

- [5] Ungeachtet der Anwesenheit einer Nachbargruppe an C-2 werden manchmal α -Glycoside oder α/β -Gemische gebildet. a) diese Veröffentlichung; b) M. E. Chacon-Fuertes, M. Martin-Lomas *Carbohydr. Res.* 43 (1975) 51; c) S. Sato, Y. Ito, T. Nukada, Y. Nakahara, T. Ogawa, *ibid.* 167 (1987) 197.
- [6] R. U. Lemieux, K. B. Hendriks, R. V. Stick, K. James, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4056.
- [7] H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 155.
- [8] a) N. K. Kochetkov, V. I. Torgev, N. N. Malysheva, S. A. Shashov, *Tetrahedron* 36 (1980) 1099; b) H. Paulsen, W. Kutschker, O. Lockhoff, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3233.
- [9] J. L. Randall, K. C. Nicolaou, *ACS Symp. Ser.* 88 (1988) 13.
- [10] P. Fügedi, P. J. Garegg, H. Lönn, T. Norberg, *Glycoconjugate J.* 4 (1987) 97.
- [11] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 212.
- [12] D. R. Mootoo, P. Konradsson, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8540.
- [13] N. M. Spijker, H. Zuurmond, P. Westerduin, C. A. A. van Boeckel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 108 (1989) 360.
- [14] 3: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6 , TMS) δ = 5.61 (d, J = 10.6 Hz, 1H; H-1), 6.59 (d, J = 3.5 Hz, 1H; H-1'), 6.03 (d, J = 3.6 Hz, 1H; H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 81.73 (C-1), 95.89, 92.70 (C-1', C-1''). Daneben wurde nur das Hydrolyseprodukt von 1 und unumgesetztes 2 isoliert.
- [15] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1.
- [16] 6 und 7 wurden durch Benzoylierung von 6-Desoxy-D- bzw. L-galactose (Benzoylchlorid/Pyridin) und anschließende Behandlung mit TiBr_4 erhalten.
- [17] $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , TMS): **8 α** : δ = 5.35 (d, J = 10.3 Hz, 1H; H-1), 5.77 (d, J = 3.9 Hz, 1H; H-1'); **8 β** : δ = 5.26 (d, J = 10.3, 1H; H-1), 5.03 (d, J = 8.0 Hz, 1H; H-1'); **9 α** : δ = 5.19 (d, J = 10.3 Hz, 1H; H-1), 5.20 (d, J = 3.8 Hz, 1H; H-1'); **9 β** : δ = 5.45 (d, J = 10.4 Hz, 1H; H-1), 4.82 (d, J = 7.5 Hz, 1H; H-1').
- [18] 4 wurde aus 1,6:2,3-Di-anhydro-4-O-benzyl- β -D-mannopyranose nach H. Paulsen und A. Bünsch (*Carbohydr. Res.* 100 (1982) 143) dargestellt.
- [19] $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , TMS): **5**: δ = 5.48 (d, J = 0.5 Hz, 1H; H-1), 5.11 (d, J = 8.0 Hz, 1H; H-1'); 5.66 (d, J = 3.7 Hz, 1H; H-1'').
- [20] In einem Versuch wurden die Verbindungen 4 und 2 bei 0 °C mit einem Gemisch aus Pyridin und Acetanhydrid (3/1, v/v) acetyliert. Verbindung 2 war nach 150 min vollständig acetyliert, während für die Acetylierung von 4 165 min nötig waren.
- [21] J. M. Fréchet, C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 604.
- [22] 12 wurde aus L-Glucose nach der folgenden Vorschrift dargestellt: R. L. Whistler, M. L. Wolfrom: *Methods in Carbohydrate Chemistry II* Academic, New York 1963, S. 320.
- [23] U. Spohr, R. U. Lemieux, *Carbohydr. Res.* 174 (1988) 211.
- [24] H. Paulsen, O. Lockhoff, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3079.
- [25] C. A. A. van Boeckel, T. Beetz, A. Kock-van Dalen, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 106 (1987) 596.

$\mathbf{K}_2[\text{Al}_{12}i\text{Bu}_{12}]$ mit Al_{12} -Ikosaeder **

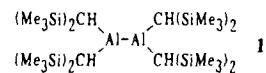
Von Wolfgang Hiller, Karl-Wilhelm Klinkhammer,
Werner Uhl* und Jürgen Wagner

Bereits 1976 wurde die Reduktion des Chlordiisobutylaluminums mit Kalium beschrieben^[1, 2], die zu dem entsprechenden Tetraisobutylaluminium($\text{Al}-\text{Al}$) führen soll. Der Strukturvorschlag stützte sich jedoch im wesentlichen nur auf ein Deuteriolyssexperiment mit anschließender Messung der freigesetzten D_2 -Menge; eine Isolierung der reinen Verbindung gelang bisher nicht. Die einzige spektroskopisch und kristallstrukturanalytisch charakterisierte Verbindung mit Al-Al-Bindung liegt in dem kürzlich von uns beschriebenen Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminium($\text{Al}-\text{Al}$) 1 vor^[3].

[*] Dr. W. Uhl, K.-W. Klinkhammer, J. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Dr. W. Hiller
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Bei der eingangs beschriebenen Reaktion, die in *n*-Hexan durchgeführt wird, bildet sich ein Niederschlag, der zum großen Teil aus Kaliumchlorid besteht. Aus ihm läßt sich jedoch mit Toluol in geringer Ausbeute und reproduzierbar ein weiteres Produkt extrahieren, das beim Abkühlen auf – 30 °C in Form von dunkelroten Oktaedern auskristallisiert. Nach der Kristallstrukturbestimmung handelt es sich um *closo*-Dikaliumdodecaisobutylododecaaluminat $\mathbf{K}_2[\text{Al}_{12}i\text{Bu}_{12}]$ 2 mit Al_{12} -Ikosaedern (Abb. 1). Die Kristalle

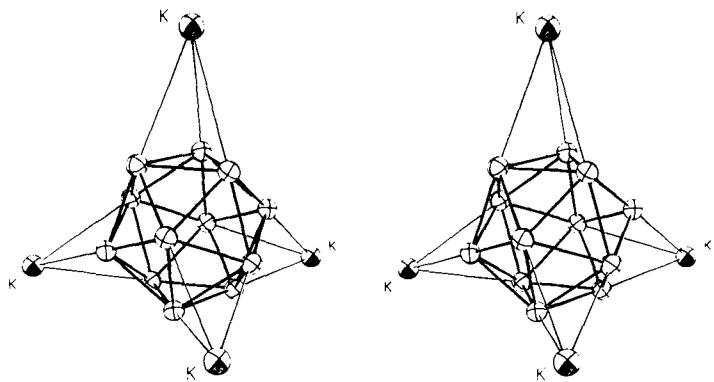


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung des Al_{12} -Ikosaeders (Schwingungsellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Der besseren Übersicht wegen sind nur die Al- und K-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al-Al 267.9(5), 268.0(4), 269.6(5), K-Al 400.4(3); Al-Al-Al 59.8(1), 60.0, 60.4(2).

von 2 schließen Toluol ein, das beim Evakuieren auf 10^{-3} Torr bei Raumtemperatur im Laufe mehrerer Stunden vollständig abgegeben wird; sie werden dabei spröde und zerbrechen anschließend bereits bei leichter Berührung. Für die Messung am Diffraktometer geeignete Einkristalle erhielten wir durch Trocknen im Vakuum bei – 30 °C; ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu ungefähr $\mathbf{K}_2\text{Al}_{12}i\text{Bu}_{12} \cdot 1.2 \text{ C}_6\text{H}_8$. Während sich 2 unter Normalbedingungen im Röntgenstrahl innerhalb von nur 30 min vollständig zersetzt, ließ es sich bei – 65 °C ohne signifikante Änderung der Intensitätskontrollreflexe problemlos vermessen.

2 kristallisiert in der zentrosymmetrischen kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}$ mit acht Formeleinheiten in der Zelle^[4]. Man beobachtet drei leicht unterschiedliche Bindungslängen zwischen den Aluminiumatomen des Ikosaeders (267.9(5), 268.0(4) und 269.6(5) pm). Daneben belegen auch die Bindungswinkel der Dreiecksflächen mit einer maximalen Abweichung von 0.4° bezüglich des idealen Werts von 60° das Vorliegen einer nahezu unverzerrten Ikosaedersymmetrie. Die Al-Al-Bindungen sind nur wenig länger als die in der Al_2 -Verbindung 1 (266.0 pm)^[3].

Über vier der Ikosaederflächen liegt auf dreizähligen Achsen jeweils ein Kaliumatom, koordiniert durch drei α -C-Atome von Isobutylgruppen. Wie die Abbildung 2 zeigt, verbrückt jedes Kaliumatom zwei Ikosaeder, so daß seine Koordinationszahl gegenüber Kohlenstoff (C1) unter Ausbildung eines trigonalen Antiprismas sechs beträgt. Damit resultiert im Festkörper eine dreidimensionale Verknüpfung mit einer tetraedrischen Umgebung des Ikosaederzentrums durch Kaliumatome und einer linearen Koordination des Kations durch die Al_{12} -Cluster, vergleichbar einer Teilstruktur von Cu_2O ^[5]. Der K-C-Abstand entspricht mit 323 pm

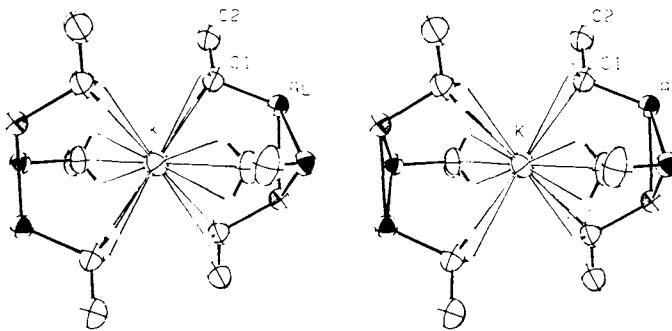


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Umgebung der Kalium-Ionen (Schwingungsellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Abbildung der Methylgruppen (C21 und C22) und des Wasserstoffatoms H21 an C2 verzichtet. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [J]: K-C1 322.6(9), 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 e \AA^{-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 Al(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 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2\ominus}$ 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 kristallisiert 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. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.35$ (m, CH), 1.40 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 6.2$ Hz; CH_3), 0.60 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 6.4$ Hz; CH_2). $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ -NMR (62.896 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.9$ (CH), 28.8 (CH_3), 17.1 (CH_2); IR (Nujol; CsBr-Platten) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 1330$ (s), 1315 (s, δCH_3), 1250 (w), 1210 (m), 1165 (s, br., ϱCH_3), 1070 (w), 1045 (w), 1020 (s v(as)CC), 950 (m), 920 (m), 840 (m), 820 (s, br.), 780 (sh, v(s)CC), 730 (s), 700 (s), 670 (s, br.), 610 (s, br., vAlC), 560 (w), 490 (w), 470 (m), 440 (m), 400 (m), 375 (m δCC , δAlC (vAlAl?)). 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; Mo_K\alpha -Strahlung; Graphitmonochromator; $T = -65$ °C; Programme VAXSDP und SHELXTL; kubisch; Raumgruppe $Fd\bar{3}$; $a = 2639.3(7)$ pm; $V = 18385 \text{\AA}^3$; $Z = 8$; $\mu = 2.4 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$; Kristallabmessungen $0.6 \times 0.5 \times 0.5$ mm; 0-20-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. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 1.
- [8] R. Wolfgram, 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 raumerfüllende 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 Alkykomplexe (Alkyl ≠ 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 Química e Biológica, Oeiras, Portugal (1990).

[+++] Gastwissenschaftler von der Université Louis Pasteur, Strasburg (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.