

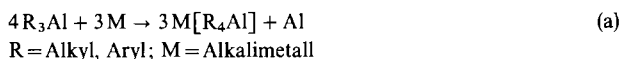
- [3] S. Mohr, Y.-H. Tsay, C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht. Wir danken diesen Herren für Diskussionsbeiträge sowie die Mitteilung der Kristalldaten von (1) [4]: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.419(4)$ ,  $b = 14.609(5)$ ,  $c = 9.790(2)$  Å,  $\alpha = 111.82(2)$ ,  $\beta = 90.69(2)$ ,  $\gamma = 97.38(2)^\circ$ ,  $V = 1631.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .  $R = 0.1180$  für 1938 beobachtete Reflexe,  $I \geq 2.0\sigma(I)$ , Fehlernormverhalten wie in [1]. Verfeinerung von zwei unabhängigen Molekülen in  $P1$  ( $R = 0.0880$ ) änderte das Fehlernormverhalten nicht wesentlich.
- [4] S. E. Braslavsky, A. Holzwarth, H. Lehner, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 61, 2219 (1978); H. Lehner, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, im Druck.
- [5] In Anlehnung an die Cyclostereoisomerie von Catenanen sind ( $M^*$ )-(A) und ( $P^*$ )-(A) als Cycloenantiomere und (B) und (C) als Cyclo-diastereoisomere anzusprechen; vgl. R. Cruse in E. L. Eliel: *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 215 ff.; H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3789 (1961).
- [6] Wir danken Dr. W. S. Sheldrick, für Informationen über Herstellung und Isolierung der röntgenographischen Probe (P. Krüger, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1976).
- [7]  $[D_6]-(1)$  wurde durch Veresterung eines Gemisches von Biliverdin-Isomeren mit  $CD_3OD/D_2SO_4$  und anschließende chromatographische Trennung der Ester [4] hergestellt;  $F_p = 204-206^\circ C$ ; Hexadeuterierungsgrad  $> 95\%$  laut 270 MHz- $^1H$ -NMR und MS.
- [8] R. Bonnett, J. E. Davies, M. B. Hursthouse, *Nature* 262, 326 (1976); R. Bonnett, J. E. Davies, M. B. Hursthouse, G. M. Sheldrick, *Proc. R. Soc. London B* 202, 249 (1978).

## Dikaliumhexaisobutyldialuminat, ein Komplex mit Al—Al-Bindung

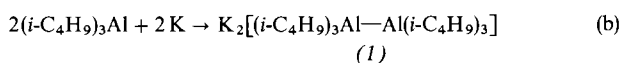
Von Heinz Hoberg und Siegfried Krause<sup>[\*]</sup>

Die Enthalogenierung von Diisobutylaluminiumhalogeniden mit Alkalimetallen kann zu Tetraisobutyldialuminium führen<sup>[1]</sup>.

Diese Beobachtung regte uns dazu an, auch die bekannte, bei  $110^\circ C$  unter Al-Abscheidung verlaufende Reaktion (a)<sup>[2]</sup> auf isolierbare Zwischenprodukte zu untersuchen.



Wird Triisobutylaluminium mit Kalium in einem unpolaren Lösungsmittel, z. B. Hexan, bei  $20^\circ C$  umgesetzt, so unterbleibt die Al-Abscheidung vollständig. Wir konnten in 63 % Ausbeute das neuartige Dikaliumhexaisobutyldialuminat (1) isolieren, das eine Al—Al-Bindung enthält.



Das braune, kristalline (1)<sup>[3]</sup> ( $F_p = 40^\circ C$ ) ist in organischen Lösungsmitteln (Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran) gut löslich und ist sowohl im kristallinen als auch solvatisierten Zustand diamagnetisch. Die in Benzol vaporimetrisch ermittelte relative Molekülmasse von 483 (ber. 475) bestätigt die Summenformel. Die Solvolyse mit  $n-C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OD$  ergibt  $i-C_4H_9D$  und  $D_2$  im Molverhältnis 5.94:1 (ber. 6:1). In Lösung erfolgt ionische Dissoziation; dies zeigt der Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit ( $\kappa = 2.87 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; 0.2 M Lösung, THF,  $20^\circ C$ ) mit der von Komplexen wie  $K[(i-C_4H_9)_4Al]$  ( $\kappa = 4.0 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

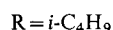
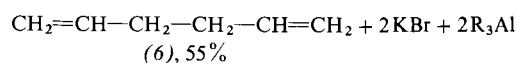
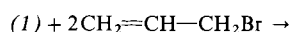
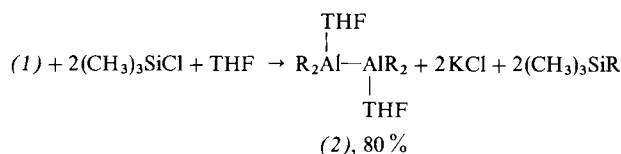
Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von (1) lassen magnetische Äquivalenz der sechs  $i-C_4H_9$ -Gruppen bei  $20^\circ C$  erkennen. Bis  $-70^\circ C$  ( $[D_8]$ -Toluol) werden die Signale nicht aufgespalten, wodurch eine verbrückende Assoziation<sup>[4]</sup> auszuschließen ist. Die Hochfeldverschiebung der  $\alpha$ -Protonen durch die Komplexbildung entspricht den Erwartungen (Tabelle 1).

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dr. S. Krause  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Tabelle 1.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Signale von  $i-C_4H_9$ -Al-Verbindungen in  $[D_6]$ -Benzol bei  $20^\circ C$  ( $R = i-C_4H_9$ ).

	$R_3Al$	$K[R_4Al]$	$K_2[R_3Al-AlR_3]$ (1)
$\delta(^1H)$ (Al—CH <sub>2</sub> )	0.28 (d)	−0.25 (d)	−0.30 (d)
$\delta(^{13}C)$ (Al—C)	25.3 (s)	26.4 (br.)	27.2 (s)

(1) verhält sich gegenüber Elektrophilen ambifunktionell. Mit Trimethylchlorsilan in THF bleibt die Al—Al-Bindung erhalten; das Produkt (2) kann als Bistetrahydrofuran-Addukt von Tetraisobutyldialuminium angesehen werden. Dagegen reagiert (1) mit Allylbromid wie die Alkalimetall-Aromaten-Komplexe<sup>[5]</sup> zu 1,5-Hexadien (3) und  $(i-C_4H_9)_3Al$ .



Elektronenaffine Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthracen, Biphenyl bzw. Cyclooctatetraen) übernehmen von (1) Elektronen unter Bildung von Radikalanionen bzw. Dianionen. Dabei wird  $(i-C_4H_9)_3Al$  freigesetzt.

Die Spektren sowie das chemische und physikalische Verhalten von (1) lassen den Schluß zu, daß die beiden Al-Atome eine  $\sigma$ -Wechselbeziehung eingehen.

### Arbeitsvorschrift

Zu 16.5 g (422.0 mmol) Kalium (Kugeln,  $\phi$  ca. 1 mm) in 900 ml Hexan werden bei  $-30^\circ C$  unter kräftigem Rühren 83.7 g (104.7 ml, 422.0 mmol) Triisobutylaluminium so langsam zutropft (ca. 8 h), daß die Kaliumkugeln nicht zusammenbacken. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt. Das Kalium löst sich allmählich auf, wobei unter Braunfärbung ein viskoses Produkt entsteht. Nach ca. 3 Wochen wird die überstehende Phase abgetrennt; der Rückstand wird in ca. 300 ml Toluol aufgenommen und die Lösung vom unumgesetzten Kalium abfiltriert. Man kühlt auf  $-78^\circ C$ , filtriert über eine Kühlfritte und trocknet die Kristalle bei  $10^{-3}$  Torr. Ausbeute 65.6 g (133.0 mmol, 63.0 %) (1) · 0.2 Toluol. IR (KBr): keine Al—H-Valenzschwingungen um  $1800 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[6]</sup>.  $^1H$ -NMR (Bruker WP 80 FT;  $[D_6]$ -Benzol, 80 MHz, TMS):  $\delta = 7.10$  (d, 0.5 H,  $C_6H_5$ ), 2.17 + 2.12 (m, 1.3 H,  $C_6H_5-CH_3$ , CH), 1.3 (d, 6.0 H,  $CH_3$ ), −0.3 (d, 1.9 H,  $CH_2$ );  $^{13}C$ -NMR (Varian-XL-100-15;  $[D_6]$ -Benzol, 25.2 MHz, ext. TMS):  $\delta = 27.2$  (C—Al), 28.65 (CH), 29.82 ( $CH_3$ ).

Eingegangen am 4. Oktober 1978 [Z 109 a]

- [1] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* 88, 760 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 694 (1976).
- [2] F. Hein, E. Petzchner, K. Wagler, F. A. Segitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 141, 161 (1924); A. V. Grosse, J. M. Mavity, *J. Org. Chem.* 5, 106 (1940).
- [3] (1) enthält 0.2 mol Kristalltoluol ( $^1H$ -NMR).
- [4] E. G. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.* 58, 642 (1962).
- [5] H. F. Ebel, A. Lüttringhaus in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/1, S. 378.
- [6] G. Schomburg, E. G. Hoffmann, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 61, 1110 (1957).