

Notizen

Synthese und Eigenschaften von Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat-Komplexen

Lutz Rösch* und Gerald Altnau

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

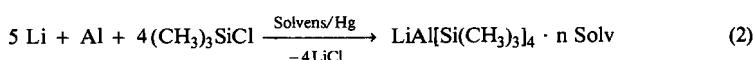
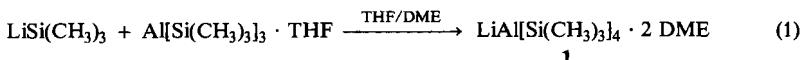
Eingegangen am 28. Mai 1979

Synthesis and Properties of Lithium Tetrakis(trimethylsilyl)aluminate Complexes

Chlorotrimethylsilane reacts with aluminium and lithium in ether in the presence of mercury to form lithium tetrakis(trimethylsilyl)aluminate, coordinated with diethyl ether, tetrahydrofuran, or dimethoxyethane. Unsolvated lithium tetrakis(trimethylsilyl)aluminate results by repeated sublimation of the ether adduct. The IR, Raman, and NMR spectra are discussed.

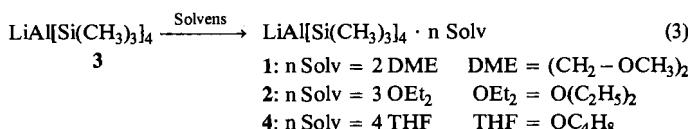
(Trimethylsilyl)metallverbindungen, z. B. Trimethylsilyllithium, sind wertvolle Silylierungsmittel. Die meisten dieser Verbindungen sind entweder instabil und/oder nur sehr schwierig darstellbar bzw. isolierbar. Diesen Nachteil besitzt das kürzlich von uns dargestellte Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat-2-1,2-Dimethoxyethan (1), nicht¹.

1 ist bei Raumtemperatur unter Schutzgas monatelang haltbar und besitzt nach ersten Untersuchungen gute Silylierungseigenschaften. So liefert die Umsetzung von 1 mit Acetaten oder Halogeniden von Zink und Cadmium² oder Titan³) neue Silylmetallverbindungen. Da die Darstellung von 1 lange Reaktionszeit erfordert und nur niedrige Ausbeuten liefert, versuchten wir eine bessere Synthese für 1 zu finden. Außerdem untersuchten wir, ob es möglich ist, Dimethoxyethan durch andere Ether zu ersetzen, um auf diesem Weg solvatsfreies Lithiumtetrakis(trimethylsilyl)aluminat zu erhalten.



2: n Solv = 3 OEt₂

4: n Solv = 4 THF



Um eine Optimierung der Synthese von 1 zu erreichen, war es notwendig, das System Chlortrimethylsilan, Lithium, Aluminium, Quecksilber, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran genauer zu untersuchen. Als wahrscheinlichster Reaktionsweg für die Bildung von 1 wurde hierbei folgen-

der gefunden: Zunächst bildet sich Bis(trimethylsilyl)quecksilber. Dieses reagiert mit Lithium⁴⁾ und Aluminium⁵⁾ in bekannter Weise weiter zu den entsprechenden Silylmetallverbindungen, welche dann gemäß Gl. (1) Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat bilden können.

Gestützt wird dieser Reaktionsverlauf durch die Tatsache, daß es möglich ist, Bis(trimethylsilyl)quecksilber durch Umsetzung von Quecksilber mit Chlortrimethylsilan in Tetrahydrofuran unter Zusatz von Aluminiumgrieß darzustellen⁶⁾ und daß diese Zwischenverbindung in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Synthese auftritt.

Unter Berücksichtigung der Bedingungen für die Bildung der obengenannten Zwischenstufen betrug die Ausbeute nach 12 h Reaktionszeit an sublimierter Substanz 44,5%, bezogen auf Lithium. Damit ist **1** die am leichtesten zugängliche (Trimethylsilyl)metallverbindung geworden.

Die Entfernung des koordinierten Lösungsmittels in **1** durch Erhitzen im Vakuum gelingt nicht, da 1,2-Dimethoxyethan als Chelat zu stark gebunden ist. Ein solvatfreies Produkt sollte aber über ein Diethylether-Addukt zugänglich sein. Das Diethylether-Addukt erhält man in guten Ausbeuten gemäß Gl. (2) unter Beachtung der bei der Synthese von **1** erforderlichen Bedingungen.

Als Nebenprodukt kann bei dieser Reaktion $[(CH_3)_3Si]_3Al \cdot OEt_2$ in Mengen bis zu 30 g isoliert werden.

Sublimiert man **2** im Hochvakuum, so wird der Ether langsam abgespalten, und man erhält nach mehrfacher Sublimation freies Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat (**3**). Das farblose, kristalline **3** ist löslich in Ethern und Benzol, unlöslich in Pentan.

Während **3** aus Benzol durch Abziehen des Lösungsmittels unverändert zurückgewonnen werden kann, erhält man aus den betreffenden Ethern gemäß Gl. (3) die Verbindungen **1** und **2** sowie $LiAl[Si(CH_3)_3]_4 \cdot 4 THF$ (**4**). **4** ist auch auf direktem Weg analog Gl. (2) darstellbar, aber nur in schlechten Ausbeuten.

1, **2** und **4** sind farblose wachsweiche Festkörper. Sie bilden in Benzol zwei Phasen aus, wobei im Falle der Verbindungen **1** und **4** nur die untere Phase gelösten Komplex enthält; **2** dagegen befindet sich in der oberen Phase; in Pentan sind sie wie **3** unlöslich.

Alle vier Silylaluminat sind äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit; bei Zutritt von Luft entzünden sie sich augenblicklich; von protonenaktiven Stoffen werden sie unter Bildung von Trimethylsilan zersetzt. Im geschlossenen Kolben unter Schutzgas können sie hingegen längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Spektren

Die *Schwingungsspektren* der vier Verbindungen zeigen, abgesehen von den Banden für die koordinierten Lösungsmittel, alle ein sehr ähnliches Bild. Im Bereich oberhalb von 700 cm^{-1} findet man die, im Vergleich zu anderen Trimethylsilylverbindungen⁷⁾, praktisch kaum verschobenen CH-Valenz- und Deformationsschwingungen dieser Gruppe. Aufschluß über die Konstitution der Komplexe liefern die Banden des inneren Gerüstes (Tab. 1). Im Erwartungsbereich für die Aluminium-Silicium-Valenzschwingungen findet man bei den Verbindungen **1**, **2** und **4** im Ramanpektrum eine relativ intensive Bande bei ca. 300 und eine schwächere bei ca. 400 cm^{-1} . Von diesen beiden Banden tritt nur jeweils die bei größerer Wellenzahl auch im IR-Spektrum auf. Hieraus kann man schließen, daß alle drei koordinierten Verbindungen den gleichen Baustein, ein tetraedrisch von vier Trimethylsilylgruppen umgebenes zentrales Aluminiumatom, besitzen und daß das koordinierte Lösungsmittel am Alkalimetall gebunden ist. Die Zuordnung dieser Banden wird dadurch sehr vereinfacht; die nur im Ramanpektrum auftretende Bande bei ca. 300 cm^{-1} ist $\nu_{\text{s}}AlSi_4$, die kürzerwellige Bande, die sowohl Raman- als auch IR-aktiv ist, entspricht dann $\nu_{\text{as}}AlSi_4$. Gestützt wird diese Zuordnung durch die Polarisationsmessung im Ramanpektrum des Etheraddukts. Die Bande bei 305 cm^{-1} ist nahezu völlig polarisiert; die bei 401 cm^{-1} ist eindeutig depolarisiert.

Tab. 1. IR-Absorptionen^{a)} und Raman-Emissionen^{b)} der Verbindungen **1**–**4**
(sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	3	IR	2	IR	4	IR	1	IR	1	IR	Ra
$\nu_{as} SiC_3$		682 st 660 st	670 (4) 656 (4)		660 st	662 (3)	660 st	662 (3)	662 st	656 (4)	
$\nu_s SiC_3$		618 st	618 (4)		612 st	616 (2)	610 st	616 (3)	610 st 572 m	609 (3)	
		530 m			525 m						
$\nu_{as} AlSi_4$		405 m	406 (2) 402 Sch	402 m	401 (1)	402 st	401 (1)	400 m	393 (1)		
$\nu_s AlSi_4$			312 (4)		305 (2)		306 (2)		300 (2)		
δSiC_3			235 (3)		223 (1)		223 (1)		225 (1)		
ρSiC_3			215 Sch								
			160 (10)		155 (10)		156 (10)		154 (10)		

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer 457, in Nujol-Suspension zwischen CsI-Platten. Die Bereiche der Absorptionen des Nujols sind ausgespart.

b) Raman-Spektrophotometer, Cary 82, in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

Das Schwingungsspektrum von **3** zeigt zusätzlich eine Aufspaltung der Bande bei 400 cm^{-1} sowie eine Aufspaltung von $\nu_{as} SiC_3$ bei 670 cm^{-1} . Dies deutet darauf hin, daß eine merkliche Wechselwirkung zwischen dem Alkalimetall und dem $AlSi_4$ -Tetraeder vorliegt. Eine analoge Aufspaltung der inneren Gerüstschwingungen fanden Yamamoto und Wilkie⁸⁾ bei Lithium-tetramethylaluminat und schlossen daraus auf eine lineare Kettenstruktur, wie sie für Lithium-tetraethylaluminat durch Röntgenstrukturanalyse⁹⁾ bewiesen wurde. Bei den koordinierten Verbindungen **1**, **2** und **4** kann eine derartige Kettenstruktur auf Grund der Schwingungsspektren ausgeschlossen werden.

Die Kernresonanzspektren (in Deuteriobenzol, gesättigte Lösungen) sind in Tab. 2 aufgeführt. Sowohl in den 1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren findet man neben den Signalen für die koordinierten Lösungsmittel nur noch ein in den Protonenresonanzspektren verbreitertes und in den ^{13}C -Spektren aufgespaltenes Signal für die Trimethylsilylgruppen. Die Form dieser Signale deutet darauf hin, daß in Lösung eine schwache Wechselwirkung des Alkalimetalls mit den Trimethylsilylgruppen vorliegt. In den ^{27}Al -NMR-Spektren findet man ebenfalls jeweils nur ein Signal. Die Halbwertsbreite des Dimethoxyethan-Addukts (**1**) beträgt 50 Hz und steigt auf 240 Hz

Tab. 2. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1**–**4**
(Angaben in ppm, in Deuteriobenzol)

Verbindung	$\delta^{1}H$ ^{a)}	$\delta^{13}C$ ^{b)}	$\delta^{27}Al$ ^{c)}	Halbwertsbreite
3	0.40	5.92	85.9	240 Hz
2	0.30	6.11	91.1	120 Hz
4	0.60	6.16	95.3	80 Hz
1	0.40	6.30	91.6	50 Hz

a) Verschiebungen gemessen gegen Benzol und umgerechnet auf TMS ($\delta_{Benzol} = 7.27$).

b) Verschiebungen gemessen gegen das mittlere Signal des Deuteriobenzoltripletts und umgerechnet auf TMS ($\delta_{Deuteriobenzol} = 128.0$).

c) Verschiebungen gemessen gegen $Al_2(SO_4)_3$ extern.

beim freien Aluminat an. Diese relativ geringe Halbwertsbreite weist auf eine symmetrische Umgebung des Aluminiums hin; die Zunahme der Breite vom Dimethoxyethan-Addukt zum freien Aluminat zeigt, daß in dieser Richtung eine zunehmende Wechselwirkung des Alkalimetall-Ions mit dem Tetrakis(trimethylsilyl)aluminat-Anion auftritt. Analoge Verhältnisse fanden *Oliver et al.* bei Kernresonanzuntersuchungen von Lithium-tetramethylaluminat¹⁰⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. *H. Schumann* für wertvolle Diskussion.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon durchgeführt.

Von **1** wurde eine vollständige Elementaranalyse (Firma Bernhardt) angefertigt, **2**, **3** und **4** wurden spektroskopisch identifiziert. Zusätzlich wurde der Gehalt an Trimethylsilylgruppen durch Hydrolyse mit verd. Salzsäure und volumetrische Messung des abgespaltenen Trimethylsilans bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den theoretisch berechneten gut überein. Eine kryoskopische Molmassebestimmung ist durch die Lösungseigenschaften der Verbindungen nicht möglich.

Im Massenspektrum findet man bei allen Verbindungen das solvatfreie $\text{LiAl}(\text{SiMe}_3)_4^+$ -Ion als Molekülpeak.

Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat-2-1,2-Dimethoxyethan (1): 20 g Aluminiumpulver, 5 g Aluminiumgrieß, 150 ml 1,2-Dimethoxyethan, 50 ml Tetrahydrofuran, 125 ml Chlortrimethylsilan und 20 g Quecksilber werden 2 h mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Danach gibt man 7.0 g Lithiumdraht in 1–2 cm langen Stücken zu. Anschließend wird 12 h unter Rückfluß gekocht. Ist kein Lithium mehr zu erkennen, läßt man abkühlen und absitzen. Die klare überstehende Lösung, in der sich das Aluminat befindet, wird dekantiert, und die leichter flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit Pentan wird 12 h bei $80^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr getrocknet. Anschließend wird bei $140^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr sublimiert. Man erhält 45 g farbloses, kristallines **1** (44.5%, bezogen auf eingesetztes Lithium), Schmp. 93 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{AlLiO}_4\text{Si}_4$ (506.9) Ber. C 47.4 H 11.1 Al 5.3 Li 1.4 Si 22.2
Gef. C 46.5 H 10.7 Al 5.2 Li 1.2 Si 21.8

Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminat (3): 20 g Aluminiumpulver, 5 g Aluminiumgrieß, 200 ml Diethylether, 120 ml Chlortrimethylsilan und 20 g Quecksilber werden 2 h mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Danach gibt man 7.0 g Lithiumdraht in 1–2 cm langen Stücken zu. Anschließend wird 24 h unter Rückfluß gekocht, bis kein Lithium mehr zu erkennen ist. Man läßt dann abkühlen und absitzen. Die klare überstehende Lösung, in der sich das Aluminat befindet, wird dekantiert, und die leichter flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan wird 12 h bei $60^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr getrocknet. Schließlich wird bei $80^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr sublimiert. Nach einer zweiten Trocknung und einer nochmaligen Sublimation erhält man 23 g farbloses kristallines solvatfreies **3** (35%, bezogen auf eingesetztes Lithium), Schmp. 75 °C.

Etherkoordinierte Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)aluminate **1, **2** und **4** aus **3**:** Durch Lösen von **3** in Diethylether, Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan, Auskristallisierenlassen bei -78°C und Entfernen des unkoordinierten Lösungsmittels erhält man quantitativ die Etheradukte. $\text{LiAl}(\text{SiMe}_3)_4 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ (**2**), Schmp. 54 °C; $\text{LiAl}(\text{SiMe}_3)_4 \cdot 4\text{THF}$ (**4**), Schmp. 135 °C;

$\text{LiAl}(\text{SiMe}_3)_4 \cdot 2\text{DME}$ (1), Schmp. 93 °C. Die Anzahl der koordinierten Ether-Moleküle wurde durch Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Auswertung der Signal-Integrale bestimmt.

Hydrolyse von 1 – 4 mit verd. Salzsäure: Ca. 1 g der Verbindung wird in einem Schlenkkolben vorsichtig mit 20 ml verd. Salzsäure zersetzt. Das entstehende Trimethylsilan wird in einem Gasometer aufgefangen und volumetrisch gemessen.

3: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{AlLiSi}_4$	(326.7)	Ber. Me_3Si 89.6	Gef. Me_3Si 90.1
1: $\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{AlLiO}_4\text{Si}_4$	(506.9)	Ber. Me_3Si 57.7	Gef. Me_3Si 56.2
2: $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{AlLiO}_3\text{Si}_4$	(549.1)	Ber. Me_3Si 53.3	Gef. Me_3Si 52.7
4: $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{AlLiO}_4\text{Si}_4$	(615.1)	Ber. Me_3Si 47.6	Gef. Me_3Si 48.5

Literatur

- ¹⁾ L. Rösch, J. Organomet. Chem. **121**, C15 (1976).
- ²⁾ L. Rösch und G. Altnau, Angew. Chem. **91**, 62 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 60 (1979).
- ³⁾ L. Rösch, G. Altnau und W. Erb, unveröffentlicht.
- ⁴⁾ E. Hengge und N. Holtschmidt, J. Organomet. Chem. **12**, P5 (1968).
- ⁵⁾ L. Rösch, Angew. Chem. **89**, 497 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 480 (1977).
- ⁶⁾ L. Rösch und W. Erb, Chem. Ber. **112**, 394 (1979).
- ⁷⁾ H. Bürger, U. Goetze und W. Sawodny, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 685 (1970).
- ⁸⁾ J. Yamamoto und C. A. Wilkie, Inorg. Chem. **10**, 1129 (1971).
- ⁹⁾ R. L. Gerteis, R. E. Dickerson und T. L. Brown, Inorg. Chem. **3**, 872 (1964).
- ¹⁰⁾ J. F. Ross und J. P. Oliver, J. Organomet. Chem. **22**, 503 (1970); R. J. Hogan, P. A. Scherr, A. T. Weibel und J. P. Oliver, ebenda **85**, 265 (1975).

[185/79]