

edern stapelt. Bei dieser Anordnung kann man zwischen drei deutlich verschiedenen Zusammensetzungen differenzieren (Tabelle 5).

Tabelle 5. Strukturen aus Kombinationen unterschiedlicher Polyeder.

Verb.	Polyeder	Kern	c/a	Lit.
K ₄ BeP ₂	¹⁴ E	BeP ₂	1.876	[14]
	Würfel	–	1.110	
UO ₂ F ₂	¹⁴ E	–	1.537	[15]
	Würfel	U	0.910	
K ₄ BeAs ₂	¹⁴ E	BeAs ₂	1.892	[16]
	Würfel	–	1.124	
Na ₄ HgP ₂	¹⁴ E	HgP ₂	1.911	[17]
	Würfel	–	0.997	
K ₄ ZnP ₂	¹⁴ E	ZnP ₂	1.923	[17]
	Würfel	–	1.019	
K ₄ CdP ₂	¹⁴ E	CdP ₂	1.976	[17]
	Würfel	–	1.025	
K ₄ HgP ₂	¹⁴ E	HgP ₂	1.979	[17]
	Würfel	–	1.055	
Li ₁₄ Si ₆	¹⁴ E	Si ₂	1.703	[18]
	Würfel	Li	1.209	
Li ₅ Sn ₂	¹⁴ E	Sn ₂	1.756	[19]
	Würfel	Li	1.238	
Li ₅ Tl ₂	¹⁴ E	Tl ₂	1.815	[20]
	Würfel	Li	1.228	
K ₅ CuSb ₂	¹⁴ E	CuSb ₂	2.060	[21]
	Würfel	K	1.291	
Li ₈ Pb ₃	¹⁴ E	Pb ₂	1.835	[22]
	Würfel	Li	1.224	
	Würfel	Pb	1.224	
	Würfel	Li	1.224	
Li ₁₃ Sn ₅	¹⁴ E	Sn ₂	1.812	[23]
	Würfel	Li	1.226	
	¹⁴ E	Sn ₂	1.812	
	Würfel	Li	1.221	
Li ₉ Ge ₄	¹⁴ E	Ge ₂	1.195	[24]
	Würfel	Li	1.221	
	Edshammar	Ge ₂	1.495	
	Würfel	Li	1.052	
Na ₉ Sn ₄	¹⁴ E	Sn ₂	1.465	[25]
	Würfel	Li	1.048	
	Edshammar	Sn ₂	1.578	
	Würfel	Li	1.048	
K ₅ CuAs ₂	¹⁷ E	CuAs ₂	–	[26]
	Würfel	K	–	

Li₅Sn₂ ist eine der Verbindungen, bei denen sowohl die ¹⁴E- als auch die ⁸E-Polyeder gefüllt sind (das ¹⁴E-Polyeder mit Sn₂-Hanteln und das ⁸E-Polyeder mit Li-Atomen). Die Strukturen von Verbindungen des Typs K₄BeX₂ sind bereits mit ¹⁴E-Polyedern beschrieben worden^[6]. So sind z.B. in der Struktur von K₄BeP₂ die ⁸E-Polyeder leer und die ¹⁴E-Polyeder mit dem linearen 16-Elektronen-Anion [BeP₂]^{4–} gefüllt. Schließlich sind im Falle von UO₂F₂ die ¹⁴E-Polyeder leer und die ⁸E-Polyeder gefüllt, was eher ungewöhnlich ist! Eine Liste von Verbindungen, die sich durch unterschiedliche Kombinationen von Polyedern beschreiben lassen, ist in Tabelle 5 zu finden. Bemerkenswert sind die Koordinationsänderungen in Abhängigkeit vom c/a-Wert. Für alle Polyeder scheint der jeweilige Idealwert eine obere Grenze zu sein (Tabelle 5).

Diese Methode der Strukturbeschreibung bietet einen einfachen Weg, die Koordination in einer Vielzahl von Verbindungen zu verstehen, die vorher in der Rubrik „irregulär“ eingeordnet waren. Diese Methode ist auch zur Vorhersage von Strukturen geeignet. Die Zintl-Klemm-Regel liefert Hinweise auf mögliche Zusammensetzungen; sind diese einmal bekannt, bleiben nur wenige Möglichkeiten einer räumlichen Anordnung. So kann man für die hexagonale Struktur von K₄BeSb₂, deren Details noch nicht an Einkristallen be-

stimmt wurden, drei mögliche Anordnungen vorhersagen: eine dichte Packung von ¹⁷E-Polyedern, eine Schichtstruktur aus ¹⁴E-Polyedern und leeren Würfeln oder aus ¹⁴E-Polyedern und gefüllten Würfeln. Die Kombination mit ¹⁴E-Polyedern kann wegen der Größenverhältnisse ausgeschlossen werden; die BeSb₂-Einheit ist für den Hohlraum eines so kleinen Polyeders zu voluminös. Die beiden verbleibenden Möglichkeiten unterscheiden sich in ihrer Symmetrie und den Zellparametern; die Röntgenbeugung an Pulvern ist in Einklang mit einer dichtesten Packung von ¹⁷E-Polyedern. Ähnliche Untersuchungen werden momentan an den Verbindungen Na₅Pb₂, Na₉Pb₄, Na₁₃Pb₅^[27] und Na₅Pb^[28] durchgeführt. Die Positionen der Hg- und Pb-Atome wurden bereits ermittelt, die der Na-Atome ist noch nicht bekannt.

Eingegangen am 27. Dezember 1991,
veränderte Fassung am 7. Mai 1992 [Z 5091]

- [1] L.-E. Edshammar, *X-Ray Studies on Binary Alloys of Aluminium with Platinum Metals*, Dissertation, University of Stockholm, 1969.
- [2] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1984, S. 71–72.
- [3] B. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, 1989.
- [4] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 10–13.
- [5] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 6–9.
- [6] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, T. Popp, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 217–223.
- [7] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1937**, *37*, 323.
- [8] G. Gnutzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 210.
- [9] F. W. Dorn, W. Klemm, S. Lohmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 204.
- [10] F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 189.
- [11] G. Gnutzmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 181.
- [12] A. Zalkin, D. H. Templeton, T. E. Hopkins, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1466.
- [13] L.-E. Edshammar, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1104.
- [14] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, T. Popp, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 263–264.
- [15] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 277.
- [16] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, T. Popp, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 265–266.
- [17] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1228–1232.
- [18] H. G. von Schnering, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* **1980**, *71*, 357.
- [19] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 1.
- [20] J. Stöhr, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 653.
- [21] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 771.
- [22] A. Zalkin, W. J. Ramsey, D. H. Templeton, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1275.
- [23] U. Frank, W. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 316.
- [24] V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 653.
- [25] W. Müller, K. Volk, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 275.
- [26] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *J. Alloys Compd.*, im Druck.
- [27] N. E. Weston, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 775.
- [28] G. J. Lamprecht, L. Dicks, P. Crowther, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1439.

Synthese und Struktur von Al(OAr*)₃ (Ar* = 2,6-*t*Bu₂-4-MeC₆H₂): das erste dreifach koordinierte homoleptische Aluminiumaryloxid**

Von Matthew D. Healy und Andrew R. Barron*

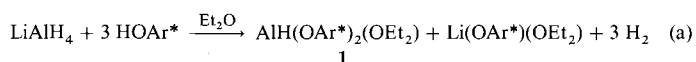
Metallalkoxid- und -aryloxid-Verbindungen versuchen in der Regel die höchst mögliche Koordinationszahl des Metallatoms durch Assoziation zu erreichen, wobei Aggregate mit tetraedrischen und oktaedrischen Zentren gebildet werden^[1]. Die Verwendung von 2,6-Di-*tert*-butyl-substituierten Aryloxiden hat die Isolierung einer Anzahl von monomeren

[*] Prof. Dr. A. R. Barron, M. D. Healy
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Aluminium Research Board gefördert.

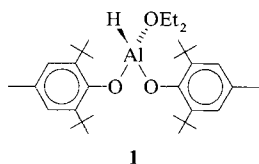
homoleptischen Aryloxid-Verbindungen $M(\text{OAr})_x$, in denen das Metallzentrum eine niedrige Koordinationszahl^[12] und häufig auch eine niedrige Oxidationsstufe hat^[13], ermöglicht. Alle Versuche^[4, 5] ein dreifach koordiniertes homoleptisches Aluminiumaryloxid herzustellen, schlugen jedoch bislang fehl, auch wenn so extreme Reaktionsbedingungen wie bei der Thermolyse von AlEt_3 in reinem 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol HOAr^* ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$) angewendet wurden^[5b]. In allen Fällen konnten lediglich die Bisaryloxid-Verbindungen $\text{AlR}(\text{OAr}^*)_2$ isoliert werden. Diese Ergebnisse legten nahe, daß die Bildung der Trisaryloxid-Verbindungen – im Gegensatz zu den Thiolat-Analoga^[6] – aufgrund der sterischen Hinderung nicht möglich ist. Wir berichten nun jedoch über die einfache Herstellung von $\text{Al}(\text{OAr}^*)_3$ durch Umsetzen von HOAr^* mit LiAlH_4 .

Die Reaktion von LiAlH_4 mit drei Moläquivalenten HOAr^* in Et_2O liefert ein Gemisch von $\text{Li}(\text{OAr}^*)(\text{OEt}_2)$ ^[7] und **1** [Gl. (a)]. Verbindung **1** läßt sich leicht durch fraktio-



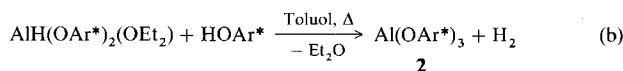
nierende Kristallisation aus Et_2O als mäßig luftempfindlicher, farbloser und kristalliner Feststoff isolieren.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt nur Signale für die Protonen des Aryloxidsubstituenten und von koordiniertem Et_2O . Bei -52°C beobachtet man jedoch ein zusätzliches breites Signal ($\delta = 4.53$), das wir einem an das Aluminiumatom koordinierten hydridischen Wasserstoffatom zuordnen^[8]. Das IR-Spektrum von **1** zeigt eine scharfe Bande bei 1896 cm^{-1} , die auf eine terminale Al-H-Gruppe hinweist^[9]. Alle spektroskopischen und analytischen Daten stimmen daher mit der Struktur in Schema 1 überein.



Schema 1.

Wird **1** mit einem weiteren Äquivalent HOAr^* in Toluol unter Rückfluß umgesetzt, so kann $\text{Al}(\text{OAr}^*)_3$ **2** als feuchtigkeitsempfindlicher, farbloser und kristalliner Feststoff quantitativ isoliert werden [Gl. (b)]. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-



Spektren von **2** zeigen nur Resonanzsignale des Aryloxidsubstituenten; das $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein einzelnes Signal bei $\delta = 3.2$ auf. Dieses ^{27}Al -NMR-Signal liegt eigentlich im Bereich der chemischen Verschiebung von sechsfach koordinierten Aluminiumzentren^[9], doch ist der δ -Wert von **2** mit der allgemeinen Tendenz in Einklang, daß bei monomeren dreifach koordinierten Aryloxid-Derivaten mit zunehmendem OAr^* -Substitutionsgrad das Al-Atom stärker abgeschirmt wird: $\text{R}_2\text{Al}(\text{OAr}^*)$ -Verbindungen haben $\delta(^{27}\text{Al})$ -Werte um 190, $\text{RAl}(\text{OAr}^*)_2$ um 100^[5c]. Das Massenspektrum mittlerer Auflösung (70 eV, EI) von **2** zeigt ein Molekülion (m/z 684), das mit der monomeren Struktur in der Gasphase übereinstimmt. Verbindung **2** ist, wie eine Kri-

stallstrukturanalyse ergibt, auch im Festzustand monomer^[10].

Die Molekülstruktur von **2** zeigt Abbildung 1. Verbindung **2** besteht aus diskreten Molekülen und weist keine ungewöhnlichen intermolekularen Abstände auf. Das Aluminiumatom ist trigonal-planar koordiniert [$\Sigma \text{O-Al-O} = 359.9(3)^\circ$]. Der mittlere Al-O-Abstand und der mittlere Al-

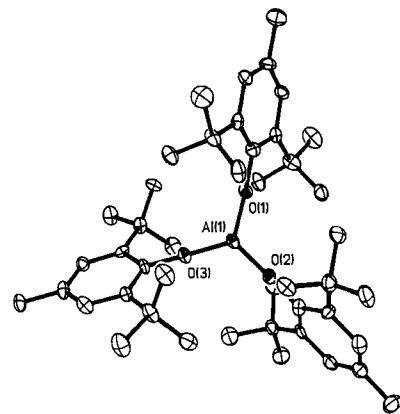


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall.

O-C-Winkel sind $1.648(7)^\circ$ bzw. $177.2(5)^\circ$. Die aromatischen Ringe sind propellerähnlich um das Aluminiumatom angeordnet und ca. 56° aus der AlO_3 -Ebene herausgeneigt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle CH_2Cl_2 (Lösungsmittel beim Umkristallisieren). Die kurzen Al-O-Abstände sind zweifellos auf drei Faktoren zurückzuführen: 1) In **2** ist das Al-Atom sp^2 -hybridisiert, in den häufiger beobachteten vierfach koordinierten Komplexen jedoch sp^3 -hybridisiert; 2) der s-Charakter der Al-O-Bindung ist aufgrund des nahezu linearen Al-O-C-Bindungswinkels erhöht; 3) es besteht eine $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem leeren Al-3p_z -Orbital (z -Achse senkrecht zur AlO_3 -Ebene) und den freien Elektronenpaaren an den Aryloxid-Sauerstoffatomen. Diese Wechselwirkung könnte auch die starke Abschirmung des Aluminiumzentrums – ersichtlich aus dem Hochfeld-verschobenen Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum – erklären.

Experimentelles

1: Eine Suspension von LiAlH_4 (5.00 g, 0.125 mol) in Et_2O (400 mL) wurde bei -78°C mit festem HOAr^* (82.50 g, 0.375 mol) versetzt. **Vorsicht:** Es entwickelt sich Wasserstoff! Das Reaktionsgemisch wird unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur 12 h gerührt. Durch Filtration und anschließende fraktionierende Kristallisation läßt sich **1** isolieren. Verbindung **1** löst sich besser in Ether als $\text{Li}(\text{OAr}^*)(\text{OEt}_2)$ und kristallisiert daher als zweite Verbindung. Isolierte Ausbeute: ca. 70%. Fp = $136\text{--}140^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , TMS ext): $\delta = 7.22$ (4H, s, C_6H_2), 3.68 (4H, m, OCH_2), 2.30 (6H, s, CH_3), 1.59 (36H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.64 (6H, m, OCH_2CH_3); (-52°C) $\delta = 4.53$ (br.s, Al-H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , TMS ext): $\delta = 154.21$ (O-C), 138.80 (o-C), 126.48 (m-CH), 126.28 (p-C), 66.06 (O-CH₂), 35.39 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.36 (CH_3), 11.67 (OCH_2CH_3); $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (78 MHz, C_6D_6 , TMS ext): $\delta = 151.71$ (O-C), 138.51 (o-C), 128.64 (m-C), 126.77 (p-C), 35.45 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.49 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.25 (CH_3); $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (78 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ext): $\delta = 3.2$ ($w_{1/2} = 585 \text{ Hz}$); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1896$ (s), 1460 (vs), 1421 (s), 1387 (m), 1318 (w), 1258 (s), 1203 (m), 1147 (w), 1124 (w), 1088 (m), 1022 (m), 994 (m), 953 (w), 901 (s), 899 (m), 793 (m), 763 (m), 722 (w), 692 (m).

2: Eine Lösung von **1** in Toluol (4.00 g, 7.40 mmol) wurde mit HOAr^* (1.63 g, 7.41 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h zum Rückfluß erhitzt. **Vorsicht:** Es entwickelt sich Wasserstoff! Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Pentan (-20°C) kristallisiert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus CH_2Cl_2 erhalten. Ausbeute: ca. 90%. Fp = $116\text{--}124^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , TMS ext): $\delta = 7.11$ (2H, s, C_6H_2), 2.19 (3H, s, CH_3), 1.51 (18H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , TMS ext): $\delta = 151.71$ (O-C), 138.51 (o-C), 128.64 (m-C), 126.77 (p-C), 35.45 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.49 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.25 (CH_3); $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (78 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ext): $\delta = 3.2$ ($w_{1/2} = 585 \text{ Hz}$); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1422$ (s), 1390 (m), 1363 (m), 1295 (m), 1265 (s), 1209 (m), 1184 (w), 1157 (w), 1125 (m), 1081 (w), 1026 (w),

Eingegangen am 15. Januar 1992 [Z 5124]

CAS-Registry-Nummern:

1, 141635-57-6; 2, 141635-58-7; 2 · 2 CH₂Cl₂, 141635-59-8; LiAlH₄, 16853-85-3.

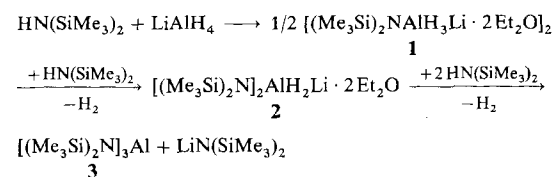
- [1] D. C. Bradley, *Adv. Chem. Ser.* **1959**, 23, 10.
- [2] a) R. A. Anderson, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2153; b) A. G. Goel, R. C. Mehrotra, *Indian J. Chem. Sect. A* **1978**, 16, 428; c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1499; d) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 27, 183; e) J. Calabrese, M. A. Cushing, Jr., S. D. Ittel, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 867; f) H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *ibid.* **1988**, 27, 1132; g) M. F. Lappert, A. Singh, R. G. Smith, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 164; h) K. H. Whitmire, H. W. Roesky, S. Brooker, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, C4.
- [3] B. Çetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2089; M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1383.
- [4] a) M. D. Healy, D. A. Wierda, A. R. Barron, *Organometallics* **1988**, 7, 2543; b) M. D. Healy, J. W. Ziller, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2949.
- [5] a) M. Skowronska-Ptasinska, K. B. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, M. Carewska, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 403; b) A. P. Streve, R. Mulhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, S. D. Ittel, *Organometallics* **1988**, 7, 409; c) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 37.
- [6] K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2633.
- [7] B. Çetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2086.
- [8] A. R. Barron, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1986**, 5, 1897.
- [9] A. W. Appleby, A. C. Warren, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 167.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 2 · 2 CH₂Cl₂: Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 12.903(9)$, $b = 13.911(8)$, $c = 16.201(9)$ Å, $\alpha = 99.71(5)^\circ$, $\beta = 103.16(5)^\circ$, $\gamma = 114.63(6)^\circ$, $V = 2457(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.155$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.295$ mm⁻¹, 6348 unabhängige Reflexe, 3758 beobachtet ($I > 6\sigma(I)$), $R = 0.083$, $R_w = 0.085$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56189, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Strukturen zweier hochreaktiver Intermediate bei der LiAlH₄-Reduktion im Festkörper und in Lösung: [(Me₃Si)₂NAIH₃Li · 2 Et₂O]₂ und [(Me₃Si)₂N]₂AlH₂Li · 2 Et₂O**

Von Andreas Heine und Dietmar Stalke*

Lithiumaluminiumhydrid LiAlH₄ ist sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Synthese ein vielseitiges und weitverbreitetes Reduktionsmittel und Hydrierungsreagens^[1, 2]. Obwohl man von mehr als 60 funktionellen Gruppen weiß, daß sie mit LiAlH₄ reagieren, ist doch sehr wenig über die reaktiven Intermediate dieser Umsetzungen bekannt. Wir berichten hier von der Isolierung der Intermediate **1** und **2**.

Die Gesamtreaktion, die zur trisubstituierten Aluminiumverbindung **3**^[3, 4] führt, vollzieht sich stufenweise, wobei das



[*] Dr. D. Stalke, Dipl.-Chem. A. Heine
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

reaktive monosubstituierte Intermediat **1** und das disubstituierte Intermediat **2** isoliert werden können. Obwohl die Isolierung von **1** und **2** nicht beweist, daß diese Verbindungen Intermediate des oben vorgeschlagenen Reaktionspfades sind, so wäre es dennoch chemisch plausibel. LiAlH₄ wurde in Diethylether mit Bis(trimethylsilyl)amin umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wurden Kristalle von **1** nach drei Tagen bei -35°C erhalten. Diese Kristalle wurden bei -50°C direkt aus der Mutterlauge auf das Diffraktometer montiert; dadurch wurde die Röntgenstrukturanalyse möglich. Bei ca. -30°C beginnen die farblosen Kristalle wie Champagner zu perlen und wandeln sich in ein weißes, unlösliches Pulver um. Wir nehmen an, daß Wasserstoff abgegeben wird.

1 (Abb. 1) ist im festen Zustand ein Dimer^[5]. Die Aluminiumatome im zentralen achtgliedrigen Al₂H₄Li₂-Ring sind jeweils von drei Wasserstoffatomen und einem N(SiMe₃)₂-

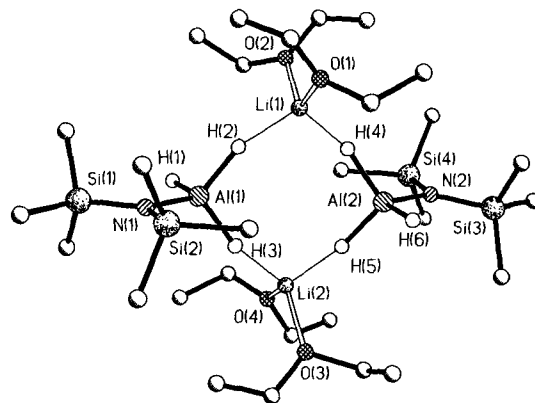


Abb. 1. Struktur des reaktiven Intermediates [(Me₃Si)₂NAIH₃Li · 2 Et₂O]₂. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Al1-H2 163(4), Al1-H3 158(4), Al2-H4 166(4), Al2-H5 161(4), Al1-H1 158(5), Al2-H6 161(4), Li1-H2 181(4), Li1-H4 174(4), Li2-H3 180(4), Li2-H5 176(4), Al1-N1 185.5(3), Al2-N2 186.0(3), mittlere Li-O 193.1(8), mittlere Si-N 171.3(3), mittlere H-Al-H 107(2), mittlere H-Li-H 107(2), mittlere Al-H-Li 157(3), mittlere Si-N-Si: 125.6(2), mittlere Al-N-Si 117.2(2).

Ligand umgeben. Die Lithiumatome verbinden die beiden (Me₃Si)₂NAIH₃-Einheiten durch Li-H-Kontakte. Desweiteren werden jeweils zwei Ethermoleküle an ein Li-Atom koordiniert. Der durchschnittliche Li-H-Abstand in **1** beträgt 177.7 pm und ist somit signifikant kürzer als in festem LiH (204.0 pm)^[6] oder gar in LiAlH₄ (188–216 pm)^[7]. Unseres Wissens wurde nur ein kürzerer Li-H-Kontakt in (tBu₃AlHLi)₂ gefunden (168 und 192 pm, durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt)^[8]. Den kürzesten Li-H-Kontakt (159.6 pm) findet man mit Hilfe von spektroskopischen Methoden in molekularem LiH^[9]. Der durchschnittliche Al-H-Abstand von 161.0 pm stimmt mit Literaturwerten überein^[8, 10–12].

Die Zugabe von HN(SiMe₃)₂ zu LiAlH₄ in Diethylether, über 3 h unter Rückfluß Erhitzen und 12 h Rühren bei Raumtemperatur führen zur Bildung des disubstituierten Intermediates **2**. Kristalle wurden bei -18°C erhalten^[5]. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktion nach Substitution von zwei Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)amin gestoppt, ohne daß das dreifach substituierte Produkt **3** entsteht. Kristalle von **2** wurden bei ca. -10°C auf das Diffraktometer montiert, da sie bei +5°C zu perlen beginnen. Auch sie verlieren vermutlich Wasserstoff. Abbildung 2 zeigt die monomere Struktur von **2** im festen Zustand. Das auffälligste Merkmal ist der zentrale, viergliedrige drachenförmige AlH₂Li-Ring, in dem das Lithiumatom die beiden alumi-