

9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Verbindungen des Aluminiums

Herbert Lehmkuhl*, Klaus Mehler, Abdul Shakoory^{*)}, Carl Krüger^{**)},
Yi-Hung Tsay^{**)}, Reinhard Benn^{***)}, Anna Ruffńska^{***)}
und Gerhard Schroth^{***)}

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 27. Dezember 1984

„Anthracenmagnesium“ bzw. dessen 9,10-Bis(trimethylsilyl)-Derivat **6** reagieren in vielfältiger Weise mit Organoaluminium-Verbindungen. Die Umsetzung von „Anthracenmagnesium“ mit R_3Al ($R = Me, Et$) in Toluol bzw. mit Et_2AlOEt in THF ergibt die Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-aluminat-Komplexe **1**, **2** bzw. **10**. Aus **6** und Me_3Al entsteht dagegen der 1:2-Komplex **7**. Die Reaktion von **1** mit $MeAlCl_2$ führt zu 9,10-Bis(dimethylaluminio)-9,10-dihydroanthracen (**3**), das in den THF-Komplex **4** übergeführt werden kann. **6** reagiert mit Et_2AlCl , abhängig vom Molverhältnis, entweder zum Chloromagnesium-aluminat-Komplex **8** oder zur monomeren Ethylaluminium-Verbindung **9**. — Nach dem Ergebnis von Strukturanalysen besetzen in **10** Mg und Al, in **4** zwei Al axiale Positionen im 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Rest. Das Mg ist durch Bindung an C-9, an den Sauerstoff der $EtOAl$ -Gruppe in **10** sowie an drei THF verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert.

9,10-Dihydro-9,10-anthrylene Compounds of Aluminium

“Anthracene magnesium” and the 9,10-bis(trimethylsilyl) derivative **6** react with organoaluminium compounds in a number of different ways. The magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylene)-aluminate complexes **1**, **2**, and **10** are formed in the reaction of “anthracene magnesium” with R_3Al ($R = Me, Et$) in toluene or with Et_2AlOEt in THF. **6** reacts, in contrast, with Me_3Al to give the 1:2 complex **7**. The reaction of **1** with $MeAlCl_2$ gives 9,10-bis(dimethylaluminio)-9,10-dihydroanthracene (**3**) or its THF adduct **4**. **6** reacts with Et_2AlCl , depending on the molar ratio, to give either the chloromagnesium-aluminate **8** or the monomeric ethylaluminium compound **9**. According to X-ray structure analyses, Mg and Al in **10** as well as both Al in **4** occupy axial positions in the 9,10-dihydro-9,10-anthrylene group. The Mg occupies a distorted trigonal bipyramidal coordination with bonds to C-9, to the oxygen of the $EtOAl$ group in **10**, and to three THF molecules.

Im Gegensatz zu den Alkalimetallen und zu Magnesium¹⁾ reagiert Aluminiummetall nicht mit Anthracen. Wir führen dies auf die geringere Reduktionskraft des Aluminiums im Vergleich zu den Alkalimetallen und Magnesium zurück.

Dagegen gelingt eine vollständige oder partielle Substitution von Alkalimetall oder Magnesium durch Aluminium bei der Reaktion von Organoaluminium-Verbindungen mit Al-

^{*)} Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft seit August 1983.

^{**)} Röntgenstrukturanalysen.

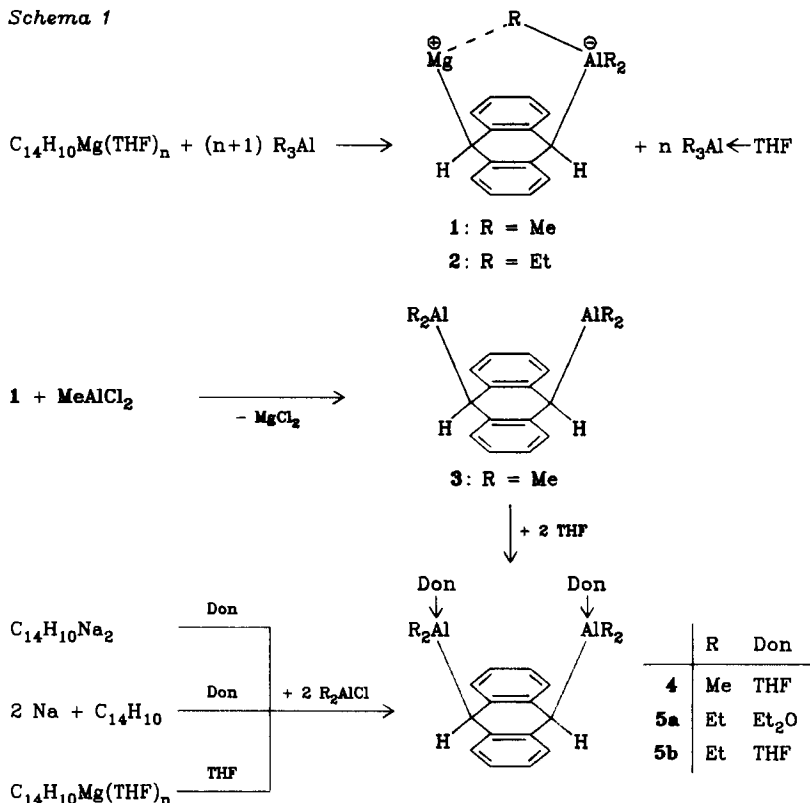
^{***)} NMR-Spektroskopische Untersuchungen.

kalianthracenid oder sog. „Anthracenmagnesium“. So entstehen Alkalimetaldialkyldihydroaromataluminate^{2,3)} bei der Reaktion von Trialkylaluminium mit Alkalimetall und Benzol, Naphthalin oder Anthracen. Nach einer Röntgenstrukturanalyse⁴⁾ sind im Komplex aus Anthracen zwei 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Einheiten über zwei Dialkylaluminium-Brücken in den 9- und 10-Positionen miteinander verknüpft. *Lehmkuhl et al.*⁵⁾ haben kürzlich durch Umsetzung von „Anthracenmagnesium“ mit Organoaluminiumhydriden Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-aluminate erhalten, in denen Al und Mg im 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-System axiale Positionen besetzen und bindende Wechselwirkung zwischen Mg^{\oplus} -Ion und dem Hydridwasserstoff des Aluminat-Anions besteht. Wir interessierten uns jetzt dafür, ob und in welcher Weise weitere Organoaluminium-Verbindungen außer den genannten Aluminiumhydrid-Derivaten mit der Magnesiumverbindung des Anthracens¹⁾ oder 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracens⁶⁾ reagieren.

9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Verbindungen des Aluminiums

„Anthracenmagnesium“ entsteht bei der Reaktion von Mg mit Anthracen in THF¹⁾, ist in THF schwerlöslich und kann als Komplex mit 2–4 mol THF, je nach Trocknungsgrad, isoliert werden. Wir haben bereits beschrieben⁵⁾, daß „Anthracenmagnesium“ mit Trialkylaluminium nur dann zu einem allerdings unlös-

Schema 1



lichen 1:1-Komplex (z. B. zu **1** oder **2**) reagiert, wenn man ein unpolares Lösungsmittel, z. B. Cyclohexan, benutzt und durch einen Überschuß an Trialkylaluminium dafür sorgt, daß zunächst das an Mg komplexierte THF als Trialkylaluminium-Tetrahydrofuran-Addukt abgefangen wird, s. Schema 1.

1 reagiert mit Methylaluminiumdichlorid zur Toluol-löslichen Verbindung **3**, die bei ca. 70°C in Toluol in Aluminiummetall, Trimethylaluminium und Anthracen zerfällt und mit THF in das gut kristallisierende, farblose Tetrahydrofuran-Addukt **4** übergeht. Die **4** entsprechenden Verbindungen **5a** und **b** mit R = Et erhält man auch durch Umsetzung von Dinatriumanthracendiid mit Diethylaluminiumchlorid oder durch Reaktion von Natrium und Anthracen mit Diethylaluminiumchlorid. In Ether entsteht **5a**, in THF oder durch nachträgliche Verdrängung von Ether in **5a** durch THF bildet sich **5b**. Die Ether-Verbindung **5a** scheidet beim Erhitzen auf 110–120°C Aluminium aus, bei der Hydrolyse von **4** oder **5** entsteht 9,10-Dihydroanthracen. Die ¹H-NMR-Daten von **3**–**5** entsprechen der Erwartung für ein 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-System mit zwei in 9- und 10-Stellung gebundenen Dialkylaluminium-Gruppen. Für **4** wurde dies durch Röntgenbeugung bestätigt.

Abb. 1 gibt die Molekülstruktur von **4** wieder; weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 3, 4 zusammengefaßt. Das Molekül besitzt eine angenähert zweizählige Symmetrie, wobei die Symmetrieachse durch den Mittelpunkt der Verbindungslinien C9–C10 und Al1–Al2 sowie senkrecht durch den zentralen Ring verläuft. Wie bereits beschrieben, erfährt das Dihydroanthracen-Gerüst eine Abfaltung entlang der Verbindungslinie C9–C10. Sie beträgt im vorliegenden Fall 151° (145° in 9,10-Dihydroanthracen bzw. 148.7° in Magnesium-μ-(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-diethylhydridoaluminat⁵⁾). Beide metallorganischen Substituenten stellen sich hierbei so zueinander ein, daß die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen C15 bis C18 sowie den beiden Tetrahydrofuran-Molekülen sowohl untereinander als auch mit dem Dihydroanthracen-Ge-

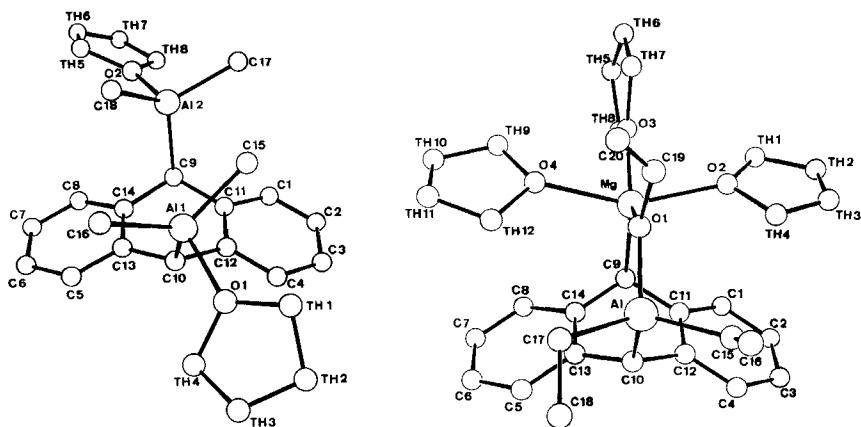


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** (links) und **10** (rechts)

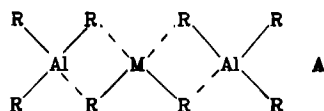
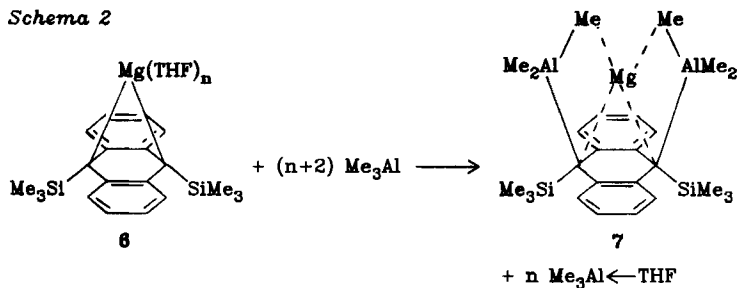
rüst minimiert werden. Somit ergibt sich nach Abwinklung des Gerüsts eine cisoide, exoständige Anordnung der Liganden (s. Abb. 1). Mit Abständen zwischen 1.962(4) und 2.032(3) Å liegen die Al–C-Bindungslängen im Erwartungsbereich. Weitere Abstände und Winkel von **4** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Bindungsabstände und -winkel von **4**

Abstände (Å)			
Al1–O1	1.950(2)	Al2–O2	1.936(2)
Al1–C15	1.962(4)	Al2–C17	1.982(4)
Al1–C16	1.994(4)	Al2–C18	1.972(4)
Al1–C10	2.029(3)	Al2–C9	2.032(3)
C9–C11	1.503(4)	C10–C13	1.504(4)
C11–C12	1.398(4)	C13–C14	1.397(4)
C12–C10	1.502(4)	C14–C9	1.500(4)

Winkel (°)			
O1–Al1–C10	98.1(1)	O2–Al2–C9	99.5(1)
O1–Al1–C15	101.6(1)	O2–Al2–C17	102.4(2)
O1–Al1–C16	101.5(1)	O2–Al2–C18	102.2(1)
C10–Al1–C15	116.4(1)	C9–Al2–C17	113.7(1)
C10–Al1–C16	114.2(1)	C9–Al2–C18	102.2(1)
C15–Al1–C16	119.7(2)	C17–Al2–C18	118.7(2)
Al1–C10–C12	109.4(2)	Al2–C9–C11	114.8(2)
Al1–C10–C13	117.7(2)	Al2–C9–C14	108.8(2)
C12–C10–C13	113.1(2)	C11–C9–C14	112.9(2)
C10–C13–C14	120.2(3)	C9–C11–C12	120.2(3)
C13–C14–C9	120.3(3)	C11–C12–C10	120.3(3)

Schema 2

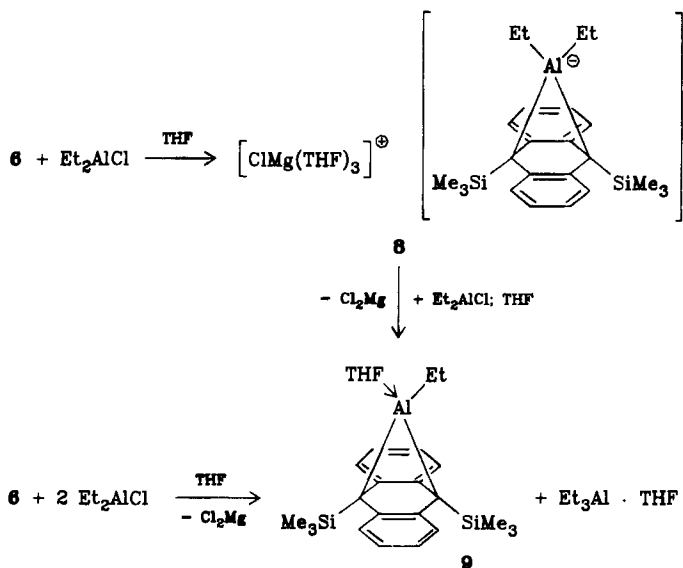


$\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}^{7,8)}$

Anders als Anthracenmagnesium verhält sich dessen 9,10-Bis(trimethylsilyl)-Derivat **6**⁶⁾ gegenüber Trimethylaluminium, mit dem ein 1:2-Komplex **7** gebildet wird, s. Schema 2. **7** ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, mit THF wird die Verbindung in das Anthracenmagnesium-Derivat **6** und Trimethylaluminium-Tetrahydrofuran gespalten. Wegen der Unlöslichkeit in nichtreagierenden Lösungsmitteln waren NMR-Untersuchungen oder die Gewinnung von Einkristallen von **7** zur Ermittlung der Struktur nicht möglich; wir nehmen eine den Erdalkali-bis(tetraalkylaluminaten) A^{7,8)} analoge Struktur mit 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zwischen den Metallen über Methylgruppen an.

Auch gegenüber anderen Dialkylaluminium-Derivaten verhalten sich „Anthracenmagnesium“ und **6** unterschiedlich. Aus der Umsetzung von Anthracenmagnesium mit Dialkylaluminiumchlorid im Molverhältnis 1:1 lassen sich keine identifizierbaren Reaktionsprodukte isolieren. Aus **6** und Diethylaluminiumchlorid erhält man dagegen glatt einen 1:1-Komplex **8**, s. Schema 3. Mit weiterem Diethylaluminiumchlorid entstehen aus **8** Verbindung **9** und Triethylaluminium-Tetrahydrofuran, die auch bei der Umsetzung von **6** mit Diethylaluminiumchlorid im Molverhältnis 1:2 gebildet werden. **8** ist in THF, **9** in THF und Toluol löslich. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **8** zeigt im Einklang mit dem Strukturvorschlag die Äquivalenz der Atome C-9 und C-10. Eine alternative Möglichkeit der unterschiedlichen Besetzung der Positionen 9 und 10 durch Magnesium und Aluminium mit beide Atome verbrückendem Chlorid analog den 1:1-Komplexen zwischen „Anthracenmagnesium“ und Dialkylaluminiumhydrid⁹⁾ kann somit ausgeschlossen werden. In diesem Fall sind unterschiedliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für C-9 und -10 zu erwarten⁹⁾. Verbindung **9** ist in Benzol monomer gelöst.

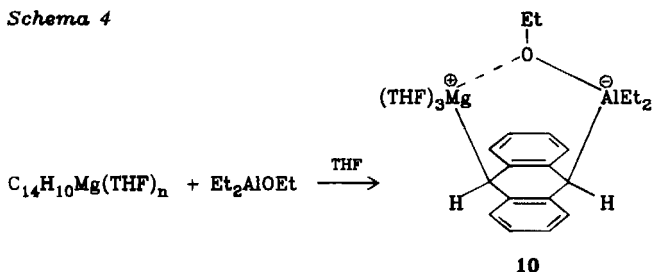
Schema 3



Komplexe zwischen **6** und Dialkylaluminiumhydrid lassen sich dagegen nicht gewinnen. Bei 20°C in THF reagieren zwar beide Komponenten miteinander, **6** geht vollständig in Lösung, und man beobachtet einen Farbumschlag von Gelb nach Rot. Danach fällt jedoch Aluminiummetall aus, bis in der Lösung nur noch Spuren an Al nachweisbar sind, **6** wird zurückgebildet und fällt aus. Bei tieferen Temperaturen (–30 bis –40°C) findet keine Reaktion zwischen **6** und Diethylaluminiumhydrid statt.

„Anthracenmagnesium“ bildet mit Ethoxydiethylaluminium einen 1:1-Komplex **10**⁵⁾, von dem wir vermuten, daß hier der Sauerstoff des Ethoxyrests die Funktion des Brückenliganden zwischen Mg und Al übernimmt, s. Schema 4. Wir konnten dies jetzt durch Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung an einem aus THF gewonnenen Einkristall von **10** bestätigen, wobei allerdings der Genauigkeitsgrad der Analyse sehr stark durch die Fehlordnung der drei THF-Substituenten im Kristall erniedrigt wird. Zudem liegt im Kristallgitter ein unkomplexiertes THF-Molekül fehlgeordnet vor.

Schema 4



Aus den genannten Gründen wurde daher die Verfeinerung der Kristallstruktur bei einem R-Wert abgebrochen, der lediglich erlaubt, die grobe Molekülstruktur als gesichert zu betrachten. Geometrische Einzelheiten werden daher hier nicht aufgeführt. Es ist jedoch aus Abb. 1 ersichtlich, daß wiederum Aluminium und Magnesium die axialen 9- und 10-Positionen am 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Rest besetzen. Das Aluminium zeigt tetraedrische Geometrie; das Magnesium ist durch Bindung in 9-Stellung an den 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Rest sowie durch

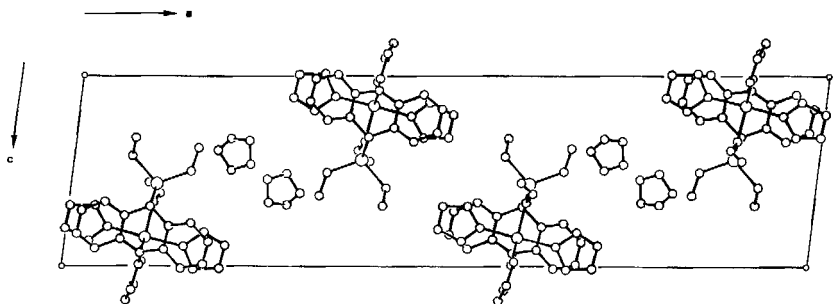


Abb. 2. Elementarzelle eines Einkristalls von **10**

Koordination an den Sauerstoff der Ethoxygruppe und durch Komplexierung von drei THF-Molekülen verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert.

Die THF-Sauerstoffe O2 und O4 besetzen am Magnesium die beiden axialen Positionen (O2—Mg—O4: 154°), während der Sauerstoff O1 der Ethoxygruppe, O3 und C9 die trigonale Ebene definieren (O1—Mg—O3: 136°, O1—Mg—C9: 144°, O3—Mg—C9: 109°). Der Faltungswinkel des Anthrylen-Restes beträgt in 10 etwa 141°. Aus Abb. 2, in der der Inhalt einer Elementarzelle wiedergegeben ist, ersieht man die Anordnung des fehlgeordneten vierten THF-Moleküls im relativ lose gepackten Kristallgitter.

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organomagnesium- und -aluminium-Verbindungen wurden unter Argon in getrockneten Apparaturen ausgeführt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. — ¹H-NMR: Bruker WP 80, WM 200 und WH 400. — ¹³C-NMR: Bruker WH 400.

Die Darstellung von „Anthracenmagnesium“ erfolgte nach Lit.^{1,5,9}), die von 6 entsprechend Lit.^{5,6}). Die Verbindungen 1, 2 und 10 sind in Lit.⁹) beschrieben.

(9,10-Dihydro-9,10-anthrylen)bis[*dimethylaluminium*] (3): Die Suspension von 1.0 g (3.65 mmol) 1 in 20 ml Toluol wurde tropfenweise unter Rühren innerhalb 30 min mit 0.42 g (3.72 mmol) Methylaluminiumdichlorid in 20 ml Toluol versetzt. Die Suspension durchlief eine dickflüssige Phase und wurde nach ca. 45 min wieder gut rührbar. Nach 14 h wurde filtriert und der Rückstand mit 10 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat engte man bei 20°C/0.001 Torr ein und erhielt 0.91 g (3.11 mmol; 85%) 3 als hellgelbes Pulver. — ¹H-NMR: s. Tab. 2.

C₁₈H₂₂Al₂ (292.3) Ber. C 73.96 H 7.59 Al 18.46 Gef. C 73.39 H 7.46 Al 18.56

(9,10-Dihydro-9,10-anthrylen)bis[*dimethylaluminium*—Tetrahydrofuran (1/1)] (4): 100 mg 3 wurden bei 60°C in 2.5 ml THF gelöst, und die Lösung wurde heiß filtriert. Aus der hellgelben Lösung fielen beim Abkühlen große Kristalle von 4 aus. Die Mutterlauge wurde bei 0°C gehalten und filtriert. Das kristalline 4 trocknete man bei 20°C/0.001 Torr. — ¹H-NMR: s. Tab. 2.

C₂₆H₃₈Al₂O₂ (436.6) Ber. C 71.53 H 8.77 Al 12.36 O 7.33
Gef. C 71.80 H 8.80 Al 12.01 O 7.39

(9,10-Dihydro-9,10-anthrylen)bis[*diethylaluminium*—Diethylether (1/1)] (5a): Zum Reaktionsprodukt aus 5.0 g (218 mmol) Natrium und 19.5 g (109 mmol) Anthracen in 200 ml Diethylether ließ man nach 24 h eine Lösung von 42.3 g (218 mmol) Chlordiethylaluminium-Diethylether tropfen. Nach Abfiltrieren des Natriumchlorids wurde das gelbe Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Den festen Rückstand suspendierte man in 1 l Hexan, filtrierte und trocknete den Feststoff i. Vak., Ausb. 14.3 g (28.8 mmol; 26%).

C₃₀H₅₀Al₂O₂ (496.7) Ber. Al 10.86 Gef. Al 11.0

(9,10-Dihydro-9,10-anthrylen)bis[*diethylaluminium*—Tetrahydrofuran (1/1)] (5b): Beim Arbeiten in THF anstelle von Diethylether verblieben nach Eindampfen des Filtrats 45.8 g (93.0 mmol; 85%) 5b als gelber Feststoff, der aus heißem THF umkristallisiert wurde. — ¹H-NMR: s. Tab. 2.

C₃₀H₄₆Al₂O₂ (492.7) Ber. Al 10.95 Gef. Al 11.1

Methanolyse von 5b: 16.9 g (34.3 mmol) **5b** in 100 ml Ether wurden tropfenweise mit 30 ml Methanol versetzt. Es entstanden 3160 ml (141 mmol; 100%) Ethan (MS). Nach Zugabe von 100 ml 5proz. Salzsäure wurde mit Ether extrahiert. Bei der Aufarbeitung der über Na₂SO₄ getrockneten Etherphase ließen sich 4.7 g (26.1 mmol; 76%) 9,10-Dihydroanthracen sublimieren; Schmp. 104–106°C. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, 310 K): δ = 7.27 (m, 1-, 4-, 5-, 8-H), 7.14 (m, 2-, 3-, 6-, 7-H), 3.92 (s, 9-, 10-H).

Chlorotris(tetrahydrofuran)magnesium-[9,10-dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylen]diethylaluminat (8): Zur Suspension von 4.10 mmol **6** in 40 ml THF wurden bei 0°C 4.10 mmol Chlordiethylaluminium-Tetrahydrofuran gegeben. Dabei wechselte die Farbe der Mischung von Braun nach Orange und **6** löste sich. Nach 20 h wurde filtriert, vom Filtrat THF i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit wenig THF/Toluol ausgerührt. Es entstand ein gelber Feststoff, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde; Ausb. 1.54 g (2.25 mmol, 74%). — ¹H-NMR: s. Tab. 2. — ¹³C-NMR (100.6 MHz; [D₈]THF (δ ≡ 67.40); 310 K): δ = 122.2 (C-1, -4, -5, -8), 119.8 (C-2, -3, -6, -7), 48.7 (C-9, -10), 152.3 (C-11, -12, -13, -14), 4.7 (α-C(Ethyl)), 9.8 (β-C(Ethyl)), 1.4 (SiMe).

C₃₆H₆₀AlClMgO₃Si₂ (683.8) Ber. C 63.23 H 8.84 Al 3.95

Gef. C 63.80 H 9.15 Al 3.79

Cl 5.19 Mg 3.56 Si 8.22

Cl 6.04 Mg 3.89 Si 8.11

Magnesium-[(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)bis(trimethylaluminat)] (7): Zu einer Suspension von 2.5 mmol **6** in 20 ml Cyclohexan wurden 15 mmol Trimethylaluminium getropft. Dabei beobachtete man einen Farbwechsel der Suspension von Orange nach Gelb, und **6** löste sich. Anschließend wurde filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel i. Vak. befreit und der Rückstand mit wenig Pentan ausgerührt. Dabei entstand eine Suspension eines gelben Feststoffs, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde; Ausb. 1.02 g (2.08 mmol; 83%).

C₂₆H₄₄Al₂MgSi₂ (491.1) Ber. C 63.59 H 9.03 Al 10.99 Mg 4.95 Si 11.45

Gef. C 63.67 H 9.00 Al 11.15 Mg 4.72 Si 11.28

[9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylen]ethylaluminium-Tetrahydrofuran (1/1) (9): Zu 1.45 g (2.75 mmol) in 50 ml THF suspendiertem **6** ließ man langsam bei 20°C

Tab. 2. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen¹⁰⁾ der Komplexe **3**, **4**, **5b**, **8** und **9**

Protonen	3 ^{a)}	4 ^{b)}	δ-Werte 5b ^{d)}	8 ^{c)}	9 ^{d)}
1-, 4-, 5-, 8-H	6.98	6.63	6.73	6.49 (m)	7.08 u. 6.90
2-, 3-, 6-, 7-H	—	—	—	6.93 (m)	7.53 u. 7.32
9-, 10-H	3.44	3.19	3.49	—	—
SiMe ₃	—	—	—	0.28 (s)	0.49 (s)
AlMe ₃	−0.49	−0.98	—	—	—
AlCH ₂	—	—	0.10	−0.69 (q)	−0.37 (q)
AlCH ₂ CH ₃	—	—	1.32	0.40 (t)	0.55 (t)
α-CH ₂ (THF)	—	—	3.24	—	2.92
β-CH ₂ (THF)	—	—	1.13	—	0.81

^{a)} 80 MHz, [D₈]Toluol (δ ≡ 2.08). — ^{b)} 60 MHz, [D₈]THF (δ ≡ 3.58). — ^{c)} 200 MHz, [D₈]THF. — ^{d)} 200 MHz, [D₈]Toluol (δ ≡ 2.08).

Tab. 3. Kristallographische Daten von **4** und **10**

	4	10
	$C_{18}H_{22}Al_2 \cdot 2 C_4D_8O^{*)}$	$C_{32}H_{49}O_4AlMg \cdot C_4H_8O$
Molmasse	452.7	621.1
Größe des Kristalls (mm)	$0.3 \times 0.5 \times 0.4$	$0.2 \times 0.3 \times 0.7$
Farbe	farblos	gelb
a (Å)	10.122(1)	40.399(3)
b	11.352(1)	8.787(1)
c	12.893(1)	10.473(1)
α (°)	90.320(3)	90.0
β	104.157(2)	96.781(6)
γ	114.009(4)	90.0
V (Å ³)	1302.91	3691.66
d_c (gcm ⁻³)	1.15	1.12
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/a$ (14)
Z	2	4
$\mu(Cu-K\alpha)$ (cm ⁻¹)	11.2	9.1
Nonius CAD-4 Diffraktometer, Cu-Strahlung mit Ni-Filter, Cu- $K\alpha$ = 1.54178 Å		
T (°C)	20	20
Meßmethode	Ω -2 Θ -Scan	Ω -2 Θ -Scan
Θ -Bereich	1.0–75.0	1.0–76.0
gemessene Reflexe	5346	7671
davon beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$)	4053	3673
Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur		
verfeinerte Parameter	271	388
R	0.0618	0.121
R_w ($w = 1/\sigma^2(F_o)$)	0.0833	0.170
$\sigma(F) = [\sigma(I)_{\text{Poisson}}^2 + (Ik)^2]^{1/2}/2F$, $k = 0.02$		
max. Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.33	0.68
Lösungsmethode ^{11,12)}	Schweratom-Methoden	Direkte Methoden; Kristall-THF stark fehlgeordnet, Verfeinerung abgebrochen
Wasserstoffe	Fourier-Synthesen FMLS-Verfeinerung 23 von 38 aus Diff.- Synth. lokalisiert, Rest berechnet, nicht verfeinert	

*) Der Einkristall wurde aus einer Lösung von **4** in $[D_8]THF$ gewonnen.

5.5 mmol Diethylaluminiumchlorid tropfen. Man beobachtete einen Farbwechsel von Gelb über Orange nach Grün. Nach 48 h war eine gelbe Lösung entstanden, die filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit wurde. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen,

und nach Abfiltrieren eines Cl_2Mg -haltigen Niederschlages zog man das Filtrat i. Vak. trocken, suspendierte den Rückstand in Pentan, filtrierte und wusch den Niederschlag auf der Fritte mehrmals mit Pentan. Nach Trocknen erhielt man 0,67 g (1,49 mmol; 54%) **9** als farblosen Feststoff. — $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 2. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta \approx 20,40$); 310 K): $\delta = 124,9$ und $123,2$ (C-1, -4, -5, -8), $122,9$ und $123,7$ (C-2, -3, -6, -7), $45,2$ (C-9, -10), $150,0$ und $146,0$ (C-11, -12, -13, -14), $2,9$ ($\alpha\text{-C(Ethyl)}$), $7,8$ ($\beta\text{-C(Ethyl)}$), $1,0$ (SiMe), $73,0$ ($\alpha\text{-C(THF)}$), $24,9$ ($\beta\text{-C(THF)}$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{AlOSi}_2$ (450,8) Ber. C 69,28 H 8,72 Al 5,99 Si 12,46

Gef. C 69,18 H 8,59 Al 6,18 Si 12,35

Molmasse 438 (kryoskop. in Benzol)

Tab. 4. Atomkoordinaten von **4**^{11,12)}

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
AL1	0.5543(1)	0.4862(1)	0.2354(1)	0.049	0.048	0.056	0.014	0.015	0.002
AL2	0.3917(1)	0.0706(1)	0.1585(1)	0.045	0.055	0.061	0.019	0.010	-0.011
O1	0.6791(2)	0.6521(1)	0.3248(1)	0.048	0.048	0.085	0.010	0.020	-0.008
O2	0.2382(2)	-0.1057(1)	0.1205(1)	0.064	0.053	0.078	0.023	-0.007	-0.013
C1	0.6149(3)	0.1409(3)	0.4435(2)	0.067	0.062	0.076	0.033	0.010	0.003
C2	0.7488(4)	0.2176(4)	0.5164(3)	0.068	0.095	0.084	0.047	-0.001	0.012
C3	0.7894(3)	0.3492(4)	0.5374(3)	0.054	0.091	0.070	0.021	-0.009	-0.008
C4	0.6944(3)	0.4020(3)	0.4852(2)	0.051	0.060	0.058	0.014	0.005	-0.005
C5	0.1842(3)	0.3375(3)	0.2943(2)	0.056	0.072	0.060	0.032	0.015	0.002
C6	0.0326(3)	0.2514(4)	0.2637(2)	0.049	0.103	0.071	0.040	0.014	0.002
C7	-0.0069(3)	0.1201(3)	0.2498(2)	0.037	0.094	0.071	0.014	0.014	0.001
C8	0.1017(3)	0.0745(2)	0.2655(2)	0.045	0.062	0.062	0.007	0.018	0.001
C9	0.3726(3)	0.1079(2)	0.3071(2)	0.047	0.042	0.058	0.012	0.014	-0.001
C10	0.4600(2)	0.3855(2)	0.3475(2)	0.045	0.044	0.048	0.015	0.011	-0.003
C11	0.5181(3)	0.1925(2)	0.3877(2)	0.045	0.051	0.050	0.018	0.012	0.001
C12	0.5583(2)	0.3253(2)	0.4087(2)	0.040	0.052	0.046	0.014	0.012	-0.001
C13	0.2968(2)	0.2925(2)	0.3116(2)	0.041	0.053	0.045	0.015	0.014	-0.001
C14	0.2551(2)	0.1590(2)	0.2955(2)	0.040	0.053	0.047	0.012	0.015	-0.002
C15	0.7058(3)	0.4426(3)	0.1960(3)	0.070	0.063	0.082	0.021	0.035	-0.001
C16	0.4154(3)	0.5332(3)	0.1233(2)	0.069	0.063	0.058	0.024	0.011	0.011
C17	0.5770(3)	0.0487(3)	0.1613(2)	0.052	0.103	0.076	0.041	0.010	-0.017
C18	0.3185(4)	0.1613(3)	0.0442(2)	0.075	0.071	0.067	0.030	0.020	0.003
TH1	0.8408(3)	0.7206(3)	0.3512(3)	0.048	0.073	0.115	0.004	0.023	-0.025
TH2	0.8810(4)	0.8301(3)	0.4361(3)	0.073	0.061	0.101	0.016	0.012	-0.016
TH3	0.7449(4)	0.8572(3)	0.4145(3)	0.091	0.053	0.087	0.023	0.028	-0.001
TH4	0.6189(4)	0.7319(4)	0.3693(4)	0.072	0.075	0.166	0.030	0.027	-0.038
TH5	0.1037(4)	-0.1521(4)	0.0339(3)	0.085	0.079	0.104	0.001	-0.035	0.000
TH6	0.0299(8)	-0.2917(5)	0.0398(5)	0.146	0.091	0.176	-0.030	-0.054	0.010
TH7	0.1143(6)	-0.3275(4)	0.1132(7)	0.099	0.059	0.297	0.024	-0.013	0.009
TH8	0.2526(6)	-0.2155(4)	0.1640(5)	0.132	0.057	0.180	0.039	-0.041	-0.008

Röntgenstrukturanalyse von **4** und **10**: Daten und Programme s. Tab. 3, 4. Einkristalle wurden durch Kristallisation aus [D₈]THF- bzw. THF-Lösungen erhalten.

-
- ¹⁾ *Esso Research and Eng. Co* (Erf. *H. E. Ramsden*), US-Pat. 3354190 (4. 1. 1965) [Chem. Abstr. **68**, 114744e (1968)].
- ²⁾ *H. Lehmkuhl*, *Angew. Chem.* **77**, 623 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 600 (1965); *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2817; *Chimia* **24**, 182 (1970).
- ³⁾ *H. Lehmkuhl*, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 20 (1968).
- ⁴⁾ *D. J. Brauer* und *G. D. Stucky*, *J. Organomet. Chem.* **37**, 217 (1972).
- ⁵⁾ *H. Lehmkuhl*, *K. Mehler*, *R. Benn*, *A. Ruffńska*, *G. Schroth* und *C. Krüger*, *Chem. Ber.* **117**, 389 (1984).
- ⁶⁾ *H. Lehmkuhl*, *A. Shakoar*, *K. Mehler*, *C. Krüger*, *K. Angermund* und *Y.-H. Tsay*, *Chem. Ber.* **118**, 4239 (1985), vorstehend.
- ⁷⁾ *K. Ziegler* und *E. Holzkamp*, *Liebigs Ann. Chem.* **605**, 93 (1957).
- ⁸⁾ *H. Lehmkuhl* und *W. Eisenbach*, *Liebigs Ann. Chem.* **705**, 42 (1967); *Angew. Chem.* **74**, 779 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 590 (1962).
- ⁹⁾ *B. Bogdanović*, *S.-T. Liao*, *R. Mynott*, *K. Schlichte* und *U. Westeppe*, *Chem. Ber.* **117**, 1378 (1984).
- ¹⁰⁾ NMR-Datensammlung des MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹¹⁾ Verwendete Computer-Programme: TRACER von *Lawton* und *Jacobson* für Zell-Reduktion; *Sheldricks* SHELX-76 für die Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFELSO-Programms BDL von *Hilgenfeld*, *Coppens*, *Leiserowiz* und *Rabinovich* für die abschließende Verfeinerung; die besten Ebenen und Torsionswinkel wurden mit dem von *Roberts* und *Sheldrick* geschriebenen Programm XANADU berechnet; für die Zeichnungen benutzten wir *Johnsons* ORTEP. Streukurven: *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51189, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[375/84]