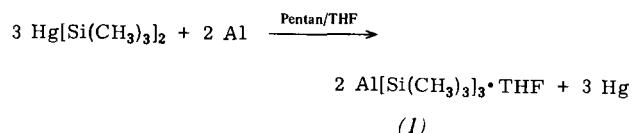


Synthese und Eigenschaften von Tris(trimethylsilyl)aluminium^[**]

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 ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen des koordinierten Tetrahydrofurans (THF) nur noch ein scharfes Signal in der Nähe des Signals von Tetramethylsilan. Bei der Zersetzung mit Wasser oder D₂O 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 Dimethylsilyladiyl 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 [ν_{as}AlSi₃: IR 416 cm⁻¹ (m), R 418 cm⁻¹ (0); ν_sAlSi₃: IR 360 cm⁻¹ (w), R 362 cm⁻¹ (2)]. Daraus folgt eine trigonal-pyramidale 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 ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett für die am Phosphor gebundenen [³J_{HCSiP} = 5.2 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 (Me₃Si)₂Hg 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 %) Al[Si(CH₃)₃]₃·THF als weißes, kristallines Pulver.

(2): Analog werden 2.5 g (Me₃Si)₂Hg, 3 g Aluminiumpulver und 1.3 g (Me₃Si)₃P in 50 ml Pentan umgesetzt. Nach ca. 3 d erhält man 2.1 g (88 %) des Phosphan-Adduktes (2) als weißes, kristallines Pulver, Fp ≈ 60°C (Zers.).

Eingegangen am 10. Mai 1977 [Z 732]

CAS-Registry-Nummern:

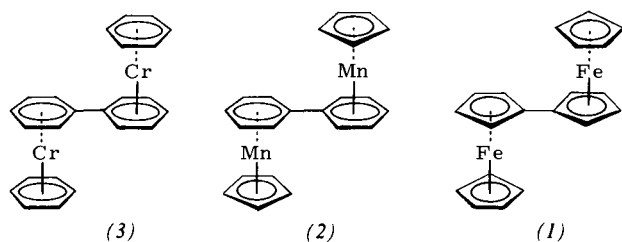
(1): 62962-49-6 / (2): 62962-48-5 / (Me₃Si)₂Hg: 4656-04-6.

[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).

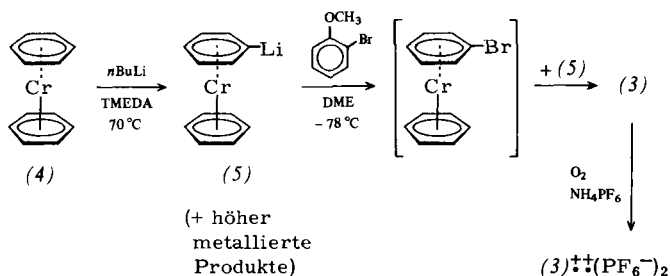
μ-(η-Biphenyl)-bis[(η-benzol)chrom(0)], das Aren-Chrom-Analogon von Biferrocen^[**]

Von Christoph Elschenbroich und Jürgen Heck^[*]

Mehrkernige Sandwichkomplexe und ihre Oxidationsprodukte werden unter dem Aspekt der Wechselwirkungen in Systemen mit gemischten Oxidationsstufen derzeit intensiv untersucht^[1]. Solchen Verbindungen aus der Bis(η-cyclopentenyl)- 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].



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].



[*] Dr. L. Rösch
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
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.

[*] 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).