

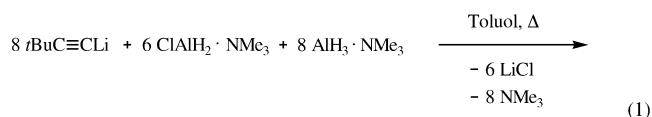
Clusterverbindungen**Ein dreifach AlH_2 -koordiniertes Kohlenstoffatom als Teil eines Carbaalanats****

Andreas Stasch, Herbert W. Roesky,*
Paul von Ragué Schleyer und Jörg Magull

Professor F. Albert Cotton gewidmet

Carbaalane^[1] wurden erstmals von Wilke und Schneider^[2] hergestellt und 1999 von Uhl und Breher eindeutig charakterisiert.^[3] Die Dianionen der Carbaalane, die Carbaalanate, sind bislang unbekannt, obwohl die entsprechenden Carbaboranate weit verbreitet sind. Einige der Carbaboranate zählen zu den am schwächsten koordinierenden Anionen und stabilisieren reaktive kationische Spezies, die nur aufgrund der einzigartigen Eigenschaften dieser Anionen isoliert werden konnten.^[4]

Durch Umsetzung von terminalen Alkinen mit drei Äquivalenten $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ in siedendem Toluol hatten wir die Carbaalane $[(\text{AlH})_6(\text{AlNMe}_3)_2(\text{CCH}_2\text{R})_6]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, CH_2SiMe_3) in guten Ausbeuten erhalten.^[5] Dagegen ergab die Reaktion von $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ mit $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ unter den gleichen Bedingungen nur Spuren von $[(\text{AlH})_6(\text{AlNMe}_3)_2(\text{CCH}_2t\text{Bu})_6]$, das zudem nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Wegen des niedrigen Siedepunktes von $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ (37–38°C) verflüchtigt sich die Verbindung aus dem Reaktionsgemisch, bevor sie reagieren kann. Aus diesem Grund entschieden wir uns, festes $t\text{BuC}\equiv\text{CLi}$ (synthetisiert aus $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ und $n\text{BuLi}$ in Hexan) mit den entsprechenden Anteilen $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ und $\text{ClAlH}_2\cdot\text{NMe}_3$ umzusetzen [Gl. (1)]. $\text{ClAlH}_2\cdot\text{NMe}_3$ wurde in situ durch Zugabe eines Äquivalents Me_3SiCl zu drei Äquivalenten $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ hergestellt. Beim Zusammengießen der Reagentien (bei 0°C oder Raumtemperatur) findet eine exotherme Reaktion statt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt, 45 min unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Aus der Reaktionslösung



1

wurden bei Raumtemperatur und bei 4°C farblose Kristalle erhalten.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6] ergab die Zusammensetzung $\{\{t\text{BuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3\text{Li}\}_2\}(\text{AlH})_8(\text{CCH}_2t\text{Bu})_6\} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (**1**·2C₇H₈; Abbildung 1). Der zentrale Teil des Moleküls ist ein Carbaalanatcluster, $[(\text{AlH})_8(\text{CCH}_2t\text{Bu})_6]^{2-}$, der isolelektronisch zu dem bereits charakterisierten Carbaalan $[(\text{AlX})_6(\text{AlNMe}_3)_2(\text{CCH}_2\text{R})_6]$ (X = H, Cl) ist und daher die gleiche aromatische Stabilisierung aufweist.^[5] Zwei Lithiumionen koordinieren über Hydridbrücken an die neutrale $[t\text{BuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Einheit, in der drei $\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Gruppen kovalent an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Die drei Al-Atome sind fehlgeordnet mit zwei unterschiedlichen Positionen (ca. 68 % für Al(A) und ca. 32 % für Al(B)) für jedes Al-Atom (Abbildung 2). Dennoch binden sie an die gleichen NMe₃-Gruppen. In der neutralen $[t\text{BuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Einheit ergeben sich Al-C-Bindungslängen von 193.5(4) bis 201.9(4) pm für die Al(A)-Atome und von 191.0(4) bis 204.2(4) pm für die Al(B)-Atome. Die Al-N-Bindungslängen variieren von 206.1(3) pm [Al(1A)-N(1)] bis 221.2(5) pm [Al(2B)-N(3)]. Nach einem Vergleich mit zuvor beschriebenen Systemen sind die Al-C- und Al-Al-Bindungslängen im Clusteranion im erwarteten Bereich.^[5]

Die ¹H-NMR-Daten von **1** wurden wegen der geringen Löslichkeit in Toluol oder Benzol mit relativ schlechter Auflösung erhalten; sie sind aber nicht im Widerspruch zur kristallographisch ermittelten Zusammensetzung. EI-Massenspektrometrie lieferte kein Molekülion oder ein charakteristisches Fragment, und auch die im ESI-Massenspektrum (verdünnnte Lösung in Toluol) auftretenden Fragmente konnten nicht zugeordnet werden. Das IR-Spektrum zeigt mehrere Absorptionen der Al-H-Bindungen zwischen 1768 und 1650 cm⁻¹. Die Reaktionsmischung und der isolierte Feststoff nehmen beim Kontakt mit Spuren von Luft eine violette bis lila Färbung an, die über einen längeren Zeitraum beständig ist, wenn die oxidierte Lösung bei tiefer Temperatur aufbewahrt wird (Raumtemperatur: Stunden, –25°C: Tage). Ein EPR-Spektrum einer luftoxidierten, verdünnten violetten Lösung von **1** zeigt bei Raumtemperatur keine Resonanz. Eine solche Violettfärbung konnten wir bei mehreren (aber nicht allen) Reaktionsgemischen beobachten, die $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ und $t\text{BuC}\equiv\text{C}$ -Einheiten enthalten. Die Synthese von **1** ist reproduzierbar, und die Kristallstruktur konnte zweimal aus unterschiedlichen Reaktionsansätzen nach der gleichen Präparationsmethode bestimmt werden.

DFT-Rechnungen auf dem B3LYP6-311+G**-Niveau für das vereinfachte Modell $[\text{H}_3\text{CC}(\text{AlH}_2\cdot\text{NH}_3)_3\text{Li}]^+$ (optimiertes C₃-Symmetrieminimum) geben die Strukturbefunde wieder und zeigen, dass Li⁺ stark mit den drei *endo*-Al-H-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. A. Stasch, Prof. Dr. J. Magull
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-393373
E-mail: hroesky@gwdg.de
Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Computational Chemistry Annex
The University of Georgia
Athens, GA 30602-2525 (USA)
und
Institut für Organische Chemie 1
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Göttinger Akademie der Wissenschaften unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

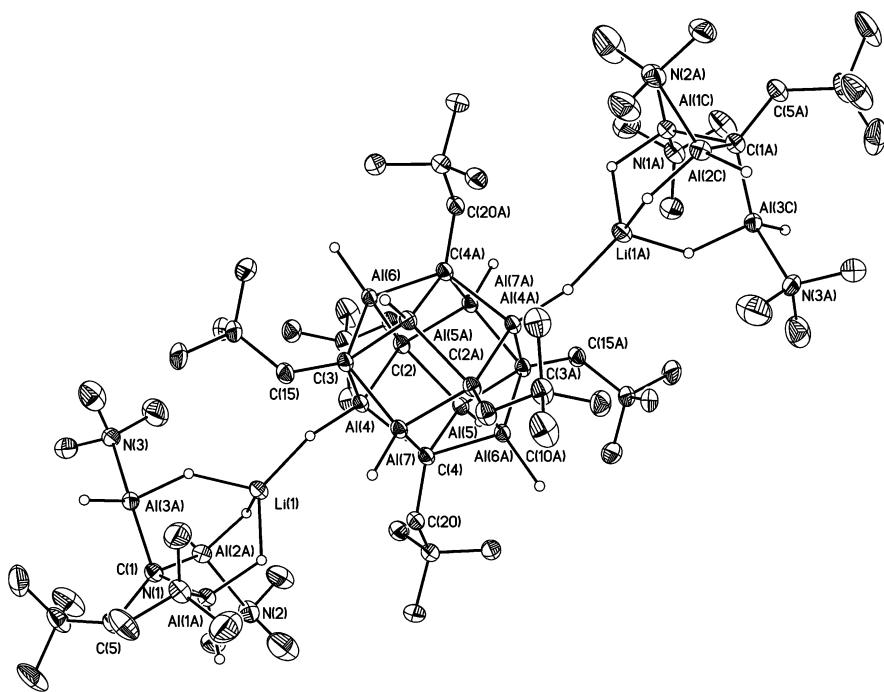


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**; nur Wasserstoffatome am Aluminium sind dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Al(1A)-C(1) 201.9(4), Al(2A)-C(1) 196.1(4), Al(3A)-C(1) 193.5(4), Al(1B)-C(1) 191.0(4), Al(2B)-C(1) 204.2(4), Al(3B)-C(1) 196.5(4), Al(1A)-N(1) 206.1(3), Al(2A)-N(2) 206.7(3), Al(3A)-N(3) 213.2(4), Al(1B)-N(2) 216.8(4), Al(2B)-N(3) 221.2(5), Al(3B)-N(1) 217.4(4), Al(4)-C(2) 202.7(3), Al(5)-C(2) 210.3(3), Al(4)-Al(7) 257.0(1), Al(5)-Al(6) #1 262.5(1); Al(2A)-C(1)-Al(1A) 103.76(16), C(1)-Al(1A)-N(1) 117.68(14), Al(7) #1-Al(5)-Al(4) 87.65(4), Al(5) #1-Al(7)-Al(6) #1 93.10(4).

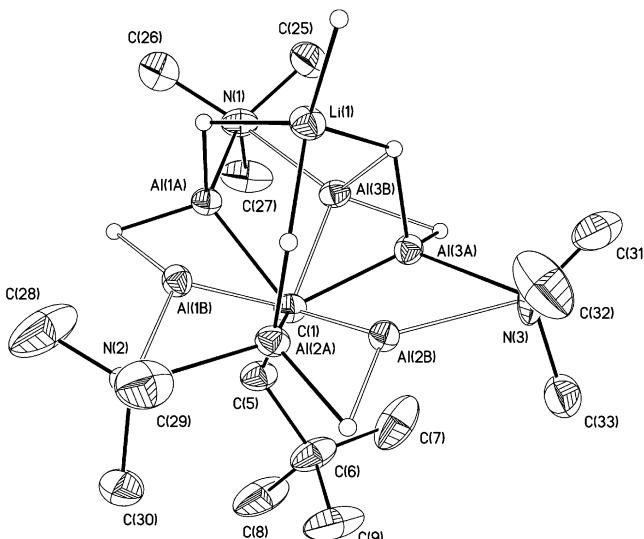


Abbildung 2. Fehlgeordnete $[t\text{BuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3\text{LiH}]$ -Einheit von **1**. Wasserstoffatome zwischen Al(B)-Atomen zum Li(1) wurden nicht gefunden. Ein kleiner Abstand wurde für das Wasserstoffatom zwischen Al(3A) und Li(1) und Al(3B) gefunden.

Bindungen wechselwirkt. Infolgedessen sind diese Al-H-Bindungen verlängert (von 160.2 auf 165.1 pm), wohingegen die terminalen Al-H-Bindungen verkürzt sind (von 163.3 auf 159.8 pm). Das Li^+ -Ion (natürliche Ladung + 0.90) passt gut

in die „Tasche“, in der es elektrostatisch mit den drei Al-H-Bindungen wechselwirkt. Die natürliche Ladung an diesen drei Hydrid-Wasserstoffen erhöht sich von –0.36 auf –0.45 durch Koordination mit Li^+ . Die resultierende sehr große Bindungsenergie der Li^+ -Bindung an das freie $[\text{H}_3\text{CC}(\text{AlH}_2\cdot\text{NH}_3)_3]$ -Moleköl (77.5 kcal mol^{–1}, berechnet mit Nullpunktsenergiekorrektur) stabilisiert den Komplex beträchtlich. Im Kristall wechselwirkt das Li^+ an seiner vierten Koordinationsstelle mit einem weiteren Al-H-Wasserstoff des Dianions.

Wie oben erwähnt, hatte die Reaktion von terminalen Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) mit drei Äquivalenten $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ unter ähnlichen Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur und Zeit) wie für **1** beschrieben, zu einem kondensierten Cluster $[(\text{AlH})_6(\text{AlNMe}_3)_2(\text{CCH}_2\text{R})_6]$ mit aromatischer Stabilisierung geführt.^[5] In den Reaktionsgemischen wurden keine reaktiven Zwischenstufen wie $\text{RCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3$ nachgewiesen.

Aus den Rechnungen und dem chemischen Verhalten der Carbaalane folgern wir, dass die Koordination zum Lithium die $[\text{tBuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Einheit stabilisiert und die Kondensation zu einem Cluster verhindert. In der Borchemie ist die analoge Verbindung $t\text{BuCH}_2\text{C}(\text{BCl}_2)_3$ bekannt.^[7] Verbindungen dieses Typs werden durch Hydroborierung von $t\text{BuC}\equiv\text{CBrCl}_2$ mit in situ hergestelltem HBCl_2 gewonnen und können nachfolgend in *closo*- C_2B_3 -Carborane überführt werden. Kürzlich wurde eine Verbindung mit einem $[(\text{Me}_2\text{Al})_2(\mu-\text{CH})(\text{AlCl}_2\text{Me}_2)_2]^-$ -Ion, in dem eine zentrale C-H-Einheit von vier Aluminiumatomen umgeben ist, durch eine C-H-Aktivierungsreaktion synthetisiert.^[8] In **1** wirkt die $[\text{tBuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Einheit als Chelatligand zum Lithiumatom. Offenbar spielt auch das eingesetzte Organolithiumreagens eine entscheidende Rolle bei der Bildung des Carbaalanats über Aluminatzwischenstufen.

Zusammengefasst haben wir das erste Carbaalanat, $[(\text{AlH})_8(\text{CCH}_2\text{tBu})_6]^{2-}$, als Dilithiumsalz hergestellt und strukturell charakterisiert. Diese Einheit ist in der Lage, das neutrale $[\text{tBuCH}_2\text{C}(\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3)_3]$ -Moleköl durch Koordination der Hydrid-Wasserstoffatome an das Lithiumion zu stabilisieren. Obwohl die aromatischen Carbaalane unter protischen Bedingungen nicht so stabil sind wie viele Carborane, konnten wir ihre Stabilität durch Rechnungen und ihr Reaktionsverhalten belegen. Deshalb sind die isoelektronischen Carbaalanate eine vielversprechende Substanzklasse zur Isolierung reaktiver Spezies.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter einer trockenen und sauerstofffreien Atmosphäre (N_2 oder Ar) mit Schlenk- und Trockenboxtechniken durchgeführt. **1:** Me_3SiCl (1.56 mL, 1.34 g, 12.4 mmol, 0.95 Äquiv.) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer Lösung von $AlH_3 \cdot NMe_3$ (51.5 mL einer 0.8M Lösung in Toluol, 41.2 mmol, 3.15 Äquiv.) gegeben und 20 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit einem Eisbad gekühlt und in einer Portion zu festem $tBuC\equiv CLi$ (1.15 g, 13.1 mmol, 1.0 Äquiv.) gegeben, wobei eine exotherme Reaktion eintrat. Die Suspension wurde 20 min gerührt, 45 min unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Über Nacht kristallisierten aus der Lösung farblose Kristalle von **1·2C₇H₈**. Nach Filtration konnten durch Aufbewahrung bei 4°C innerhalb einiger Wochen Einkristalle von **1·2C₇H₈** erhalten werden. Ausbeute: 1.63 g (62%); Schmp.: >180°C (Zers. zu einem grauen Feststoff); die NMR-Spektren sind wegen der geringen Löslichkeit von schlechter Qualität, und ihre Interpretation ist fraglich. ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 5.3, 3.9 (s, sehr breit, 20H, Al-H), 2.52, 2.40–2.30 (m, 16+4H, CH₂), 1.93 (s, 54H, NMe₃), 1.49, 1.46, 1.44 ppm (mehrere Singulets, 54+18H, tBu); NMR-Experimente in C₇D₈ bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben ähnliche Ergebnisse mit verschiedenen Signalen. ⁷Li-NMR (116.6 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 0.36 (s) und ein schwächeres Signal bei –0.4 ppm. ¹³C-NMR (123.8 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 54.4 (breit), 51.1, 49.9, 49.4, 47.5 (NCH₃), 35.9, 35.8, 35.6, 30.9, 30.7, 30.5, 30.2 ppm; IR (Nujol, KBr-Platten): ν = 1768, 1746, 1680, 1650, 1262, 1099, 1032, 1008, 890, 800, 755, 722, 640 cm⁻¹; Elementaranalyse ber. für C₈₀H₁₇₈Al₁₄Li₂N₆ (%): C 59.46, H 11.10, N 5.20; gef.: C 59.02, H 11.30, N 5.31.

Details zu den Rechnungen werden in den Hintergrundinformationen mitgeteilt.

Eingegangen am 29. Juli 2003 [Z52502]

Stichwörter: Alane · Aluminium · Carbaalane · Clusterverbindungen · Hydride

- [1] W. Uhl, F. Breher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1–11.
- [2] G. Wilke, W. Schneider, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 1462–1467.
- [3] W. Uhl, F. Breher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1578–1580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1477–1479.
- [4] Einige Beispiele: a) K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliot, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, 297, 825–827; b) C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolksar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, 289, 101–104; c) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133–139.
- [5] A. Stasch, M. Ferbinteanu, J. Prust, W. Zheng, F. Cimpoesu, H. W. Roesky, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5441–5448.
- [6] **1·2C₇H₈:** C₈₀H₁₇₈Al₁₄Li₂N₆; Stoe-IPDS-II-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.073$ pm); Kristallabmessungen: 0.30 × 0.20 × 0.20 mm³, monoklin, C2/c, $a = 2075.32(5)$, $b = 1973.34(8)$, $c = 2698.09(7)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.926(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 10625.4(6)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{ber} = 1.01$ Mg m⁻³, Absorptionskoeffizient: 0.164 mm⁻¹, θ : 1.45–23.50°, Indexgrenzen: $-23 \leq h \leq 23$, $-22 \leq k \leq 22$, $-30 \leq l \leq 30$; Zahl der Reflexe gemessen/unabhängig: 65409/7809, $R_{int} = 0.0443$, beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]: 6940, Vollständigkeit an θ : 99.4 %, Daten/Restraints/Parameter: 7809/0/521, Goodness-of-Fit an F^2 : 1.007, endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0658$, $wR_2 = 0.1616$, R -Werte (alle Daten): $R_1 = 0.0728$, $wR_2 = 0.1673$; Restelektronendichte (größtes Maximum und Minimum): 897 und –682 e nm⁻³. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mithilfe von SHELX-97 mit Full-Matrix-Least-Squares an F^2 verfeinert (G. M. Sheldrick, Programme zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1997). Die Al-H-Wasserstoffatome wurden gefunden und sind

frei verfeinert. Andere Wasserstoffatome wurden an ihren Positionen gesetzt und gerechnet. CCDC-216081 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1293–1300.
- [8] P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 1992–1994.