *Fachbereich Chemie der Universität, Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern, Deutschland*

^b *School of Chemistry, Physics and Environmental Science, University of Sussex, Falmer, Brighton BN1 9QJ, UK*

^c *Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe, Deutschland*

Eingegangen am 2 Februar 1998

Zusammenfassung

²⁷Al-NMR-Untersuchungen zur Bildung neuer Cyclopentadienylaluminium(I)-Derivate ausgehend von AlX (X = Cl, Br, Cp* (= C₅Me₅)) und MR_n (n = 1: M = Alkalimetall; n = 2: M = Mg; R = Cyclopentadienylderivat (Cp^D) bzw. N(SiMe₃)₂): Bildung monomerer und tetramerer Al(I)-Spezies sowie röntgenstrukturanalytische Charakterisierung einer neuen Aluminium(I)-Verbindung mit Al₄-Tetraedergerüst.

Abstract

²⁷Al-NMR spectroscopy to investigate and characterize new cyclopentadienylaluminum(I) derivatives formed in the reaction of AlX (X = Cl, Br, Cp* (= C₅Me₅)) with MR_n (n = 1: M = alkaline metal; n = 2: M = Mg; R = cyclopentadienyl derivative (Cp^D), N(SiMe₃)₂): formation of new monomeric and tetrameric Al(I) species and X-ray structure analysis of a new aluminum(I) compound with an Al₄-tetrahedron. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Schlüsselwörter: ²⁷Al-NMR spectroscopy; X-ray structure; Al(I) compounds; Cp derivatives of aluminum; Quantum chemical calculations

1. Einleitung

Seit seiner erstmaligen Synthese 1991 [1] hat sich (Cp*Al)₄ (**1**) neben den metastabilen Aluminium(I)-halogenid-Lösungen [2] als vielseitiges Reagens zur Darstellung neuer aluminiumorganischer Verbindungen erwiesen [3]. Der Vorteil bei der Verwendung von (**1**) besteht darin, daß wegen seiner geringeren Neigung zur Disproportionierung unter Abscheidung von metallischem Aluminium eine höhere Reaktionstemperatur als

bei den Halogeniden gewählt und damit i.a. eine größere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden kann.

2. Ergebnisse und Diskussion

Hier berichten wir von der Darstellung neuer Organoaluminium(I)-Verbindungen, für deren Darstellung auf der Basis der Aluminiumsubhalogenide neben der Metathesereaktion (**1**)



* Corresponding author. Tel.: +49 721 6082981; fax: +49 721 6084854; e-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

Tabelle 1
Chemische Verschiebung δ (^{27}Al) von $\text{Cp}^{\text{D}}\text{Al}$ -Verbindungen^a

Verbindung	δ (Monomer) [$\omega_{1/2}$] 'Halbsandwich komplex'	δ (Tetramer) [$\omega_{1/2}$]	Darstellungs verfahren
Cp^*Al (1)	–150.0 [180](60°C)	–80.8 [140]	Gl. 1
$(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{AlCp}$ (2) ^b	—	–77.4 [300] (Cp^*Al) –108.0 [300] (CpAl)	Gl. 3
CpAl (3) ^c	—	–111 [1250] (–80°C)	Gl. 1
$\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{Al}$ (4)	–155.0 [1500]	—	Gl. 2
$(\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)\text{Al}$ (5)	–165.0 [450]	—	Gl. 2
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})\text{Al}$ (6) ^d	—	–107.1 [1250](–80°C)	Gl. 1
$(\text{C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Al}$ (7)	–159 [380]	—	Gl. 1 + Gl. 2
$(\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)\text{Al}$ (8) ^e	–168 [950]	–106 [520]	Gl. 1
$[(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (9) ^b	—	–62.4 [300] (Cp^*Al)	Gl. 3

^a δ [ppm], $\omega_{1/2}$ [Hz], sofern nicht anders angegeben gelten die Werte für Raumtemperatur.

^b In Lösung ist keine Dissoziation in Monomere zu beobachten.

^c Zersetzungstemperatur in Lösung: ca. –60°C; ^d Zersetzungstemperatur in Lösung: ca. –30°C.

^e Temperaturabhängiges Gleichgewicht (Gl. 4) zwischen monomeren und tetrameren Spezies. Monomere von (8) sind schon bei $T < -50^\circ\text{C}$ zu beobachten

(vgl.

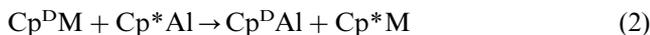
(1)

[1,3])



Cp^{D} : Pentamethylcyclopentadienyl bzw. 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl.

der Ligandenaustausch zwischen Cp^*Al und MR_n ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ($n = 1$), Mg ($n = 2$); $\text{R} = \text{Cp}^{\text{D}}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) verwendet wurde. So konnten gemäß den Reaktionsgleichungen (2) und (3) weitere Cyclopentadienyl-derivate von Aluminium(I) ($\text{Cp}^{\text{D}}\text{Al}$) dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden:



Die Gitterenergie von schwerlöslichem Cp^*M und sein damit verbundener Entzug aus dem Lösungsgleichgewicht stellt die Triebkraft der Reaktion (2) dar. Reaktion (3) wird durch die erhöhte Clusterstabilität der neuen Al_4 -Verbindung begünstigt. So sind neben (1) die Verbindungen $[(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{AlCp}]$ (2), $(\text{CpAl})_4$ (3), $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{Al}$ (4), $(\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)\text{Al}$ (5), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})\text{Al}$ (6), $(\text{C}_5\text{iPr}_4\text{H})\text{Al}$ (7), $(\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)\text{Al}$ (8) und $[(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (9) dargestellt worden. Die Verbindungen (2)–(8) konnten allerdings bisher noch nicht kristallisiert, jedoch ^{27}Al -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Diese spektroskopische Methode läßt zumindest eine Aussage über den Oligomerisierungsgrad der in Lösung vorliegenden Spezies zu, da sich durch die quantenchemischen Untersuchungen von Gauss und Ahlrichs ^{27}Al -NMR-Verschiebungen der hier beschriebenen Spezies zuverlässig berechnen und somit diese Verschiebungen eindeutig monomeren oder tetrameren Al(I) -Verbindungen zuordnen lassen. Dabei ist die extrem hohe Abschirmung der Aluminiumkerne in den Cyclopentadienylkomplexen überwiegend auf starke π -Bindungsanteile zwischen Metall und C_5 -Ring zurückzuführen. Letztere bewirken eine Zunahme der LUMO-Energie und führen somit zu einer größeren

energetischen Separierung zwischen dem HOMO und dem LUMO.

Da die elektronische Anregungsenergie in einem inversen Zusammenhang zu dem paramagnetischen Beitrag zur chemischen Verschiebung steht, führt ein wachsender HOMO–LUMO-Abstand daher zu höheren Resonanzfeldstärken [4,5]. Auf der anderen Seite bewirkt die Bildung von Al–Al-Bindungen bei der Tetramerisierung eine Schwächung der π -Wechselwirkung zwischen Ring und Metallzentrum und folglich wird eine Entschirmung der Al-Kerne im Vergleich zu den monomeren $\text{Cp}^{\text{D}}\text{Al}$ -Molekülen beobachtet. Für die einzelnen Verbindungen können somit aufgrund der beobachteten Verschiebungen die in Tabelle 1 angegebenen Assoziationsgrade zugeordnet werden.

Als unsymmetrisch substituierte Al_4 -Cluster sind besonders die Verbindungen (2) und (9) von Interesse. Die Intensitäten der beiden ^{27}Al -NMR-Resonanzsignale von $(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{AlCp}$ (2) stehen im Verhältnis 3:1. Dabei deuten die veränderten Verschiebungen von (2), die im Vergleich zu denjenigen von (1) bzw. (3) zu tieferem Feld verschoben sind, auf eine erhöhte Clusterstabilität hin: Eine stärkere Bindung zwischen den Al-Zentren wird entsprechend den quantenchemischen Ergebnissen auf Kosten einer Schwächung der π -Bindung zwischen Al und C_5 -Ring gebildet. Leider gelang es bisher nicht, von (2) Kristalle zu erhalten, um eine direkte Bestätigung der spektroskopischen und quantenchemischen Resultate zu erhalten.

Im Gegensatz zu (2) konnte die Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (9) als zweiter unsymmetrisch substituiertes Al_4 -Cluster auch in kristalliner Form erhalten werden.

Setzt man (1) mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (10) im Verhältnis 1:4 um, so ist NMR-spektroskopisch die Bildung einer

neuen Aluminiumverbindung festzustellen (eine einzelne Resonanz bei $\delta(^{27}\text{Al}) = -62.4$ ppm ($\omega_{1/2}$ ca. 300 Hz)). Diese Beobachtungen und das Auftreten eines Niederschlages stimmen mit der erwarteten Bildung von LiCp^* überein. Eine Aluminiumabscheidung bleibt hingegen aus. Wird die Probe auf 80°C erhitzt, so erscheinen die ^1H -Resonanzen verbreitert (Resonanzen bei 0.42 ppm und 0.40 ppm (**10**) lassen sich nicht mehr unterscheiden), die ^{27}Al -Resonanz wird dagegen schmaler ($\omega_{1/2}$ ca. 160 Hz). Diese Beobachtung deutet auf Austauschprozesse und eine erhöhte Beweglichkeit der Spezies in Lösung hin.

Die Signalintensitäten im ^1H -Spektrum stimmen mit dem Vorliegen von Cp^* - und $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheiten im Verhältnis 3:1 überein. Die chemische Verschiebung der ^{27}Al -Resonanz deutet auf eine tetramere Spezies mit tetraederförmiger Anordnung der Aluminium-Einheiten hin. Das Ausbleiben der Tetraederspaltung in Monomere bei höheren Temperaturen (bis 80°C) zeigt eine höhere Clusterstabilität gegenüber (**1**) an. Folgerichtig ist das beobachtete ^{27}Al -Signal zu tieferem Feld verschoben (um ca. 18 ppm gegenüber dem von (**1**)), wobei die Halbwertsbreite von $\omega_{1/2}$ ca. 300 Hz derjenigen von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_3(\text{AlCp})]$ entspricht. Im vorliegenden Fall ist jedoch wegen der zu erwartenden großen Halbwertsbreite keine Resonanz der Al-Atome der $\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit zu detektieren. Nach unseren SCF-Rechnungen an der Modellverbindung $\text{Al}_4(\text{NH}_2)_4$ ist für die ^{27}Al -NMR-Resonanz eine Tieffeldverschiebung zu erwarten, da die HOMO–LUMO-Differenz mit 8.5 eV zwischen derjenigen von Al_4H_4 (8.2 eV) und Al_4Cp_4 (8.9 eV) liegt. In Übereinstimmung mit dem früher beschriebenen Zusammenhang zwischen HOMO–LUMO-Abstand und Al–Al-Bindungsabstand in Al_4 -Tetraedern wird folgerichtig für $\text{Al}_4(\text{NH}_2)_4$ ein Al–Al-Abstand von 264.6 pm berechnet, der zwischen dem für Al_4H_4 (261.7 pm) und Al_4Cp_4 (278.2 pm) liegt. Die Schwächung der Al–Al-Bindung in der Reihenfolge Al_4H_4 , $\text{Al}_4(\text{NH}_2)_4$, Al_4Cp_4 ist demnach auf eine Zunahme der Al–R- π -Rückbindung zurückzuführen.

Das IR-Spektrum von (**9**) ähnelt sehr dem von (**1**), mit dem Unterschied, daß zusätzlich bei 1258 und 1245 cm^{-1} [$\delta_s(\text{CH}_3)$], sowie bei 937 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi})$], 873 cm^{-1} und 837 cm^{-1} [$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$] Banden auftreten. Massenspektrometrisch ist kein Molekülpeak zu beobachten, jedoch treten Fragmente auf, die sich $[(\text{Cp}^*\text{Al})_2]^+$ (324; 41%), $[(\text{Cp}^*\text{Al})(\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2)]^+$ (349; 8%) und $[(\text{Cp}^*\text{Al})_2(\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2)]^+$ (511; 4%) zuordnen lassen.

Wird eine wie oben beschrieben behandelte Probelösung durch Filtration vom Niederschlag an LiCp^* und durch Einengen vom Lösungsmittel befreit und wird anschließend der Rückstand mit Pentan aufgenommen, so entsteht eine gelbe Lösung [6] und ein weißer Niederschlag bleibt zurück. Nach weiterer Aufarbeitung in

Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) resultiert ein blaßgelbes Filtrat, welches im Vakuum aufkonzentriert und auf -20°C abgekühlt wird. Nach einigen Tagen entstehen gelbe, quaderförmige Kristalle von (**9**), die von den oktaedrisch geformten Kristallen von (**1**) zu unterscheiden sind und eine minimal intensivere Färbung aufweisen.

Eine an einem geeigneten Einkristall vorgenommene Röntgenstrukturanalyse zeigt das Vorliegen eines Al_4 -Tetraeders, das den Erwartungen entsprechend drei η^5 - Cp^* - und einen $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden aufweist (Abb. 1). Diese Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P(-1). Auffallend ist die Abstandsverringung zwischen den Cp^* -substituierten und dem amidsubstituierten Al-Atomen.

Ein Vergleich der Bindungslängen im Al_4 -Tetraeder zeigt recht einheitliche Abstände zwischen Cp^* -substituierten Al-Atomen (275.85 pm), die mit denen in (**1**) (276.9 pm) nahezu übereinstimmen [7]. Signifikant verkürzt (ca. 9 pm) sind die Al–Al-Abstände zum bis(trimethylsilyl)amid-substituierten Al-Atom. Diese stärkere Al–Al-Bindung zur $(\text{AlCp}^*)_3$ -Einheit läßt sich auf die gegenüber Cp^* verminderte Donorfähigkeit des Amid-Liganden zurückführen. Dieser Befund deckt sich also mit, o.g. Ergebnissen aus den ab initio Berechnungen.

Ein weiteres bemerkenswertes Strukturelement in (**9**) ist die Al–N-Bindung. Sie stellt, zusammen mit derjenigen in der Al_{77} -Clusterverbindung [8], die einzige bislang röntgenographisch untersuchte Aluminium(I)-

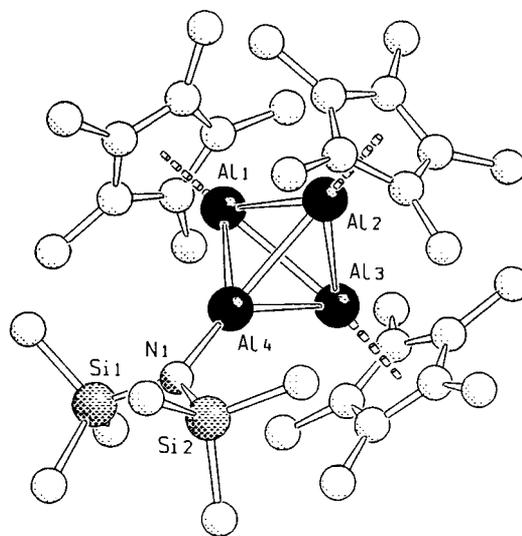


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**9**) (H-Atome der Übersichtlichkeit wegen weggelassen). Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel ($^\circ$); Mittelwert/max. Wert/min. Wert (Standardabweichungen in Klammern): $\text{Al}_{\text{Cp}^*}\text{--Al}_{\text{Cp}^*}$ 275.85/276.25(11)/275.40(10); $\text{Al}_{\text{Cp}^*}\text{--Al}_{\text{N}}$ 266.44/268.60(11)/263.24(11); $\text{Al}_{\text{Cp}^*}\text{--C}_{\text{Cp}^*}$ 231.6; 235.5(3); 229.2(3); $\text{Al}_{\text{N}}\text{--N}$ 184.7(2); $\text{C}_{\text{Cp}^*}\text{--C}_{\text{Cp}^*}$ 141.6/142.2(5)/140.8(5); $\text{C}_{\text{Cp}^*}\text{--C}_{\text{Me}}$ 150.3/150.9(4)/149.6(4); N--Si 173.1/173.7(2)/172.4(2); Si--C 186.4/187.5(4)/185.2(4) $\text{Al--Al}_{\text{Cp}^*}\text{--Al}$ 59.22/60.14(3)/57.80(3); $\text{Al--Al}_{\text{N}}\text{--Al}$ 62.35/62.73(3)/61.82(3).

Verbindung mit kovalenter Al–N-Bindung dar. In **(9)** und im $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{2-}$ -Anion sind die Al–N-Abstände mit 184.7 pm bzw. 183.1 pm nahezu identisch [9].

Neben **(1)**, $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{iBu}_{12}]$ [10] und $[\text{AlSi}t\text{Bu}_3]_4$ [11] gehört **(9)** zu den bislang einzigen mit Beugungsmethoden charakterisierten polyedrischen Aluminiumverbindungen.

Analog zu den bereits kurz beschriebenen Befunden am $[(\text{Cp}^*\text{Al})_3(\text{AlCp})]$ konnte mit den hier vorgelegten Ergebnissen ein weiteres Mal gezeigt werden, jedoch erstmals durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt, daß am Al_4R_4 -Tetraeder einzelne AlR-Einheiten austauschbar sind und damit formal eine Ligandensubstitution resultiert.

3. Experimentelles

3.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter Wasser- und Luftausschluß durchgeführt (Schlenk-Technik bzw. Argon-Box (MBraun)). Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch stoffspezifisch getrocknet, destilliert und entgast. Massenspektren (EI) wurden an einem Finnigan MS 8230 aufgenommen, NMR-Spektren an einem Bruker ACP 200, Jeol GSX 270 und an einem Bruker AMX 300 (^{27}Al) oder einem Jeol EX 400 und einem Bruker AC 250 (^1H , ^{13}C). Referenzsubstanzen: (i) $\delta([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = 0$ (extern); (ii) unvollständig deuterierte Lösungsmittel ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, $\delta = 7.16$ ppm; $\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$, $\delta = 2.09$ ppm); (iii) die Resonanzen des Solvens (^{13}C : C_6D_6 , $\delta = 128.8$ ppm; C_7D_8 , $\delta = 137.7$ ppm). IR-Spektren (KBr-Preßling) wurden an einem IFS 113v FT-IR Spektrometer (Bruker), Raman-Spektren an einem DILOR XY 800 (Festkörper unter Vakuum in Glaskapillaren eingeschmolzen; $\lambda(\text{Anregung}) = 514.532$ nm) erhalten.

3.2. Darstellung der Verbindungen

Zur Darstellung der Verbindungen **(2)**–**(8)** wurden jeweils Ansätze im NMR-Rohr gemacht. Dabei wurde die entsprechende Alkalimetalicyclopentadienyl-Verbindung vorgelegt und, im Falle der Reaktion mit AlX-Toluol/ Et_2O -Lösung ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), bei -78°C mit selbiger versetzt. Bei den Umsetzungen der Alkalimetalicyclopentadienide mit **1** wurde so vorgegangen, daß die beiden Ausgangssubstanzen zuerst miteinander gemischt und anschließend bei Raumtemperatur mit deuteriertem Lösungsmittel versetzt wurden.

(2): MgCp_2 und Cp^*Al werden im äquimolaren Verhältnis gemischt und mit Toluol versetzt. Nach 2–3 Tagen beobachtet man eine Farbvertiefung, nach 90

Tagen ist sie farblos; Al-Abscheidung. Eine solche Lösung wird nach 4 Tagen vom Lösungsmittel befreit, mit Et_2O überschichtet und bei 50°C getempert. **(2)** scheidet sich oberhalb der Lösungsmitteloberfläche ab. CpAl-reichere Tetramere lassen sich auch bei großem Überschuß an MgCp_2 nicht nachweisen. NMR (C_6D_6 , δ [ppm], 25°C): ^1H : 1.87 (s, 45H, Cp*), 6.05 (s, 5H). ^{13}C : 113.7 (br, Cp*), 10.9 (Cp*).

(3): Eine AlCl-Toluol/ Et_2O -Lösung wird bei -78°C mit einer Lösung von MgCp_2 in Toluol im Überschuß versetzt.

(4): Etwa gleich molare Lösungen von Cp^*Al und $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{Li}$ in Toluol werden bei 25°C gemischt. Nachdem 12 Tage auf 50°C erwärmt wurde, wird filtriert, das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das ölige Produkt mit Pentan aufgenommen. Nadelförmige, wachsartige Kristalle, die beim Aufkonzentrieren dieser Lösung entstehen, bilden ein Gemisch von **(4)** und $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{H}$. NMR (C_7D_8 , δ [ppm], 25°C): ^1H : 7.04 (m, 25H, C_6H_5), 3.70 (s, 10H, CH_2); ^{13}C : 141.2, 129.2, 128.6, 126.2 (C_6H_5), 119.9 (C_{Cp}), 31.7 (CH_2).

(5): Etwa gleich molare Lösungen von Cp^*Al und $\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\text{Li}$ in Toluol werden bei 25°C zusammengegeben. Nach 60 Tagen wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das schwach gelbe Öl enthält neben **(5)** noch ca. 10% $\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\text{Li}$. NMR (C_6D_6 , δ [ppm], 25°C): ^1H : 6.60 (s, 2H, Cp), 0.30 (s, 18H, CH_3), 0.22 (s, 9H, CH_3); ^{13}C : 1.56 (CH_3), 0 18 (CH_3).

(6): Eine Suspension von $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuLi}$ in Et_2O wird bei -78°C mit einer AlCl-Toluol/ Et_2O Lösung versetzt.

(7): Zu einer Suspension von $\text{C}_5\text{iPr}_4\text{HNa}$ in Toluol wird bei -78°C eine etwa äquimolare Menge einer AlBr-Toluol/ Et_2O -Lösung gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Ebenso läßt sich **(7)** bei Raumtemperatur nachweisen, wenn $\text{C}_5\text{iPr}_4\text{HNa}$ mit **(1)** versetzt und vorher auf 60°C erwärmt wird.

(8): $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{K}$ wird bei -78°C mit AlBr-Toluol/ Et_2O -Lösung versetzt. Beim Auftauen der Probe sind schon unterhalb -50°C zwei Resonanzsignale zu beobachten; das Verhältnis der Intensitäten dieser zwei Signale kehrt sich beim Erwärmen um.

(9): Cp^*Al und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden im Verhältnis 1:1 gemischt und mit Toluol aufgenommen. Nach Tempern bei 60°C wird die Bildung eines schwerlöslichen, voluminösen Rückstandes beobachtet. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach kurzem Erhitzen, Zugabe von TMEDA, nochmaligem Erhitzen zum Sieden und Abfiltrieren des Niederschlages verbleibt ein blaßgelbes Filtrat, welches nach Einengen auf -20°C gekühlt wird. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle von **(9)**.

FT-IR (KBr) [cm^{-1} (rel. Int.)]: 2944 (3); 2909 (4); 2858 (3); 2724 (1); 1490 (1); 1428 (2); 1376 (3); 1258 (3); 1245 (5); 937 (6); 873 (10); 837 (6); 801 (4); 759 (2); 728 (22); 675 (2); 642 (2); 590 (1); 434 (2); 377 (7). Raman (Festkörper) [cm^{-1} (rel. Int.)]: 2908 (9); 1430 (8); 1383 (4); 645 (1); 593 (3); 556 (1); 380 (4); 326 (1); 236 (2); 173 (2); 122 (10). NMR (C_6D_6 , 25°C): ^1H : 1.93 ppm (s, 45H); 0.42 (s, 18H); ^{13}C : 11.98 ppm (Me_{Cp^*}). MS (EI, 70 eV, 150°C) [m/z (rel. Int.)]: 602.2 (2.9); 511.4 (4.2); 368.3 (3.3); 349.2 (8.1); 324.2 (40.9); 189.1 (13.1); 162.1 (63.7); 146.0 (97.2); 136.1 (57.6); 121.1 (100); 119 (84.8); 105 (80.7). Zersetzung: Ab etwa 180°C färbt sich die Substanz in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glaskapillare ohne zu schmelzen dunkel.

3.3. Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_3(\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (2)

Die Kristalle wurden aus dem Schlenk-Gefäß unter einem Argongasstrom in eine Petrischale mit inertem Öl gebracht. Ein geeigneter Kristall wurde an einem Glasfaden fixiert und im kalten Stickstoffstrom ($T = 200(2)$ K) auf einem STOE STADI IV-Diffraktometer (Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å; Graphitmonochromator) plaziert und zentriert. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst. Vollmatrix-Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F^2|$, H-Atome nach dem Reitermodell mit fixiertem isotropen U ; Gewichtungsschema: $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0603P)^2 + 1.7034P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ (Tabelle 2). Verwendete Programme: SHELXS (Sheldrick, 1990) und SHELXL (Sheldrick, 1993) [12].

Weitere Einzelheiten zu der Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408264 angefordert werden.

3.4. Quantenchemische Rechnungen

Die SCF-Rechnungen für Al_4Cp_4 (D_{2d} -Symmetrie), Al_4H_4 (T_d -Symmetrie) und $\text{Al}_4(\text{NH}_2)_4$ (S_4 -Symmetrie) wurden mit Hilfe des TURBOMOLE-Programmpakets [13] mit SV(P)-Basissätzen durchgeführt.

Anerkennung

Herrn Dr Ralf Köppe danken wir für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Tabelle 2

Angaben zum Röntgenbeugungsexperiment für $(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ (9)

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{63}\text{Al}_4\text{NSi}_2$
Molmasse (g mol^{-1})	673.98
Kristallabmessungen (mm)	$1.0 \times 0.5 \times 0.5$
Kristallklasse	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a (pm)	1135.80(12)
b (pm)	1173.12(7)
c (pm)	1745.1(2)
α ($^\circ$)	82.779(6)
β ($^\circ$)	88.604(7)
γ ($^\circ$)	65.391(7)
V (nm^3)	2.0963(3)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	1.068
μ (mm^{-1})	0.183
$F(000)$	732
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 13$; $-6 \leq l \leq 20$
2θ -Bereich ($^\circ$)	$3.84 \leq 2\theta \leq 50.26$
gemessene Reflexe	6885
unabhängige Reflexe	6852 ($R_{\text{int}} = 0.0546$)
beobachtete Reflexe ($F > 4\sigma(F)$)	5928
Scanmodus und-breite ($^\circ$)	ω -scan; 1.1
Scangeschwindigkeit	variabel (0.5–2.0 s/step)
Absorptionskorrektur	empirisch
max. and min. Transmission	0.5258/0.5591
Daten/Restraints/Parameter	6849/0/409
Daten:Parameter-Verhältnis	16.7:1 (14.5:1 [$F > 4\sigma(F)$])
GOF	1.123
R_1/wR_2 ($F > 4\sigma(F)$)	0.0518/0.1283
R_1/wR_2 (alleDaten)	0.0631/0.1382
max./min. Restelektronendichte ($\text{e}\text{Å}^{-3}$)	0.687/–0.258

Bibliographie

- [1] (a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 103 (1991) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 564. (b) alternativer Syntheseweg: S. Schulz, H.W. Roesky, H.J. Koch, G.M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* 105 (1993) 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1729.
- [2] (a) M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2895. (b) M. Mocker, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1994. (c) A. Ecker, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1994.
- [3] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 108 (1996) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 129.
- [4] Wie quantenchemische Berechnungen der elektronischen Strukturen von Cp^*Al [5] und CpAl (Ahlrichs et al., *Chem. Phys. Lett.* 183 (1991) 227–233) zeigen, ist die π -Bindungsstärke in beiden Molekülen fast gleich groß. Der Grund für den zusätzlichen Hochfeldshift beim CpAl ist in dessen stärker ionischen Bindung zu suchen. Die dadurch bedingte höhere positive Ladung am Aluminium führt zu einer Absenkung der Energie des HOMOs (lone-pair am Aluminium) im CpAl (vgl. HOMO–LUMO: CpAl (= 10.79 eV), Cp^*Al (= 10.51 eV)) (U. Schneider, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1994).

- [5] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2402.
- [6] (**1**) ist dagegen schwerlöslich in *n*-Pentan.
- [7] Man beachte die unterschiedlichen Meßtemperaturen und die größeren Standardabweichungen bei (**1**).
- [8] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* 387 (1997) 379.
- [9] Der von Haaland genannte Wert für 'normale' Al–N-Bindungen (hier ist Al(III) gemeint) beträgt 182 pm: A. Haaland, in: G.H. Robinson (Ed.), *Coordination Chemistry of Aluminum*, VCH, New York, 1993.
- [10] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* 103 (1991) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 179.
- [11] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics* 17 (1998) 1894.
- [12] (a) G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) 467. (b) G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993.
- [13] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165.