



Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Umgebung der Kalium-Ionen (Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Abbildung der Methylgruppen (C21 und C22) und des Wasserstoffatoms H21 an C2 verzichtet. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: K-C1 322.6(9), Al-C1 199.9(9), C1-C2 153(1); C1-K-C1 180.0, 86.8(2) (2x), 93.2(2) (2x), Al-C1-K 97.3(3), Al-C1-C2 117.5(7).

dem in der Literatur^[6] genannten Standardwert. Im kristallinen Methylkalium^[7] unterscheidet man zwei Werte: kurze Kontakte von im Mittel 298.5 pm, bei denen das freie Elektronenpaar des Carbanions auf die Kationen weist, und größere Abstände von 337 pm über die C-H- σ -Bindungen, die den in **2** vorliegenden Bindungsverhältnissen eher entsprechen. Kürzere Abstände zwischen Kalium und Kohlenstoff als in **2** beobachtet man auch in der aus Pulverdaten bestimmten Struktur des Kaliumtetramethylaluminats (315, 348 pm) bzw. -gallats (294, 352 pm)^[8]. Die Wasserstoffatome an dem verbrückenden C1 sind 272 bzw. 296 pm vom Kaliumatom entfernt. Eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen Kalium und C-H- σ -Bindungen ließ sich kürzlich in dem Kalium{dichlorobis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminat} nachweisen^[9]. Die Al-C-Bindungslänge ist mit 199.9 pm gegenüber den üblicherweise für verbrückte Systeme beobachteten Werten erheblich verkürzt und liegt in dem weit streuenden Bereich der Al-C-Einfachbindungen. In Übereinstimmung mit der diskutierten K-C-Al-Brücke zeigt das IR-Spektrum für die Al-C- und C-C-Valenzschwingungen sehr breite Linien.

In dem durch die Kaliumatome und die Al_{12} -Ikosaeder aufgebauten Gerüst entstehen miteinander verbundene Kanäle, die parallel der Flächendiagonalen verlaufen und in denen das Kristalltoluol eingelagert wird. Es ist allerdings so stark fehlgeordnet, daß seine Positionen nicht vollständig aufzuklären waren. Bei einer maximalen Restelektronendichte von 0.5 eÅ^{-3} ließ sich lediglich ein Sechsringfragment festlegen und unter Restriktion der Bindungslängen verfeinern. Sein Einfluß auf R -Wert und Standardabweichung ist jedoch nur gering. Wir versuchen gegenwärtig **2** zu derivatisieren, um diese Fehlordnung zu umgehen.

2 ist an Luft überraschend beständig; es bleibt in kristalliner Form an der Atmosphäre ca. 2 h nahezu unverändert, bevor langsam eine farblose Substanz, vermutlich $\text{Al}(\text{OH})_3$, auf dem Kristall aufwächst. Thermisch ist **2** unter Inertgas bis ungefähr 150°C stabil, danach tritt rasche Zersetzung unter Aluminiumabscheidung ein.

2 entspricht in seiner Clusterstruktur und in der Valenzelektronenzahl $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und befolgt wie dieses die Wade-Regeln für eine *closo*-Struktur. $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}$, zeigt aber eine andere Anordnung von Anionen und Kationen mit einem durch 24 Wasserstoffatome koordinierten Kalium-Ion^[10].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. 8.5 g (48 mmol) Chlordiisobutylaluminium werden in 40 mL *n*-Hexan gelöst, mit 1.9 g (48 mmol) Kalium versetzt und 3 d bei 0°C sowie

einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit 40 mL Toluol behandelt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens kristallisieren bei -30°C dunkelrote Kristalle von **2**, die bei 10^{-3} Torr und Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute: 62 mg (1.5% bezogen auf Al). Zers. (unter Argon) bei 150°C . ^1H -NMR (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.35$ (m; CH), 1.40 (d, $J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz; CH_3), 0.60 (d, $J(\text{H,H}) = 6.4$ Hz; CH_2), ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.896 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.9$ (CH), 28.8 (CH_3), 17.1 (CH_2); IR (Nujol; CsBr-Platten) $[\text{cm}^{-1}]$: $\bar{\nu} = 1330$ (s), 1315 (s, δCH_3), 1250 (w), 1210 (m), 1165 (s, br., νCH_3), 1070 (w), 1045 (w), 1020 (s $\nu(\text{as})\text{CC}$), 950 (m), 920 (m), 840 (m), 820 (s, br.), 780 (sh, $\nu(\text{s})\text{CC}$), 730 (s), 700(s), 670 (s, br.), 610 (s, br. νAlC), 560 (w), 490 (w), 470 (m), 440 (m), 400 (m), 375 (m δCC , δAlC ($\nu\text{AlAl?}$)). Die Aufnahme eines Raman-Spektrums gelang nicht.

Eingegangen am 10. September 1990 [Z 4173]

CAS-Registry-Nummern:

2, 131513-79-6; $i\text{Bu}_2\text{AlCl}$, 1779-25-5.

- [1] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* 88 (1976) 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 694.
- [2] M. A. Miller, E. P. Schram, *Organometallics* 4 (1985) 1362.
- [3] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1113.
- [4] Kristallstrukturanalyse: Diffraktometer CAD 4; MoK_α -Strahlung; Graphitmonochromator; $T = -65^\circ\text{C}$; Programme VAXSDP und SHELXTL; kubisch; Raumgruppe $Fd\bar{3}$; $a = 2639.3(7)$ pm; $V = 18385 \text{ Å}^3$; $Z = 8$; $\mu = 2.4 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$; Kristallabmessungen $0.6 \times 0.5 \times 0.5$ mm; θ - 2θ -Scan; 591 unabhängige Reflexe $> 4\sigma(F)$; 74 verfeinerte Parameter; H-Atome als starre Gruppe mit idealen Abständen und Winkeln und gemeinsamen U -Werten, übrige Atome anisotrop; Hochwinkelverfeinerung; fehlgeordnetes Toluol: C-Atome mit Bindungslängenrestriktion unter Zugrundelegung eines idealen Modells und konstantem U verfeinert; $R_w = 0.083$; $R = 0.089$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54909, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York 1990, S. 12.
- [6] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.
- [7] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockroft, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 1.
- [8] R. Wolfrum, G. Sauermann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 18 (1969) 27; siehe auch: G. Hencken, E. Weiss, *ibid.* 73 (1974) 35.
- [9] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 1349.
- [10] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4427.

Alkyl- und Arylrheniumtrioxide**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Carlos C. Romao*, Richard W. Fischer, Paul Kiprof und Claude de Meric de Bellefon

Die β -Wasserstoff-Eliminierung ist ein bevorzugter Abbauweg der Alkylmetallverbindungen und erklärt die notorische Instabilität von Ethyl- und anderen Komplexen, die über β -ständige H-Atome verfügen^[1,2]. Obwohl eine raumfüllende Ligandensphäre häufig kinetische Stabilität garantiert^[3], ist darüber in der Chemie der hypervalenten Metalle wenig bekannt^[4]. Im besonderen aber war mit einer Isolierbarkeit koordinativ ungesättigter Alkylkomplexe (Alkyl \neq Methyl) nicht zu rechnen.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Prof. Dr. C. C. Romao[*], R. W. Fischer, P. Kiprof, Dr. C. de Meric de Bellefon[*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[*] Gastwissenschaftler des Centro de Tecnologia e Quimica e Biologica, Oeiras, Portugal (1990).

[**] Gastwissenschaftler von der Université Louis Pasteur, Strasbourg (Alexander-von-Humboldt-Stipendiat, 1990/1991).

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 92. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert. – 91. Mitteilung: I. A. Degnan, J. Behm, M. R. Cook, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.