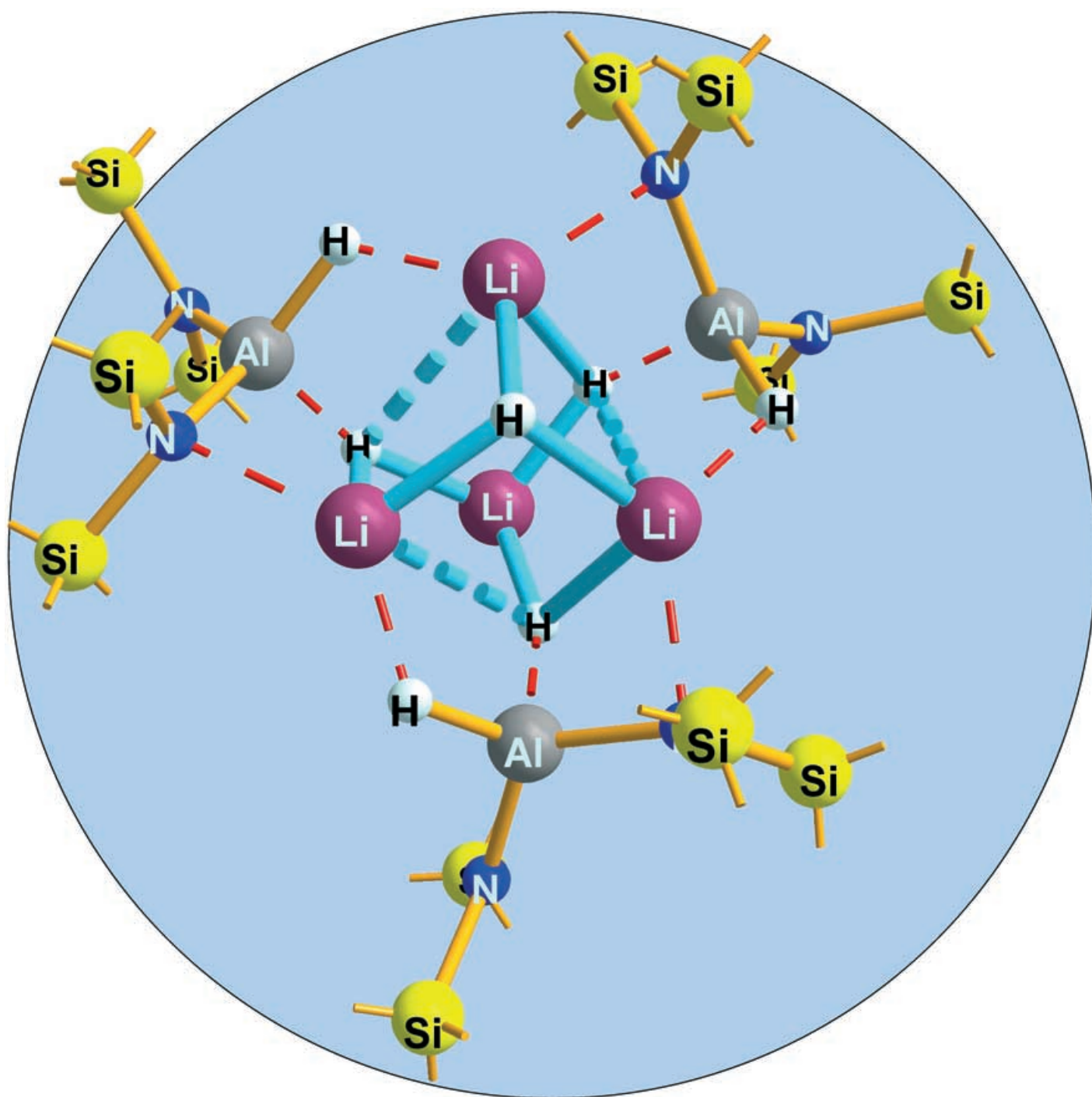


Zuschriften



Ein Li_4H_4 -Würfel lässt sich durch die Koordination von drei $\text{HAl}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ -Liganden in molekularer Form isolieren. Aus sterischen Gründen ist keine Koordination eines vierten Liganden möglich, wodurch ein Aggregat von nahezu perfekter C_3 -Symmetrie entsteht. Mehr dazu findet sich in der Zuschrift von M. Veith et al. auf den folgenden Seiten.

Henkel entstehen. Von den Hexamethyldisilazyl-Gruppen, die an die Aluminiumatome gebunden sind, koordiniert jeweils eine trotz ihrer schwachen Lewis-Basizität an die Lithiumatome Li1, Li3 und Li4, was sich aus den relativ kurzen Li-N-Abständen ergibt (siehe Abbildung 1). Durch die Einschubung der Al-H-Einheiten in die drei Kanten des Li_4H_4 -Kubus werden die Abstände Li1-H6, Li3-H4 und Li4-H5 stark aufgeweitet, was durch die gleichzeitige N-Koordination an diesen Atomen noch verstärkt wird (Abbildung 1). Das unterschiedliche Koordinationsverhalten der jeweiligen beiden Hexamethyldisilazyl-Gruppen ist auch aus der Winkelsumme um die Stickstoffatome ersichtlich; für N1, N4 und N5 findet man nahezu trigonal-planare Strukturen, während N2, N3 und N6 leicht pyramidalisiert sind. Die Lithiumatome Li1, Li3 und Li4 sind annähernd tetraedrisch von drei Hydrid-Liganden und einer Stickstoffbase koordiniert, während Li2 trigonal-pyramidal von Hydriden umgeben ist. Die Hydride können in drei Kategorien unterteilt werden: H(1–3) bilden gewinkelte Brücken (Mittelwert: 117°) zwischen Lithium- und Aluminiumatomen, H(4–6) sind annähernd trigonal-planar von den Metallatomen koordiniert, während H7 singular trigonal-pyramidal (mittlerer Winkel: $100.6(3)^\circ$) von Lithiumatomen umgeben ist. Das Wasserstoffatom H7 ist damit zumindest im kinetischen Sinne am einfachsten zugänglich (siehe unten).

Die beiden anderen Hauptprodukte der Reaktion bilden in ihren Kristallstrukturen Koordinationspolymere (Abbildungen 2 und 3). Bei $[\{\text{Li}\{\text{H}(\text{O}t\text{Bu})_2\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_n]$ (**2**) entstehen über nahezu lineare Li-H-Al-Wasserstoffbrücken aus zwei kristallographisch unterschiedlichen Einheiten eindimensionale helicale Gebilde, die formal aus den Aluminat-Einheiten $\{\text{H}(\text{O}t\text{Bu})_2\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ bestehen, die über die Sauerstoffatome der Alkoholreste das formale Lithium-Kation chelatisieren (Abbildung 2).^[20] Die Lithiumatome sind verzerrt trigonal-planar von Sauerstoff- und Wasserstoffatomen koordiniert, und die Hexamethyldisilazyl-Substitu-

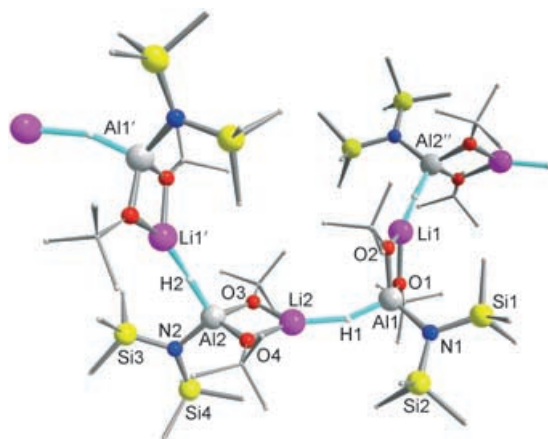


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** gemäß Röntgenstrukturanalyse. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–H1 1.61(1), Al2–H2 1.61(1), Li1–H2 1.95(2), Li2–H1 1.86(2), Al1–N1 1.843(5), Al1–O1 1.769(4), Al1–O2 1.788(4), Li1–O1 1.910(7), Li1–O2 1.924(7), Al2–N2 1.848(5), Al2–O3 1.780(4), Al2–O4 1.771(4), Li2–O3 1.883(7), Li2–O4 1.890(7); O1–Li1–O2 82.2(1), O1–Al1–O2 90.27(8), Al1–H1–Li2 159.3(2), O3–Li2–O4 83.7(1), O3–Al2–O4 90.32(8), Al2–H2–Li1 164.7(2).

enten bilden einfache terminale Liganden an den Aluminiumatomen. Als Beispiel für ein isoliertes Lithiumalanat, das **2** chemisch sehr nahe kommt, sei auf $[\text{Li}(\text{OEt}_2)(\mu\text{OCMe}t\text{Bu})_2\text{Al}(\text{H})(\text{OCMe}t\text{Bu})]$ verwiesen, bei dem die Polymerisation durch Addition der Et_2O -Base an das Lithiumatom verhindert wird.^[15]

Bemerkenswert ist die Kristallstruktur von **3** (Abbildung 3).^[20] Im Kristall verlaufen zwei kristallographisch un-

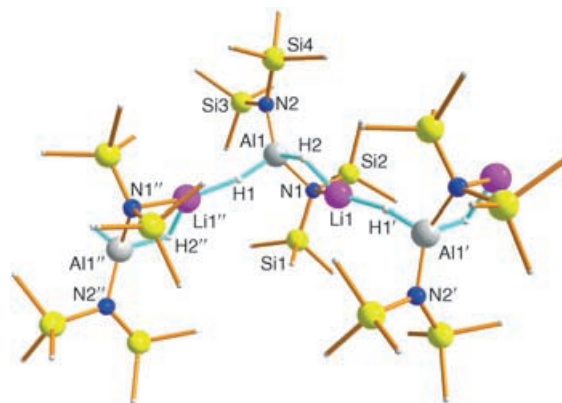
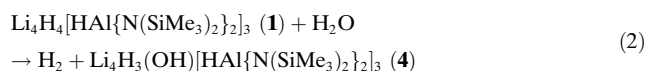


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3** gemäß Röntgenstrukturanalyse (nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen, aber strukturell sehr ähnlichen Polymere ist gezeigt). Wichtige (auch gemittelte) Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–H1 1.52(1), Al1–H2 1.79(1), Al1–N1 1.932(5), Al1–N2 1.846(5), Li1–H2 1.62(2), Li1–H1 1.81(2), Li1–N1 2.135(8), N1–Si(1,2) 1.752(9), N2–Si(3,4) 1.745(1); H2–Al1–N1, Al1–N1–Li1, N1–Li1–H2, Li1–H2–Al1 101.6(2), Li1–H1–Al1 166.8(2).

abhängige Stränge von $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2])_n]$ in Form von Al-H-Li-H-Al-Zick-Zack-Ketten, die überraschenderweise (trotz der schwachen Lewis-Basizität des Stickstoffatoms in $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$) durch Al-N-Li-Brücken verstärkt sind, sodass Al-N-Li-H-Vierringe entstehen. In einer alternativen Beschreibung wird das Lithiumatom durch zwei Wasserstoffatome und ein Stickstoffatom koordiniert, im Unterschied zum isolierten, molekularen Diethylether-Addukt $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2(\mu\text{H})_2\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$, in dem das Lithiumatom nur durch zwei Hydrid-Wasserstoffatome chelatisiert wird.^[16] Offenbar erfordern die Lithiumatome bei Basenverlust eine Aufweitung der Koordination von 2 auf 3 durch den Silazyl-Liganden.

Setzt man $\text{Li}_4\text{H}_4[\text{HAl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]_3$ (**1**) mit einer geringen Menge Wasser um, so reagiert von den sieben Hydridatomen nur H7 (Abbildung 1), das im Hydrolyseprodukt $\text{Li}_4\text{H}_3(\text{OH})[\text{HAl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]_3$ (**4**) durch eine OH-Gruppe substituiert ist (Abbildung 4 und Reaktionsgleichung (2)).



Die Struktur von **4** ähnelt in vielfacher Hinsicht derjenigen von **1**, da der gesamte korbartige $\text{Li}_4\text{H}_3[\text{HAl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]_3$ -Teil in beiden Molekülen weitgehend identisch ist (Abbildungen 1 und 4;^[20] **1** und **4** kristallisieren in unterschiedlichen Kristallgittern und sind damit nicht isotyp).

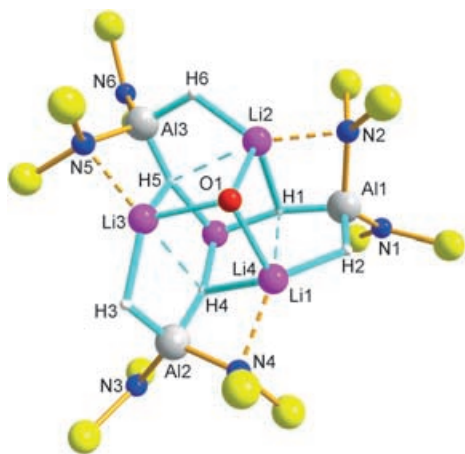


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4** gemäß Röntgenstrukturanalyse. Die Methyl-Gruppen der Trimethylsilyl-Einheiten (gelb: Si) sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Wichtige (gemittelte) Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li(1,2,3) 2.183(9), Al(1,2,3)–N(2,4,6) 1.896(5), Al(1,2,3)–N(1,3,6) 1.841(5), Li4–H(1,4,5) 1.85(1), Li(1,2,3)–H(2,6,3) 1.90(1), Al(1,2,3)–H(2,3,6) 1.57(1), Al(1,2,3)–H(1,4,5) 1.62(2); Li1–O1–Li2 94.5(1), Li2–O1–Li3 94.4(1), Li1–O1–Li3 94.6(1).

Durch die gegenüber Li–H7 um etwa 0.15 Å längeren Li–O1-Bindungen wird der $\text{Li}_4\text{H}_3[\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ -Korbteil des Moleküls etwas aufgeweitet (die nichtbindenden Li...Li-Abstände sind in **4** um 0.08 Å länger als in **1**), und folgerichtig sind auch die Winkel am Sauerstoffatom O1 spitzer als an H7. Wie aus der Hydrolyse von **1** ersichtlich, dürften die drei H–Al[N(SiMe₃)₂]₂-Henkel die Li_4H_4 -Einheit nicht nur koordinativ stabilisieren, sondern sie schützen sie auch in kinetischer Hinsicht. Nur an der ungeschützten, freien Stelle (H7 in **1**) tritt (bei vorsichtiger Hydrolyse) eine Substitution ein.

Experimentelles

Eine Lösung von 0.79 g (3.84 mmol) $(\text{H}_2\text{AlO}t\text{Bu})_2$ in 5.0 mL Toluol wird langsam unter Rühren bei RT tropfenweise mit einer Lösung von 2.58 g (13.4 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 15.0 mL Toluol versetzt. Nach 18 h Rühren wird die Reaktionsmischung 7 h auf etwa 95 °C erwärmt. Man lässt über Nacht im Ölbad abkühlen und filtriert dann vom ausgefallenen teilkristallinen Niederschlag (Menge: 0.6 g) ab. Aus dem Filtrat bilden sich bei RT farblose Kristalle von **1** (0.05 g, 1.8 %) und **2** (0.40 g, 15.3 %), die sich durch ihren Kristallhabitus unterscheiden. Nach weiterem Einengen fallen weitere Kristalle aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Toluol 0.20 g (7.3 %) farblose Kristalle von **3** liefern. Setzt man eine Lösung von **1** mit feuchtem Toluol um, so bilden sich nach wenigen Stunden Kristalle von **4**. Lösungsmittel jeweils Toluol, **1**: ¹H-NMR(200.13 MHz): δ = 0.38 ppm, ¹³C-NMR (50.3 MHz): δ = 5.96 ppm, ²⁹Si-NMR (39.7 MHz): δ = 0.01 ppm; IR: (Al–H): $\tilde{\nu}$ = 1732, 1700 cm^{−1}; **2**: ¹H-NMR: δ = 0.45 (SiCH), 1.31 ppm (CCH), ¹³C-NMR: δ = 6.04 (SiC), 33.7 (CH), 68.9 ppm (CC), ²⁹Si-NMR: δ = −2.96 ppm; **3**: ¹H-NMR: 0.37 ppm, ¹³C-NMR: δ = 5.90 ppm, ²⁹Si-NMR: δ = 0.25 ppm. **4** wurde nur röntgenographisch charakterisiert.

Eingegangen am 30. Mai 2005

Online veröffentlicht am 31. August 2005

Stichwörter: Alane · Hydride · Lithium · Strukturaufklärung

- [1] D. R. Armstrong, W. Clegg, H. M. Colquhoun, J. A. Danils, R. E. Mulvey, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 630.
- [2] A. Heine, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 25.
- [3] D. L. Reger, J. E. Collins, M. A. Matthews, A. I. Rheingold, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6266.
- [4] H.-H. Giese, H. Nöth, H. Schwenk, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 941.
- [5] H.-H. Giese, T. Haberer, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchold, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4188.
- [6] J. Knizek, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614, 168.
- [7] C. Eaborn, S. M. El-Hamruni, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, M. Hopman, A. Le Gouic, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 3.
- [8] H. H. Giese, T. Haberer, J. Knizek, H. Nöth, M. Warchold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1195.
- [9] T. Haberer, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1003.
- [10] G. Linti, W. Kostler, A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1319.
- [11] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 570, 37.
- [12] C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. Tavakoli, *Organometallics* **1994**, 13, 4143.
- [13] R. J. Wehmschulte, J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6300.
- [14] M. M. Andrianarison, A. G. Avent, M. C. Ellerby, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 249.
- [15] H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, I. Krossing, W. Ponikwar, T. Seifert, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2191.
- [16] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 854.
- [17] D. Hoffmann, T. Kottke, R. J. Lagow, R. D. Thomas, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1537.
- [18] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 381.
- [19] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540.
- [20] Kristalldaten: **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{115}\text{Al}_3\text{Li}_4\text{N}_6\text{Si}_{12}$, $M_r = 1078.12 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 1547.9(3)$, $b = 1960.8(4)$, $c = 4791.7(10) \text{ pm}$, $V = 14543(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.985 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 4736$, Stoe-IPDS-Image-Plate-System, $T = 293 \text{ K}$, $1.57 \leq \theta \leq 18.29^\circ$, 40984 Reflexe, davon 5219 symmetrieunabhängig (SHELXS-86/97), Verfeinerung (SHELXL-93/97) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome; die Wasserstoffatome an den Aluminiumatomen wurden frei verfeinert, während diejenigen an den Kohlenstoffatomen als feste Gruppe behandelt wurden; $R1 = 0.0386$ ($I > 2\sigma_1$), $wR2 = 0.0899$. **2**: $\text{C}_{28}\text{H}_{74}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_4$, $M_r = 683.09 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1065.3(2)$, $b = 2588.1(5)$, $c = 1701.0(3) \text{ pm}$, $\beta = 106.54(3)^\circ$, $V = 4495.8(14) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.009 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1504$, Stoe-IPDS, $T = 293 \text{ K}$, $2.01 \leq \theta \leq 24.06^\circ$, 27817 Reflexe, davon 7004 symmetrieunabhängig, ($R_{\text{int}} = 0.0450$), 7004 Daten, keine Restraints, 387 Parameter, Lösung und Verfeinerung wie bei **1**, $R1 = 0.0369$ ($I > 2\sigma_1$), $wR2 = 0.0908$. **3**: $\text{C}_{24}\text{H}_{75}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{Si}_8$, $M_r = 712.44 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1345.4(3)$, $b = 952.2(2)$, $c = 1898.7(4) \text{ pm}$, $\beta = 100.60(3)^\circ$, $V = 2390.9(9) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.990 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 782$, Stoe-IPDS, $T = 293 \text{ K}$, $2.04 \leq \theta \leq 23.97^\circ$, 14969 Reflexe, davon 6965 symmetrieunabhängig, ($R_{\text{int}} = 0.0701$), 6965 Daten, 1 Restraint, 373 Parameter, Lösung und Verfeinerung wie bei **1**, $R1 = 0.0800$ ($I > 2\sigma_1$), $wR2 = 0.2521$. **4**: $\text{C}_{36}\text{H}_{115}\text{Al}_3\text{Li}_4\text{N}_6\text{OSi}_{12}$, monoklin, Raumgruppe $I2/a$, $a = 2495.5(5)$, $b = 2107.0(4)$, $c = 2974.0(6) \text{ pm}$, $\beta = 96.05(3)^\circ$, $V = 15550(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.977 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 4996$, Stoe-IPDS, $T = 293 \text{ K}$, $1.81 \leq \theta \leq 24.13^\circ$, 48651 Reflexe, davon 11659 symmetrieunabhängig, ($R_{\text{int}} = 0.0970$), 11659 Daten, keine Restraints, 605 Parameter, Lösung und Verfeinerung wie bei **1**,

$R1 = 0.0545$ ($I > 2\sigma_I$), $wR2 = 0.1446$. CCDC 275399 (1), CCDC 275400 (2), CCDC 275401 (3) und CCDC 275402 (4) enthalten 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 CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).