# Hydroaluminierungsreaktionen mit dem sperrigen Dialkylaluminiumhydrid [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>HC]<sub>2</sub>Al-H – Unterdrückung von Folgereaktionen

Hydroalumination Reactions Employing the Bulky Dialkylaluminum Hydride [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>HC]<sub>2</sub>Al-H – Prevention of Secondary Reactions

### Werner Uhl\*, und Madhat Matar

Münster, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 2004.

### Professor Rüdiger Kniep zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract. Usually, the hydroalumination of alkynes results in secondary reactions under release of the corresponding trialkylaluminum compounds. In contrast, the monoaddition products of R<sub>2</sub>Al-H to C=C triple bonds [R<sub>2</sub>Al-(R')C=C(R")-H] could be isolated in high yields now by employing the bulky dialkylaluminum hydride [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>HC]<sub>2</sub>Al-H (1). This is shown here by two reactions starting with a monoalkyne (Me<sub>3</sub>C-C=C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) and a dialkyne

 $(Me_3C-C=C-C_6H_4-C=C-CMe_3)$ . Both products have the aluminium atoms attached to those carbon atoms of the C=C double bonds which are in the  $\alpha$ -position with respect to the phenyl groups. The configuration of the alkenyl groups verifies the *cis*-addition of the Al-H bonds in all cases.

Keywords: Hydroalumination; Aluminum; Alkynes; Alkenes

### Einleitung

Die Addition von Al-H-Bindungen an C-C-Doppel- oder -Dreifachbindungen (Hydroaluminierung) wurde in der Vergangenheit als effektive Methode zur Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen eingesetzt [1]. Sie dient unter anderem auch zur Darstellung technisch bedeutsamer Trialkylaluminium-Verbindungen [2]. In vielen Fällen wurden jedoch im Rahmen der präparativen Chemie die aluminiumorganischen Verbindungen nicht isoliert und charakterisiert, sondern durch Hydrolyse zerstört. Rückschlüsse auf die Struktur der metallorganischen Intermediate wurden aus der Analyse der letztlich isolierten Kohlenwasserstoffe gezogen [3]. Wie Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe belegen, führt diese Vorgehensweise jedoch zu Fehlinterpretationen. Das häufig auch in Lehrbüchern postulierte Auftreten von Monoadditionsprodukten des Typs R<sub>2</sub>Al-C(R')=C(H)R'' läßt sich unter Verwendung von üblichen Substituenten am Aluminium wie Methyl oder tert-Butyl nur dann bestätigen, wenn mindestens eine Trimethylsilyl-Gruppe an die C≡C-Dreifachbindungen bindet [4]. Mit Alkinen, die ausschließlich Alkyl- oder Arylsubstituenten tragen, treten dagegen spontane Substituentenaustauschreaktionen unter Bildung der entsprechenden Trialkylalane ein. Die daneben entstehenden Produkte sind zum Teil polymer und unlöslich und entziehen sich so einer eingehenden Charakterisierung oder sind in ihrer Konstitution noch nicht

D-48149 Münster, Germany

vollständig geklärt. Trivinylalane Al[C(R)=C(H)R']<sub>3</sub> ließen sich in einigen Reaktionen als Produkte sicher identifizieren [5]. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Interessante neuartige Produkte entstanden bei den Umsetzungen von elementorganischen Aluminiumalkiniden mit Dialkylaluminiumhydriden. Hier beobachteten wir unter Kondensation die Bildung von Verbindungen mit Clustern aus Kohlenstoff- und Aluminiumatomen (Carbaalane) wie beispielsweise [(AlMe)<sub>8</sub>(CCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>H] oder [(AlMe)<sub>7</sub>-(CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] [6]. Diese Carbaalane weisen Ähnlichkeiten zu Boranen oder Carbaboranen auf und haben ein delokalisiertes Elektronensystem in ihren Clustern. Inzwischen wurde auch von anderer Seite über entsprechende Reaktionen berichtet [7].

Alle diese unerwarteten Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über die in der Literatur erwähnten und oben beschriebenen Monoadditionsprodukte. Diese sind offensichtlich aber unbeständig und ergeben unter Abspaltung von Trialkylalanen neuartige, bisher unbeachtet gebliebene Produkte. Ein Schlüsselschritt dürfte der Substituentenaustausch sein, der vermutlich intermediär die Bildung von Al-C-Al-Brücken einschließt. Unter Einsatz sehr voluminöser Substituenten wie dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest versuchten wir daher, die Annäherung der Aluminiumatome und die Bildung von Brücken zu unterbinden und so die Monoadditionsprodukte als beständige Endprodukte zu isolieren.

# Umsetzung von Alkinen mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid

Für diese Untersuchungen wählten wir zwei unterschiedliche Alkine aus: Ein Monoalkin, in dem die Dreifachbin-

<sup>\*</sup> Prof. Dr. W. Uhl

Corrensstraße 30

E-mail: uhlw@uni-muenster.de

dung von einer Phenyl- und einer tert-Butylgruppe umgeben ist, und ein Dialkin, das über eine zentrale Phenylgruppe mit zwei tert-Butylethinyl-Einheiten in den 1,4-Positionen verfügt. Keines dieser Alkine reagierte bereits bei Raumtemperatur mit dem sperrig substituierten Dialkylaluminiumhydrid [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>HC]<sub>2</sub>Al-H (1), vielmehr war zur vollständigen Umsetzung vierstündiges Erhitzen in siedendem n-Hexan erforderlich (Gl. 1 und 2). Nach dem Umkristallisieren werden die Produkte 2 und 3 in hohen Ausbeuten von 83 bzw. 95 % als farblose Feststoffe isoliert. Die Bildung der gesuchten Monoadditionsprodukte unter Hydroaluminierung aller C≡C-Dreifachbindungen, wie schematisch in den Gleichungen (1) und (2) gezeigt, ergibt sich bereits eindeutig aus der Zahl der Resonanzen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und deren Integrationsverhältnissen. Für die Methinprotonen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen werden chemische Verschiebungen von  $\delta = -0.35$  (2) und -0,31 (3) in einem Bereich beobachtet, der charakteristisch für elementorganische Verbindungen mit dreifach koordinierten Aluminiumatomen ist [8]. Die an die C=C-Doppelbindungen gebundenen Wasserstoffatome beider Produkte haben die gleiche chemische Verschiebung von  $\delta = 6,34$ .



# Kristallstrukturbestimmungen

Beide Produkte 2 (Abb. 1) und 3 (Abb. 2) entstanden unter Hydroaluminierung der Mono- bzw. Dialkin-Ausgangsverbindungen. Jeweils eine Dialkylaluminiumhydrid-Einheit wurde an die C≡C-Dreifachbindungen addiert, so dass elementorganische Alkenylverbindungen mit einem (2) bzw. zwei koordinativ ungesättigten, dreifach koordinierten Aluminiumatomen (3) entstanden. Die voluminösen Dialkylaluminium-Einheiten binden immer an ein Kohlenstoffatom. das den Phenylgruppen benachbart ist. Auf diese Weise wird möglicherweise durch mesomere Wechselwirkungen die negative Ladung am besten stabilisiert, die durch die geringe Elektronegativität der Aluminiumatome an den entsprechenden Kohlenstoffatomen der Alkenylgruppen induziert wird. Die Aluminiumatome und die Wasserstoffatome an den β-Kohlenstoffatomen der Alkenylgruppen stehen in allen Fällen auf der gleichen Seite der C=C-Doppelbindungen, so dass selektiv cis-Addition der Al-H-Bindungen ohne weitere Umlagerung eingetreten ist. Die Al-C-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich, wobei die Abstände zu den Kohlenstoffatomen der C=C-Doppelbindungen trotz deren sp<sup>2</sup>-Hybridisierung und der daher eigentlich zu erwartenden Verkürzung immer geringfügig verlängert sind (196,3 gegenüber 196,9 pm in 2 und 195,8 gegenüber 196,8 pm in 3, Tabelle 1). Möglicherweise spiegelt sich hier eine hyperkonjugative Wechselwirkung der beiden α-C-Si-Bindungen mit den leeren p-Orbitalen der ungesättigten Aluminiumatome wider. Die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen nehmen eine dafür optimale Position mit Torsionswinkeln C-Al-C-Si zwischen ungefähr 60 und 80° ein. Die C-C-Abstände der Doppelbindungen (134,1 bzw. 133,6 pm) und zu den Phenylgruppen (148,9 bzw. 149,4 pm) entsprechen Standardwerten [9]. Die Aluminiumalkenyleinheiten stehen jeweils nahezu senkrecht zu den Phenylgruppen (78,6° in 2, 84,7° in 3). In 3 besetzen die Aluminiumatome trans-Positionen bezüglich der zentralen Phenylgruppe. Verbindung 3 stellt mit zwei koordinativ ungesättigten Aluminiumatomen ein schönes Beispiel für eine chelatisierende Lewis-Säure dar [10]. Bei freier Rotation der Substituenten könnte sie eine geeignete Lewis-Base chelatartig einfassen oder als Kettenglied bei der Bildung eindi-Koordinationspolymerer mensional unendlicher aus alternierenden Lewis-Säuren und -Basen fungieren.

#### **Experimenteller** Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in auf üblichem Weg getrockneten Lösungsmitteln (*n*-Hexan über LiAlH<sub>4</sub>) durchgeführt. [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>HC]<sub>2</sub>AlH (1) [11] und H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>-C $\equiv$ C-CMe<sub>3</sub> [12] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Darstellung von 1,4-(Me<sub>3</sub>C-C $\equiv$ C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in geringer Ausbeute wurde in der Literatur bereits beschrieben [13], die im folgenden wiedergegebene Methode folgt einem anderen Standardverfahren zur Synthese von Phenylalkinen [14].

Synthese von 1,4-Bis(3,3-dimethylbutinyl)benzol. 3,54 g (15,0 mmol) 1,4-Dibrombenzol werden in 200 ml Triethylamin gelöst und mit 0,025 g (0,13 mmol) Kupfer(I)-iodid sowie 0,200 g (0,29 mmol) Bis-(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid versetzt. Dazu tropft man 2,46 g (29,9 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin. Die Farbe der Lösung ändert sich von gelb über dunkelgrün nach braun. Das Gemisch wird für 7 h auf 70 °C erwärmt, wobei nach wenigen Minu-



Abb. 1 Molekülstruktur von 2. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen sind nicht eingezeichnet.



Abb. 2 Molekülstruktur von 3. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen der SiMe3Reste sind nicht eingezeichnet.

Tabelle 1Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° der Verbindungen 2 und 3  $[R = CH(SiMe_3)_2]$ 

$IR_{2}$ )-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <b>2</b> ):		
196,3(3)	C1-Al-C2	127,5(2)
196,2(4)	C1-Al-C4	121,5(1)
196,9(3)	C2-A1-C4	111,0(2)
134,1(4)	Al-C4-C3	116,9(2)
148,9(4)	Al-C4-C5	119,0(2)
	C3-C4-C5	124,1(2)
$AIR_{2}$ )-] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>3</b> ):		
196,0(1)	C1-Al-C2	123,69(5)
195,6(1)	C1-Al-C3	121,93(5)
196,8(1)	C2-A1-C3	114,31(5)
133,6(2)	A1-C3-C4	118,86(8)
149,4(2)	A1-C3-C5	116,85(8)
	C4-C3-C5	124,2(1)
	$IR_{2})-C_{6}H_{5} (2):$ $196,3(3)$ $196,2(4)$ $196,9(3)$ $134,1(4)$ $148,9(4)$ $AIR_{2})-]_{2}C_{6}H_{4} (3):$ $196,0(1)$ $195,6(1)$ $193,6(2)$ $149,4(2)$	$\begin{array}{rll} IR_2)\text{-}C_6H_5\ (\textbf{2}): \\ 196,3(3) & C1\text{-}A1\text{-}C2 \\ 196,2(4) & C1\text{-}A1\text{-}C4 \\ 196,9(3) & C2\text{-}A1\text{-}C4 \\ 134,1(4) & A1\text{-}C4\text{-}C3 \\ 148,9(4) & A1\text{-}C4\text{-}C3 \\ & C3\text{-}C4\text{-}C5 \\ \end{array}$

ten ein brauner Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Der braune Rückstand wird mit *n*-Pentan als Laufmittel über  $Al_2O_3$  säulenchromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Feststoff sorgfältig bei  $10^{-3}$  Torr getrocknet. Ausbeute: 1,71 g (48 %). Angaben zur Charakterisierung finden sich in [13].

Umsetzung von [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>HC]<sub>2</sub>AlH (1) mit Me<sub>3</sub>C-C=C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Synthese von 2: Zu einer Lösung von 0,73 g (2,11 mmol) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>H-C]<sub>2</sub>AlH in 50 ml *n*-Hexan werden 0,33 g (2,09 mmol) Me<sub>3</sub>C-C=C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gegeben. Die Lösung wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand kristallisiert man aus wenigen ml *n*-Hexan um (20/-50 °C). Ausbeute: 0,88 g (83 %), farblose Kristalle. Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 55 bis 60 °C.

<sup>1</sup>**H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 7,17 (2 H, pseudo-t, m-H von Phenyl); 7,09 (2 H, pseudo-d, o-H von Phenyl); 7,01 (1 H, pseudo-t, p-H von Phenyl); 6,34 (1 H, s, C=C-H); 1,06 (9 H, s, CMe<sub>3</sub>); 0,27 (36 H, s, SiMe<sub>3</sub>); -0,35 (2 H, s, Al-C-H). <sup>13</sup>**C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100,6 MHz):  $\delta$  = 155,9 (Al-C=*C*-H); 152,8 (Phenyl); 146,0 (Al-C=C-H); 127,7 und 124,8 (Phenyl); 37,6 (CMe<sub>3</sub>), 31,4

 
 Tabelle 2 Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu den Kristallstrukturbestimmungen von 2 und 3

	2	3	
Formel	C <sub>26</sub> H <sub>53</sub> AlSi <sub>4</sub>	C46H100Al2Si8	
Kristallsystem	monoklin	triklin	
Raumgruppe [16]	P2 <sub>1</sub> /c; No. 14	<i>P</i> 1; No. 2	
Z	4	1	
T/K	193	193	
Dichte (ber.)/g·cm <sup>-3</sup>	1,017	1,003	
a/pm	2102,7(2)	929,92(8)	
b/pm	933,07(5)	1147,6(1)	
c/pm	1731,7(1)	1546,1(1)	
α/°		87,904(7)	
β/°	103,843(6)	79,866(7)	
γ/°	, , ,	71.764(6)	
$V (10^{-30} \text{ m}^3)$	3298,9(4)	1542,3(2)	
$\mu/mm^{-1}$	0,218	0,229	
Kristallabmessungen /mm	0.37 x 0.28 x 0.16	0.26 x 0.14 x 0.07	
Diffraktometer	Stoe IPDS		
Strahlung	MoKα (Graphit-Monochromator)		
Messbereich	$2.29 < \theta < 26.21$	$1.34 < \theta < 26.22$	
Gemessener Bereich des	$-21 \le h \le 26$	$-11 \le h \le 11$	
reziproken Raumes			
I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	$-9 \le k \le 11$	$-14 \le k \le 14$	
	$-21 \le 1 \le 21$	$-19 \le 1 \le 19$	
Symmetrieunabhängige	6582 [R(int)=0.0833]	6174 [R(int)=0.0245]	
Reflexe		•••••[••(••••) ••,••••]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4515	5414	
Zahl der verfeinerten	351	328	
Parameter			
$R \mid [I \ge 2\sigma(I)]$	0.0565	0.0278	
wR2 (alle Daten) <sup>a</sup>	0.1688	0.0835	
Max Restelektronendichte/	0.283	0.219	
$10^{30} \text{ e/m}^3$	0,200	0,212	
Min Restelektronendichte/	-0.321	-0.218	
$10^{30} \text{ e/m}^3$	0,021	0,210	
$\mathbf{R}1 = \boldsymbol{\Sigma} \ \mathbf{F}_{1}\  -  \mathbf{F}_{2}  \  \boldsymbol{\Sigma} \ \mathbf{F}_{2}\ $			
$wR2 = {\Sigma w(F_{2}^{2}-F_{2}^{2})^{2}/\Sigma w(F^{02})}$	2}1/2		
	/ )		

<sup>a)</sup> Die kristallographischen Daten der hier beschriebenen Verbindungen wurden als "supplementary publication no. CCDC-255390 (2) und -255391 (3)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.  $(CMe_3)$ ; 9,5 (AlCSi<sub>2</sub>); 4,4 (SiMe<sub>3</sub>). **IR** (CsBr-Platten, Nujol-Verreibung, cm<sup>-1</sup>): 1598 m, 1581 w, 1488 w Phenyl, vC=C; 1461 s (Nujol); 1394 w  $\delta$ CH<sub>3</sub>; 1376 m (Nujol); 1359 m, 1248 w  $\delta$ CH<sub>3</sub>; 1202 vs, 1170 w, 1069 m, 1027 s vCC; 1012 s  $\delta$ CHSi<sub>2</sub>; 941 s, 925 s, 842 vs, 781 s, 757 s, 730 m, 703 s  $\rho$ CH<sub>3</sub>(Si), vC<sub>3</sub>C; 674 s v<sub>as</sub>SiC; 611 w v<sub>s</sub>SiC; 553 w, 517 m, 498 w, 379 vw vAlC.

Umsetzung von  $[(Me_3Si)_2HC]_2AIH$  (1) mit 1,4- $(Me_3C-C\equiv C_-)_2C_6H_4$ ; Synthese von 3: Zu einer Lösung von 0,825 g (2,38 mmol)  $[(Me_3Si)_2HC]_2AIH$  in 50 ml *n*-Hexan werden 0,283 g (1,19 mmol) 1,4- $(Me_3C-C\equiv C_-)_2C_6H_4$  gegeben. Die Mischung wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung ungefähr auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt und zur Kristallisation von 3 auf -50 °C gekühlt. Ausbeute: 1,05 g (95 %), farblose Kristalle. Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 195 °C.

<sup>1</sup>**H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 6,99 (4 H, s, Phenyl); 6,34 (2 H, s, C=C-H); 1,11 (18 H, s, CMe<sub>3</sub>); 0,28 (72 H, s, SiMe<sub>3</sub>); -0,31 (4 H, s, Al-C-H). <sup>13</sup>**C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100,6 MHz): δ = 156,0 (Al-C=C-H); 153,2 (*ipso*-C von Phenyl); 142,6 (Al-C=C-H); 126,9 (Phenyl); 37,6 (CMe<sub>3</sub>); 31,8 (CMe<sub>3</sub>); 8,5 (AlCSi<sub>2</sub>); 4,6 (SiMe<sub>3</sub>). **IR** (CsBr-Platten, Nujol-Verreibung, cm<sup>-1</sup>): 1585 w Phenyl, vC=C; 1461 s, 1376 m (Nujol); 1248 s δCH<sub>3</sub>; 1200 w, 1097 vw, 1033 w vCC; 1013 m δCHSi<sub>2</sub>; 938 m, 843 vs, 775 m, 703 m pCH<sub>3</sub>(Si), vC<sub>3</sub>C; 673 m v<sub>as</sub>SiC; 611 vw v<sub>s</sub>SiC; 535 w, 499 w, 375 vw vAlC.

### Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen 2 und 3

Einkristalle der Verbindungen 2 und 3 wurden durch Kristallisation aus n-Hexan bei -50 °C gewonnen. Die kristallographischen Daten wurden an einem STOE IPDS Diffraktometer gesammelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst und mit dem Programmsystem SHELXL-97 [15] bei vollständiger Matrix unter Verwendung von allen Strukturfaktoren ( $F^2$ ) verfeinert. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu den Kristallstrukturbestimmungen finden sich in Tabelle 2. Verbindung 2 zeigt eine Fehlordnung der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe an C2. Nur die Positionen der Siliciumatome fallen zusammen, alle Kohlenstoffatome wurden auf Splitpositionen mit Besetzungsfaktoren von 0,73 und 0,27 verfeinert. Die tert-Butylgruppe ist rotationsfehlgeordnet, die Kohlenstoffatome der Methylgruppen wurden jeweils auf drei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0,53; 0,30 und 0,17 verfeinert. Eine ähnliche Fehlordnung der tert-Butylgruppen wird in 3 beobachtet, die zur Verfeinerung der Methylkohlenstoffatome eingesetzten Besetzungsfaktoren lauten hier 0,50; 0,26 und 0,24. Die Moleküle von 3 liegen auf kristallographischen Inversionszentren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- Beispiele in: E. Winterfeldt, Synthesis 1975, 617; J. Marek, J.-F. Normant, Chem. Rev. 1996, 96, 3241; J. J. Eisch, in: B. M. Trost, J. Fleming (Eds.), Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 8, Pergamon, Oxford, 1991, S. 733.
- [2] K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, H. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 424; K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 721; K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl, K. Zosel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 1.

- [3] Angaben zur Struktur der aluminiumorganischen Intermediate finden sich beispielsweise in: G. Wilke, H. Müller, Chem. Ber. 1956, 89, 444; G. Wilke, H. Müller, Justus Liebigs Ann. Chem. 1960, 629, 222; J. J. Eisch, M. W. Foxton, J. Org. Chem. 1971, 36, 3520; J. J. Eisch, W. C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 2213; J. J. Eisch, W. C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2165. In jüngerer Zeit erschienene Publikationen zur Hydroaluminierung: U. Dümichen, T. Gelbrich, J. Sieler, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 1915; L. Aufauvre, P. Knochel, J. Marek, Chem. Commun. 1999, 2207; J. A. Francis, S. G. Bott, A. R. Barron, Main Group Chem. 1999, 3, 53; M. G. Gardiner, S. M. Lawrence, C. L. Raston, Inorg. Chem. 1999, 38, 4467; M. Hoshi, K. Shirakawa, Chem. Commun. 2002, 2146.
- [4] W. Uhl, M. Matar, J. Organomet. Chem. 2002, 664, 110; W.
   Uhl, F. Breher, J. Organomet. Chem. 2000, 608, 54.
- [5] W. Uhl, S. Haddadpour, M. Matar, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] W. Uhl, F. Breher, Angew. Chem. 1999, 111, 1578; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999, 38, 1477; W. Uhl, F. Breher, A. Lützen, W. Saak, Angew. Chem. 2000, 112, 414; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2000, 39, 406; W. Uhl, F. Breher, J. Grunenberg, A. Lützen, W. Saak, Organometallics 2000, 19, 4536; W. Uhl, F. Breher, A. Mbonimana, J. Gauss, D. Haase, A. Lützen, W. Saak, Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 3059; Übersicht in: W. Uhl, Inorganic Chemistry Highlights (Ed.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 229.
- [7] 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; W. Zheng, A. Stasch, J. Prust, H. W. Roesky, F. Cimpoesu, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, Angew. Chem. 2001, 113, 3569; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001, 40, 3461.
- [8] W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 1989, 579, 75; M. Layh, W. Uhl, Polyhedron 1990, 9, 277; W. Uhl, J. E. O. Schnepf, Z. Anorg. Allg. Chem. 1991, 595, 225; W. Uhl, E. Schnepf, J. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. 1992, 613, 67.
- [9] J. March, Advanced Organic Chemistry, 3. Auflage, Wiley, New York, 1985, S. 19.
- [10] Eine Dialuminiumverbindung wurde bereits von uns erfolgreich als chelatisierende Lewis-Säure eingesetzt: W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921; W. Uhl, F. Hannemann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 18. Für weiterführende Literaturangaben siehe Referenz [4].
- [11] W. Uhl, L. Cuypers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 607; W. Uhl, M. Matar, Z. Naturforsch., im Druck.
- [12] H. E. Zimmermann, J. A. Pincock, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 3246.
- [13] T. Kamikawa, T. Hayashi, J. Org. Chem. 1998, 63, 8922.
- [14] L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [15] SHELXTL-Plus, REL. 4.1; Siemens Analytical X-RAY Instruments Inc.: Madison, WI, 1990. Sheldrick, G. M. SHELXL-93, Program for the Refinement of Structures; Universität Göttingen, 1993.
- [16] Hahn, T. (Ed.) International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1989.