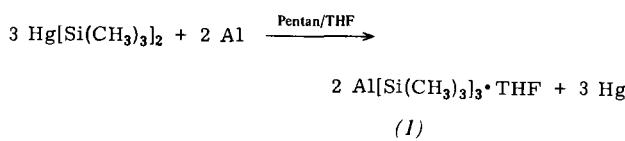


Synthese und Eigenschaften von Tris(trimethylsilyl)aluminium^[**]

Von *Lutz Rösch* [*]

Versuche zur Synthese von Tris(trimethylsilyl)aluminium führten bisher nur zur Isolierung von Spaltprodukten (Polysilane und Methylaluminium-Verbindungen), aus deren Auftreten die intermediäre Bildung von Silylaluminium-Verbindungen postuliert wurde^[1].

Es ist uns jetzt gelungen, Tris(trimethylsilyl)aluminium (1) mit ca. 90 % Ausbeute darzustellen.



Das kristalline Produkt entzündet sich an der Luft. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben den Signalen des koordinierten Tetrahydrofuran (THF) nur noch ein scharfes Signal in der Nähe des Signals von Tetramethylsilan. Bei der Zersetzung mit Wasser oder D_2O entsteht Trimethylsilan bzw. Trimethyldeuteriosilan. Die angegebene Zusammensetzung wird durch die Elementaranalyse und durch das Massenspektrum bestätigt. Letzteres zeigt das Signal für das Molekül-Ion mit der zu erwartenden Isotopenaufspaltung sowie Signale für die zu erwartenden Spaltprodukte.

Die thermische Beständigkeit der Verbindung (1) ist nicht sehr groß, bereits ab ca. 50°C beginnt sie sich unter Bildung von Polysilanen und Methylaluminium-Verbindungen zu zersetzen. Diese Produkte deuten darauf hin, daß beim Zerfall Dimethylsilandiyl gebildet wird.

Die Schwingungsspektren zeigen im Bereich für die AlSi-Valenzschwingung (500 bis 300 cm⁻¹) zwei Banden (IR und Raman), die aufgrund ihrer Intensitäten der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung zugeordnet werden [v_{as} Al-Si₃: IR 416 cm⁻¹ (m), R 418 cm⁻¹ (0); v_s AlSi₃: IR 360 cm⁻¹ (w), R 362 cm⁻¹ (2)]. Daraus folgt eine trigonal-pyramidalen Struktur der AlSi₃-Gruppierung, die angesichts der Koordination mit THF zu erwarten war.

Versuche, basenfreies Tris(trimethylsilyl)aluminium herzustellen, blieben bisher ohne Erfolg. Hingegen ist es möglich, THF durch andere Donoren, z.B. Phosphane, zu ersetzen. So ist durch Modifizierung der Versuchsbedingungen das Addukt (2) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan erhältlich.



Auch diese Verbindung ist farblos und kristallin und bildet sich mit ca. 90 % Ausbeute. Sie besitzt formal drei positiv polarisierte Trimethylsilylgruppen am Phosphor sowie drei negativ polarisierte am Aluminium. Die Unterschiedlichkeit der Silylgruppen wird durch das Schwingungsspektrum bestätigt, welches zwei Paare von SiC-Valenzschwingungen aufweist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Dublett für die am Phosphor gebundenen $[^3\text{J}_{\text{HCSiP}} = 5.2 \text{ Hz}]$ sowie ein Singulett für die am Aluminium gebundenen Trimethylsilylgruppen mit dem korrekten Flächenverhältnis. Daraus kann man schließen, daß zwischen den Silylgruppen am Phosphor und am Aluminium kein Austausch stattfindet. Folgerichtig entsteht bei der

Hydrolyse mit Wasser sowohl Trimethylsilan als auch Hexamethyldisiloxan.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Argon als Schutzgas auszuführen.

(1): 5 g sublimiertes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ werden in 50 ml Pentan und 2 ml THF gelöst und mit 5 g Aluminiumpulver bis zum Verschwinden der gelb-grünen Färbung gerührt (ca. 24 h). Die Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert, die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus wenig Pentan bei -78°C umkristallisiert. Man erhält 2.7 g (90 %) $\text{Al}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$; THF als weißes, kristallines Pulver.

(2): Analog werden 2.5 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, 3 g Aluminiumpulver und 1.3 g $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$ in 50 ml Pentan umgesetzt. Nach ca. 3 d erhält man 2.1 g (88 %) des Phosphan-Adduktes (2) als weißes, kristallines Pulver, $\text{Fp} \approx 60^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 10. Mai 1977 [Z 732]

CAS-Registry-Nummern:

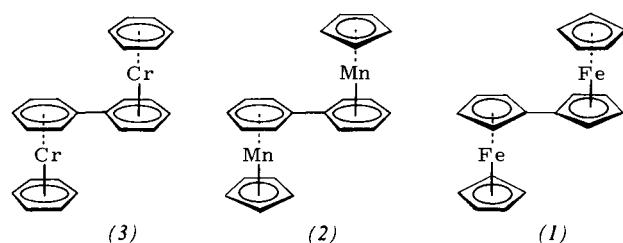
(1): 62962-49-6 / (2): 62962-48-5 / (Me₃Si)₂Hg: 4656-04-6.

[1] E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andrascheck, L. Kreuzbichler, E. Staude, Angew. Chem. 75, 516 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 507 (1963).

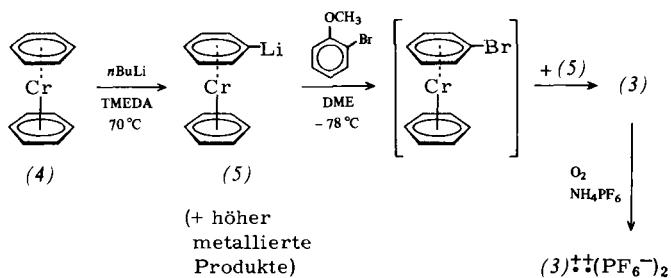
μ -(η -Biphenyl)-bis[(η -benzol)chrom(0)], das Aren-Chrom-Analogon von Bisferrocen^{}**

Von *Christoph Elschenbroich* und *Jürgen Heck*[*]

Mehrkerne Sandwichkomplexe und ihre Oxidationsprodukte werden unter dem Aspekt der Wechselwirkungen in Systemen mit gemischten Oxidationsstufen derzeit intensiv untersucht^[1]. Solchen Verbindungen aus der Bis(*n*-cyclop-



tadienyl)- und der (η -Cyclopentadienyl)(η -aren)-Reihe, (1)^[2] bzw. (2)^[3], steht bisher noch kein Beispiel des Bis(η -aren)-metall-Typs gegenüber^[4].



[*] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, cand. chem. J. Heck
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, F. Gerson, J. Am. Chem. Soc. 97, 3556 (1975).

[*] Dr. L. Rösch
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
S. 8, 0-7017 Stuttgart 80, D-7000 Stuttgart 80

Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Prof. J. Müller danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums.

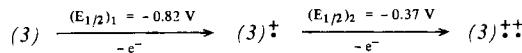
Wir synthetisierten jetzt μ -(η -Biphenyl)-bis-[(η -benzol)-chrom(0)] (3) durch Umsetzung von lithiiertem^[5] Bis(η -benzol)chrom mit *o*-Bromanisol.

Der Komplex (3) [orangebraun, mikrokristallin aus Toluol, $F_p = 285$ bis 287°C (Zers.)] der analytisch gesicherten Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cr}_2$ löst sich mäßig in Benzol und Cyclohexan, schlechter in Ethern und ist bei $170^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimierbar.

Spektroskopische und physikalische Daten von (3) und (3)[±]

(3), MS (70eV): $m/e = 414$ (4%; M^+), 284 (21%; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrC}_6\text{H}_6^+$), 206 (20%; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cr}^+$), 154 (77%; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$), 130 (3%; $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^+$), 78 (100%; C_6H_6^+), 52 (59%; Cr^+), -Feldionisation: 208 (14%); $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 207 (100%); M^{2+} , 205 (9%); $[\text{M}-4\text{H}]^{2+}$.
 (3), $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Toluol): $\delta = 4.87, 4.32, 4.15$ ($\eta\text{-C}_{12}\text{H}_{10}$); 4.10 ($\eta\text{-C}_6\text{H}_6$).
 (3), Polarographie (10^{-4} M in CH_3CN , 0.1 M Et_4NBF_4): $E_{1/2} = -0.82$, -0.37 V (gegen Ag/AgCl -Elektrode).
 (3)[±], ESR (THF, $+25^\circ\text{C}$): $\langle g \rangle = 1.9872$; $a(11^1\text{H}) = 3.27$ G.

Luftoxidation von (3) führt zum Dikation (3)^{±±}, welches als Bis-hexafluorophosphat (3)^{±±} (PF_6^-)₂ isoliert werden kann. ESR-spektroskopisch erweist sich (3)^{±±} als Diradikal, an dem eine Hyperfeinaufspaltung durch elf innerhalb der erreichten Auflösung äquivalente Protonen beobachtet wird. Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülhälften, denen wir in Analogie zu den Strukturen von Biferrocen^[6] und μ -(η -Biphenyl)-bis(tricarbonylchrom)^[7] eine *trans*-Konfiguration zuschreiben, manifestiert sich im Polarogramm:



Die Separierung $\Delta E_{1/2} = 0.45$ V zwischen den beiden Oxidationswellen ähnelt derjenigen des Biferrocensystems ($\Delta E_{1/2} = 0.33$ V^[8]). In Einklang mit dem Elektronendonatorcharakter des ($\eta\text{-C}_6\text{H}_6$) $\text{Cr}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)$ -Restes erfolgt die Erstoxidation von (3), verglichen mit der von ($\eta\text{-C}_6\text{H}_6$)₂Cr ($E_{1/2} = -0.76$ V^[9]) bei negativerem Potential. Die Zweitoxidation hingegen erfordert ein wesentlich positiveres Potential, da die positive Ladung in (3)[±] die Entfernung eines weiteren Elektrons erschwert.

Arbeitsvorschrift

4.04 g (19.4 mmol) (4) werden mit *n*-Butyllithium (40 mmol, 26.6 ml einer 1.55 M Lösung in Hexan) unter Zusatz von 6.15 ml (40 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) während 24 h bei 70°C lithiiert. Die durch Zugabe von 250 ml Dimethoxyethan (DME) erhaltene rote Lösung des Metallierungsproduktes wird auf -78°C gekühlt und langsam (6 h) mit 2.2 ml (17.5 mmol) *o*-Bromanisol in 140 ml DME versetzt. Nach Aufwärmen auf 0°C und Hydrolyse mit 2 ml H_2O wird zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in einem Toluol/Methanol/Wasser-Gemisch (1:1:1) aufgenommen und mit einem Luftstrom oxidiert. Die orangefarbene wässrige Lösung wird mit Benzol überschichtet, mit je 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und KOH versetzt und 2 h gerührt. Zur Abtrennung höherer Substitutionsprodukte wird die braune Benzolphase nach Einengen auf 100 ml chromatographiert (Säule 2.5×25 cm, $\text{Al}_2\text{O}_3/10\%$ H_2O , Toluol/THF 9:1). Das Lösungsmittel des Eluats wird entfernt und der Rückstand im Temperaturgradienten fraktionierend sublimiert (Cu-Mantel 2×45 cm, Badtemperatur 180°C , 10^{-4} Torr). Die Verbindung (3) wird dabei als die unterste rotbraune Zone erhalten und kann aus Toluol umkristallisiert werden. Ausbeute ca. 200 mg (5%).

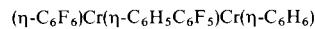
Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 731]

[1] C. Vanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. Candela, R. L. Collins, J. Am. Chem. Soc. 98, 3181 (1976); W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem. 14, 2331 (1975).

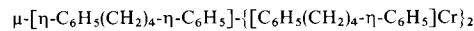
[2] M. D. Rausch, J. Org. Chem. 26, 1802 (1961).

[3] E. O. Fischer, S. Breitschaff, Chem. Ber. 99, 2213 (1966).

[4] Im Produkt der Reaktion von ($\eta\text{-C}_6\text{F}_5$) $\text{Cr}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)$ mit *t*BuLi deuten massenspektroskopische Befunde auf den Komplex



hin (M⁺ allerdings nicht beobachtet): M. J. McGlinchey, T. S. Tan, J. Am. Chem. Soc. 98, 2271 (1976); Zaitseva et al. synthetisierten den Zweikernkomplex



in dem die beiden Sandwichkomplexeinheiten über Tetramethylenbrücken verknüpft sind: A. N. Nesmeyanov, N. N. Zaitseva, G. A. Domrachev, V. D. Zinov'ev, L. P. Yur'eva, I. I. Tverdokhlebova, J. Organomet. Chem. 12I, C 52 (1976).

[5] Ch. Elschenbroich, J. Organomet. Chem. 14, 157 (1968).

[6] A. C. MacDonald, J. Trotter, Acta Crystallogr. 17, 872 (1964).

[7] P. Corradini, G. Allegra, J. Am. Chem. Soc. 82, 2075 (1960).

[8] W. H. Morrison Jr., S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem. 12, 1998 (1973).

[9] A. A. Vlček, Z. Anorg. Allg. Chem. 304, 109 (1960).

Koordinationszahl 3 bei Oxoziincaten:

$\text{Rb}_8[\text{OZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}]$ und $\text{K}_2[\text{Zn}_6\text{O}_7]$ ^[1]

Von Karl-Rainer Wambach und Rudolf Hoppe^[*]

Obwohl die Amphoterie von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ lange bekannt ist, kennt man an Hydroxozincaten nur $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ mit der Koordinationszahl 5^[2] näher. Alle bisher untersuchten Oxoziincate zeigen die Koordinationszahl 4, ob es sich um *Gerüst*- (BaZnO_2 ^[3]), $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ ^[4]), *Schicht*- (SrZnO_2 ^[5]), *Ketten*- (K_2ZnO_2 ^[6]) oder *Insel*-Zincate (Na_6ZnO_4 ^[7]) handelt. Erstmals finden wir nun auf der Suche nach Anionen ungewöhnlichen Aufbaus^[8] die Koordinationszahl 3.

Rb_2ZnO_2 , aus innigen Gemengen von $\text{RbO}_{0.48}$ und aktivem ZnO [$\text{Rb}:\text{Zn} = 2.3:1$, Ni-Bömbchen, 600°C , 50 d] in Form farbloser, wasserklarer, derber Einkristalle von nahezu kugelförmigem Habitus erhalten, ist extrem hydrolyseempfindlich und kristallisiert nach Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen monoklin mit $a = 9.55$ Å, $b = 6.33$ Å, $c = 15.91$ Å, $\beta = 118.57^\circ$, $Z = 8$ in $\text{P}2_1/c$.

Zur Strukturbestimmung wurden 759 symmetrieeinabhängige Reflexe $h0l-h4l$ vermessen (Mo-K α , Zweikreisdiffraktometer Stadi 2 Stoe). Die Struktur wurde über Patterson-Synthesen unter Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aufgeklärt (vgl. Abb. 1); $R = 7.32\%$ für 759 von 759 möglichen Reflexen.

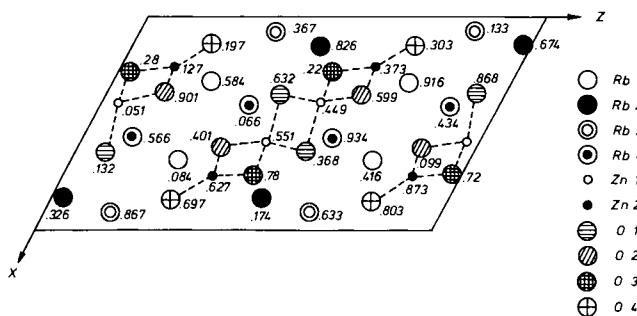


Abb. 1. Elementarzelle von Rb_2ZnO_2 , Projektion nach [010]; Höhenangaben in Bruchteilen von b .

Primärstruktur: Zn ist je zur Hälfte tetraedrisch bzw. trigonal-planar von O umgeben [Abstände: 2.01 Å (4 ×) bzw. 1.84, 1.91 und 1.97 Å].

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. K.-R. Wambach
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen