

Reaktionen von $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ und $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$ mit Alkyl- bzw. Arylalkaliverbindungen sowie lithiierten Aminen: Struktur von $(\text{Cp}'(\text{Ph})\text{AlCl})_2$ und $[\text{Cp}'(\text{Cl})\text{AlN}(\text{H})^t\text{Bu}]_2$

Stephan Schulz, Herbert W. Roesky*, Mathias Noltemeyer, Hans-Georg Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen, Germany

Eingegangen am 12. September 1994; in revidierter Form am 11. November 1994

Abstract

$(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ ($\text{Cp}' = \text{Me}_4\text{EtC}_5$) and $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$ ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$) react with alkyl and arylalkali metal compounds under elimination of LiCl and KCl, respectively, to give the disubstituted, dimeric aluminum chlorides $(\text{Cp}'\text{RAI})_2$. The crystal structure of $[\text{Cp}'(\text{Ph})\text{AlCl}]_2$ **3** has been determined from 4130 unique diffractometer-measured intensities and refined to $R = 0.0431$. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with cell dimensions $a = 9.150(3)$ Å, $b = 13.006(4)$ Å, $c = 14.350(4)$ Å, $\alpha = 103.51(3)^\circ$, $\beta = 97.35(1)^\circ$, $\gamma = 103.08(1)^\circ$ and $Z = 2$. The reaction of $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ with lithium amides gives dimeric aminoalanes $[\text{Cp}'\text{Al}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{R}']_2$. The structure of $[\text{Cp}'\text{Al}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}]_2$ **6** has been determined by single-crystal X-ray diffraction studies. **6** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with unit cell parameters $a = 8.489(3)$ Å, $b = 8.864(3)$ Å, $c = 12.225(5)$ Å, $\alpha = 102.65(3)^\circ$, $\beta = 99.61(3)^\circ$, $\gamma = 107.59(2)^\circ$ and $Z = 1$. Least-squares refinement based on 4327 observed reflections converged to $R = 0.0430$.

Zusammenfassung

$(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ ($\text{Cp}' = \text{Me}_4\text{EtC}_5$) und $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$ ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$) reagieren mit Alkyl- und Arylalkalimetallverbindungen unter Eliminierung von LiCl und KCl zu disubstituierten, dimeren Aluminiumchloriden $(\text{Cp}'\text{RAI})_2$. Die Kristallstruktur von $[\text{Cp}'(\text{Ph})\text{AlCl}]_2$ **3** wurde bestimmt durch 4130 unabhängige Reflexe und verfeinert zu $R = 0.0431$. **3** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 9.150(3)$ Å, $b = 13.006(4)$ Å, $c = 14.350(4)$ Å, $\alpha = 103.51(3)^\circ$, $\beta = 97.35(1)^\circ$, $\gamma = 103.08(1)^\circ$ und $Z = 2$. Die Reaktion von $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ mit lithiierten Aminen ergibt dimere Aminoalane $[\text{Cp}'\text{Al}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{R}']_2$. Die Kristallstruktur von $[\text{Cp}'\text{Al}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}]_2$ **6** wurde erhalten durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 8.489(3)$ Å, $b = 8.864(3)$ Å, $c = 12.225(5)$ Å, $\alpha = 102.65(3)^\circ$, $\beta = 99.61(3)^\circ$, $\gamma = 107.59(2)^\circ$ und $Z = 1$. Die abschließende Verfeinerung, basierend auf 4327 gemessenen Reflexen, ergibt $R = 0.0430$.

Keywords: Group 13; Aluminium; Cyclopentadienyl; Aminoalanes; Salt elimination, Crystal structures

1. Einleitung

Die Chemie von Hauptgruppenelementen in niedriger Oxidationsstufe erfreut sich in den letzten Jahren eines starken Interesses. In unserer Arbeitsgruppe beschäftigen wir uns bereits seit einiger Zeit mit der Darstellung von Verbindungen mit Elementen der 13. Gruppe in formal niedriger Oxidationsstufe. Dies führte zur Darstellung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ durch Reaktion von $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$ mit

einem Überschuß an Kalium [1,2]. Folgerichtig stellte sich uns die Frage, ob sich durch Reduktion disubstituierter Aluminiumchloride R_2AlCl Verbindungen mit Aluminium in der formalen Oxidationsstufe II darstellen lassen. Derartige Wurtz-analoge Kupplungsreaktionen wurden bislang lediglich in zwei Fällen beobachtet. Uhl gelang die Darstellung von $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Al}\}_2$ durch Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{AlCl}$ mit Kalium [3], und Wehmschulte et al. beschreiben die Synthese von $[(\text{Trip})_2\text{Al}]_2$ ($\text{Trip} = 2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) aus $(\text{Trip})_2\text{AlBr}$ und Kalium [4]. Weiterhin ist die Synthese von $(^i\text{Bu}_2\text{Al})_2$ bekannt [5], doch muß die Existenz dieser

* Corresponding author.

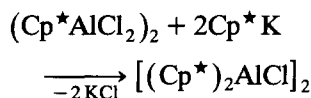
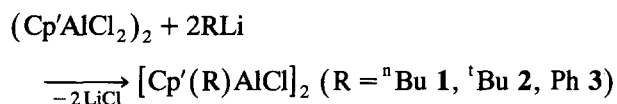
Verbindung aufgrund neuerer Untersuchungen angezweifelt werden [6].

Unser Interesse bestand darin, potentielle Vorstufen für derartige Verbindungen zu synthetisieren. Mit den unlängst von uns dargestellten Verbindungen $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ und $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$ [7] schienen dafür geeignete Edukte vorhanden zu sein. Erfahrungsgemäß wirken aufgrund ihrer Größe der Cp' - und der Cp^* -Rest kinetisch stabilisierend auf die Verbindungen. Durch Variation der Größe des zweiten Restes lassen sich die sterischen Verhältnisse an den Aluminiumzentren in den jeweiligen Verbindungen steuern.

Darüber hinaus waren wir an der Darstellung von Amino- und Iminoalanen als potentielle "Single Source Precursor" für Aluminiumnitrid AlN interessiert. Diese Verbindung findet aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften Verwendung als elektrischer Isolator [8]. In der Regel erfolgt die Darstellung der Ausgangsstoffe durch Reaktion von Aluminiumtrialkylen R_3Al mit NH_3 [9] oder primären Aminen $\text{R}'\text{NH}_2$ [10] unter Alkaneliminierung oder aus Organoaluminiumdichloriden $(\text{RAlCl}_2)_2$ mit lithiierten Aminen $\text{LiN(H)R}'$ [11]. Wir wollten versuchen, auf letztgenanntem Wege, ausgehend von $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$, derartige Aminoalane zu synthetisieren.

2. Darstellung

Die Reaktionen von $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ mit zwei Äquivalenten $^n\text{BuLi}$, $^t\text{BuLi}$ und PhLi führten jeweils unter Eliminierung von LiCl zu $[\text{Cp}'(^n\text{Bu})\text{AlCl}]_2$ **1**, $[\text{Cp}'(^t\text{Bu})\text{AlCl}]_2$ **2**, $[\text{Cp}'(\text{Ph})\text{AlCl}]_2$ **3** in Ausbeuten zwischen 68% und 78%. $[(\text{Cp}^*)_2\text{AlCl}]_2$ **4** wurde durch Reaktion von $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$ mit Cp^*K in siedendem Toluol synthetisiert.

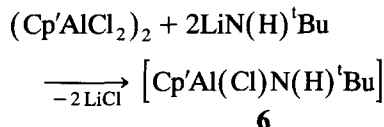
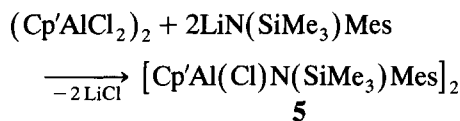


4

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen jeweils die erwarteten Signalmuster für die Cp' bzw. Cp^* -Reste sowie die weiteren organischen Substituenten. Obwohl die aufgenommenen Massenspektren der Verbindungen **1–4** als größtes Fragment jeweils die monomere Form in der Gasphase zeigen, kann man annehmen, daß im festen Zustand sämtliche Verbindungen dimer vorliegen. Dies wird nicht zuletzt durch die an **3** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Die Reaktionen von $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ mit den lithiierten Aminen wurden bei -78°C durchgeführt. Nach

Erwärmen auf 25°C und Entfernen des entstandenen LiCl erhielt man die gewünschten Verbindungen $[\text{Cp}'\text{Al}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Mes}]_2$ **5** und $[\text{Cp}'\text{Al}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}]_2$ **6** als farblose Feststoffe.



Verbindung **5** zeigt in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren die erwarteten Signale. Die drei Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei δ 116.4, 116.5 und 120.1 ppm lassen vermuten, daß der Cp' -Rest analog den Verbindungen **1–4** η^5 -gebunden ist. Obwohl das Massenspektrum als schwerstes Ion lediglich die monomere Verbindung in der Gasphase zeigt, ist auch hier anzunehmen, daß **5** in Lösung als Dimer vorliegt. Dafür sprechen Absorptionsbanden im IR-Spektrum einer Nujolverreibung von **5** bei $\nu = 490\text{ cm}^{-1}$ und 374 cm^{-1} , die auf ein endständiges Chloratom hinweisen, sowie bei $\nu = 549\text{ cm}^{-1}$ und 428 cm^{-1} , die der Al-N -Ringschwingung zugeordnet werden können [12].

Im Unterschied zu allen anderen Verbindungen erhält man im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** fünf Signale für die Ring-C-Atome des Cp' -Restes. Auffällig ist vor allem das stark verschobene Signal bei $\delta = 104.5\text{ ppm}$, welches einen Hinweis darauf gibt, daß hier der Cp' -Rest σ -gebunden vorliegt. Das Massenspektrum zeigt als höchstes Signal ($\text{M}^+ - \text{Cp}'$) mit 40% relativer Intensität in korrektem Isotopenverhältnis.

3. Strukturbestimmung

Durch langsames Entfernen des Lösungsmittels einer Lösung von **3** in Hexan konnten für eine Röntgenstruk-

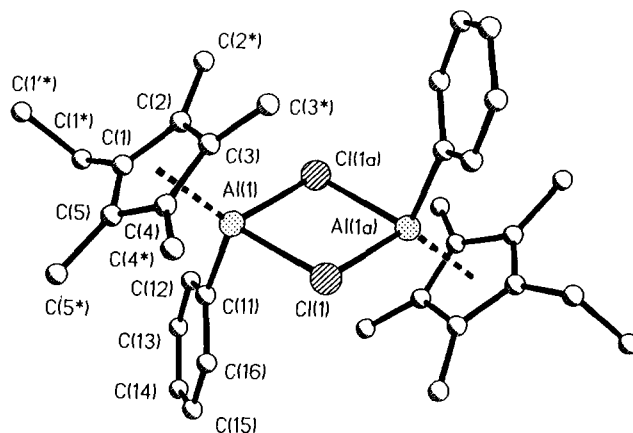


Abb. 1. Kristallstruktur von **3**.

Tabelle 1
Kristalldaten von $[\text{Cp}'(\text{Ph})\text{AlCl}]_2 \mathbf{3}$

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Al}_2\text{Cl}_2$
Molmasse	577.6
Temperatur (K)	293.0(1)
Wellenlänge (Å)	0.071073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (Å)	9.150(3)
b (Å)	13.006(4)
c (Å)	14.350(4)
α (°)	103.51(3)
β (°)	97.35(1)
γ (°)	103.08(1)
V (Å ³)	1587.6(8)
Z	2
D (ber.) (g cm ⁻³)	1.208
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.281
$F(\text{OOO})$	616
Kristallgröße	$0.80 \times 0.70 \times 0.60$
2θ -Bereich (°)	7–45
Indexbereich	$-9 \leq n \leq 9, -13 \leq k \leq 13,$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessenen Reflexe	5823
Unabhängige Reflexe	4130
R_{int}	0.1309
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten	4127
Restraints	0
Parameter	344
Goodness-of-Fit an F^2	1.034
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0431$ $wR2 = 0.1169$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0460$ $wR2 = 0.1217$
Größtes Max. und Min. (e Å ⁻³)	0.363, -0.322

turanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. Abb. 1 zeigt die Struktur von **3** im Kristall.

Die Kristalldaten von **3** finden sich in Tabelle 1, die Lage- und Temperaturparameter in Tabelle 2. Darüber hinaus findet man in Tabelle 3 alle wichtigen Bindungs-

Tabelle 2
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3** mit Standardabweichungen. U_{eq} ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Al(1)	1443(1)	6221(1)	10306(1)	24(1)
Cl(1)	1147(1)	4353(1)	9509(1)	26(1)
C(11)	2447(3)	6283(2)	11621(2)	25(1)
C(12)	2071(3)	6874(2)	12450(2)	28(1)
C(13)	2694(3)	6865(2)	13390(2)	35(2)
C(14)	3729(3)	6250(2)	13504(2)	36(2)
C(15)	4135(3)	5660(2)	12696(2)	35(1)
C(16)	3508(3)	5672(2)	11763(2)	30(1)
C(1)	2383(3)	8162(2)	10475(2)	33(2)
C(2)	1007(3)	7621(2)	9776(2)	36(2)
C(3)	1324(3)	6801(2)	9040(2)	31(1)
C(4)	2917(3)	6844(2)	9290(2)	26(1)
C(5)	3544(3)	7695(2)	10174(2)	26(1)
C(1*)	2571(5)	9091(2)	11366(2)	56(3)
C(1'*)	3001(4)	10206(2)	11150(2)	49(2)
C(2*)	-488(4)	7923(3)	9760(3)	67(2)
C(3*)	276(4)	6127(3)	8079(2)	52(2)
C(4*)	3778(4)	6181(2)	8704(2)	43(2)
C(5*)	5177(3)	7984(2)	10704(2)	44(2)
Al(1')	-897(1)	8787(1)	15245(1)	23(1)
Cl(1')	925(1)	9316(1)	14312(1)	25(1)
C(11')	471(3)	8808(2)	16426(2)	24(1)
C(12')	1602(3)	8236(2)	16382(2)	29(1)
C(13')	2592(3)	8276(2)	17225(2)	34(1)
C(14')	2475(3)	8885(2)	18125(2)	37(2)
C(15')	1373(3)	9458(2)	18191(2)	36(2)
C(16')	388(3)	9411(2)	17347(2)	30(1)
C(1')	-2161(3)	6858(2)	14777(2)	27(1)
C(2')	-2890(3)	7345(2)	15502(2)	26(1)
C(3')	-3423(3)	8190(2)	15204(2)	24(1)
C(4')	-3038(3)	8200(2)	14264(2)	23(1)
C(5')	-2255(3)	7366(2)	13999(2)	26(1)
C(1#)	-1421(3)	5934(2)	14807(2)	38(2)
C(1'#)	-2546(3)	4810(2)	14328(2)	41(2)
C(2#)	-3020(3)	7068(2)	16455(2)	37(2)
C(3#)	-4331(3)	8884(2)	15720(2)	33(1)
C(4#)	-3578(3)	8843(2)	13600(2)	31(1)
C(5#)	-1787(3)	7036(2)	13036(2)	37(1)

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3**

Al(1)–Cl(1)	2.369(2)	Al(1)–Cl(1a)	2.386(2)
Al(1a)–Cl(1)	2.407(2)	Al(1a)–Cl(1a)	2.351(2)
Al(1)–C(11)	1.966(3)	Al(1a)–C(11a)	1.965(3)
Al(1)–C(1)	2.418(3)	Al(1)–C(2)	2.224(3)
Al(1)–C(3)	2.123(3)	Al(1)–C(4)	2.271(3)
Al(1)–C(5)	2.450(3)	Al(1a)–C(1a)	2.405(3)
Al(1a)–C(2a)	2.434(3)	Al(1a)–C(3a)	2.253(3)
Al(1a)–C(4a)	2.126(3)	Al(1a)–C(5a)	2.238(3)
Al(1)–Cl(1)–Al(1a)	94.2(1)	Al(1)–Cl(1a)–Al(1a)	94.1(1)
Cl(1)–Al(1)–Cl(1a)	85.8(1)	Cl(1)–Al(1a)–Cl(1a)	85.9(1)
Cl(1)–Al(1)–C(11)	99.9(1)	Cl(1a)–Al(1)–C(11)	98.3(1)
C(11)–Al(1)–Cp'	116.9(1)	C(11')–Al(1')–Cp'(a)	117.2(1)
Cl(1)–Al(1)–Cp'	119.7(1)	Cl(1a)–Al(1)–Cp'	120.5(1)
Cl(1)–Al(1a)–Cp'(a)	120.9(1)	Cl(1a)–Al(1a)–Cp'(a)	119.0(1)

abstände und -winkel. **3** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Anordnung der Cp'- und Ph-Reste am Al-Atom ist verzerrt tetraedrisch, wobei der Al–C-Abstand zum Ph-Rest [1.966(3) Å] im Bereich für terminal gebundene Kohlenstoffatome liegt. Die Al–C-Abstände zum Cp'-Rest liegen zwischen 2.123(3) Å und 2.450(3) Å. Trotz dieser unterschiedlichen Bindungsabstände kann der Cp'-Rest als η^5 -gebunden betrachtet werden. Er steht jedoch nicht koplanar zum Aluminiumatom. Der Grund dafür ist in dem sterischen Einfluß des Ph-Restes zu sehen, denn im Edukt (Cp'AlCl₂)₂ liegen die Al–C-Abstände im engen Bereich zwischen 2.206(2) Å und 2.263(2) Å. Im Gegensatz zu **3** sind in den vergleichbaren Verbindungen [Cp*(Me)AlCl]₂ und [Cp*(ⁱBu)AlCl]₂ die Cp*-Reste η^3 -gebunden [13,14]. Ein Vergleich der Al–Cl-Abstände in der sterisch weniger anspruchsvoll substituierten Verbindung (Me₂-AlCl)₂ [15] [2.31 Å] mit **3** [(2.369(2)–2.386(2) Å] zeigt deutlich den Einfluß der unterschiedlichen sterischen Anforderungen der organischen Reste. Der Al–Cl–Al-Winkel beträgt 94.2(1)° und der Cl–Al–Cl-Winkel 85.8(1)°.

Die Röntgenstrukturanalyse von **6** sollte Aufschluß über die Bindungsverhältnisse des Cp'-Restes bringen. Durch langsames Abkondensieren des Lösungsmittels aus einer Lösung von **6** in Hexan konnten Einkristalle gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abb. 2 zeigt die Struktur von **6** im Kristall.

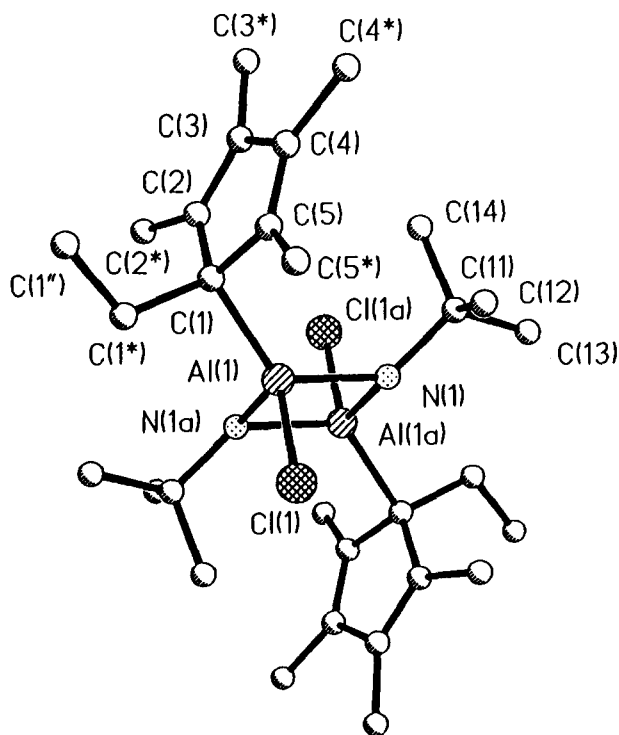


Abb. 2. Kristallstruktur von **6**.

Tabelle 4

Kristalldaten von [Cp'(Cl)AlN(H)ⁱBu]₂ **6**

Summenformel	C ₃₀ H ₅₄ Al ₂ Cl ₂ N ₂
Molmasse	567.6
Temperatur (K)	153.0(1)
Wellenlänge (Å)	71.073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	8.489(3)
<i>b</i> (Å)	8.864(3)
<i>c</i> (Å)	12.225(5)
α (°)	102.65(3)
β (°)	99.61(3)
γ (°)	107.59(2)
<i>V</i> (Å ³)	828.3(5) nm ³
<i>Z</i>	1
<i>D</i> (ber.) (g cm ⁻³)	1.138
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.269
<i>F</i> (000)	308
Kristallgröße	0.60 × 0.50 × 0.40 mm
2 θ -Bereich	7–45°
Indexbereich	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	4327
Unabhängige Reflexe	2164
<i>R</i> _{int}	0.0547
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²
Daten	2162
Restraints	1
Parameter	166
Goodness-of-Fit an <i>F</i> ²	0.919
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0430 <i>wR</i> 2 = 0.1256
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0468 <i>wR</i> 2 = 0.1340
Größtes Max. und Min. (e Å ⁻³)	502, –296

Tabelle 5

Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² × 10⁻¹) von **6** mit Standardabweichungen. *U*_{eq} ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{*ij*} Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Al(1)	5254(1)	6616(1)	694(1)	24(1)
Cl(1)	3130(1)	7368(1)	166(1)	34(1)
N(1)	4071(3)	4322(2)	676(2)	27(1)
C(11)	3909(3)	3720(3)	1736(2)	31(2)
C(12)	3043(4)	4714(3)	2443(3)	41(2)
C(13)	2840(4)	1890(3)	1386(3)	41(2)
C(14)	5686(4)	3985(4)	2445(2)	39(2)
C(1)	7119(3)	8440(3)	1991(2)	28(1)
C(2)	8636(3)	7942(3)	2302(2)	31(1)
C(3)	8807(3)	7795(3)	3386(2)	34(2)
C(4)	7475(3)	8207(3)	3868(2)	33(2)
C(5)	6502(3)	8616(3)	3072(2)	28(1)
C(1*)	7519(3)	10036(3)	1589(2)	34(2)
C(1'')	8754(4)	11556(4)	2512(3)	47(2)
C(2*)	9786(3)	7686(4)	1519(3)	40(2)
C(3*)	10115(4)	7252(4)	4031(3)	53(2)
C(4*)	7268(4)	8142(4)	5053(3)	48(2)
C(5*)	5125(4)	9317(3)	3253(2)	36(2)

Die Kristalldaten von **6** finden sich in Tabelle 4, die Lage- und Temperaturparameter in Tabelle 5. Darüber hinaus findet man in Tabelle 6 alle wichtigen Bindungsabstände und -winkel. **6** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Zentrale Einheit bei **6** ist ein viergliedriger, zentrosymmetrischer Al_2N_2 -Ring. Die tetraedrische Umgebung am Stickstoff wird komplettiert von einem Proton und einer ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe. Sowohl der N–C-Abstand [1.517(3) Å] als auch die Al–N-Abstände [1.955(2) bzw. 1.970(2) Å] liegen im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Al- und N-Atome [16]. Das Chloratom ist erwartungsgemäß terminal am Aluminiumatom gebunden, die Bindungslänge beträgt 2.154(2) Å. Der Cp' -Rest schließlich ist im Unterschied zu allen bislang bekannten Cp –Al-Verbindungen σ -gebunden, wie aufgrund der ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu vermuten war. Dies beruht vermutlich auf dem großen sterischen Anspruch der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe, der eine η^5 -Koordination des Cp' -Liganden nicht zuläßt. Der Al–C-Abstand [2.031(3) Å] ist etwas länger im Vergleich zu literaturbekannten Al–C-Einfachbindungswerten (ca 1.95 Å) [14]. Die Abstände zu den anderen C-Atomen [2.880(2), 2.925(2), 3.762(3) und 3.780(3) Å] liegen deutlich über dem Wert für eine Al–C-Bindung. Erwartungsgemäß stehen die ${}^t\text{Bu}$ - und Cp' -Reste transständig zueinander. Der viergliedrige Al_2N_2 -Ring ist nahezu ideal quadratisch, wie die Al–N–Al-Winkel [93.32(10)°] sowie die N–Al–N-Winkel [86.68(10)°] erkennen lassen. Die anderen Winkel am Al-Atom sind zum Teil erheblich größer als es die tetraedrische Anordnung vermuten läßt, wobei der N–Al– Cp' -Winkel [128.02(11)°] besonders herausfällt.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sauerstofffreiem und getrocknetem Stickstoff unter Verwendung trockener und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$, $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ [7], Cp^*K [17] und $\text{MesN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ [18] wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt, $\text{LiN}(\text{H}){}^t\text{Bu}$ wurde durch Reaktion von ${}^t\text{BuNH}_2$ mit der

äquimolaren Menge ${}^n\text{BuLi}$ bei 25°C frisch hergestellt; ${}^n\text{BuLi}$, ${}^t\text{BuLi}$ und PhLi wurden von der Fa. Aldrich bezogen.

Verwendete Geräte: ${}^1\text{H}$ -NMR und ${}^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AM 250 und Bruker 400 (${}^1\text{H}$: 250/400 MHz; ${}^{13}\text{C}$: 63 MHz); IR: Bio-Rad Digilab FTS-7 (Nujolverreibung); Masse: Varian MAT CH5.

4.1. Darstellung von $[\text{Cp}'({}^n\text{Bu})\text{AlCl}]_2$ **1**

1.02 g (2 mmol) $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ wurden in 60 ml n -Hexan bei 0°C langsam mit 1.7 ml ${}^n\text{BuLi}$ (2.36 M in n -Hexan, 4 mmol) versetzt und im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt. Abfiltrieren des ausgefallenen LiCl und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab 0.84 g (1.6 mmol, 78%) **1** als hellgelbe, leicht viskose Flüssigkeit, Schmelzpunkt 5°C.

Elementaranalyse von $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Al}_2\text{Cl}_2$ (537.62) (ber. (gef.)): C: 67.0 (67.2); H: 9.7 (9.3); Cl: 13.2 (13.1)%.

${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): δ –0.02 (t, Al– CH_2 – $(\text{CH}_2)_2$ –Me, ${}^3J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 2 H), 0.92 (t, CH_2 –Me, ${}^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz, 3 H), 0.98 (t, Al– $(\text{CH}_2)_3$ –Me, ${}^3J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 3 H), 1.37 (m, Al– $(\text{CH}_2)_2$ – CH_2 –Me, ${}^3J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 2 H), 1.47 (m, Al– CH_2 – CH_2 –Et, ${}^3J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 2 H), 1.84 (s, 2 Me, 6H), 1.90 (s, 2 Me, 6 H), 2.40 (q, CH_2 –Me, ${}^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz, 2 H).

${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (63 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): δ 10.7 (s, 4 Me), 14.2 (s, CH_2 –Me), 14.8 (s, Al– $(\text{CH}_2)_3$ –Me), 19.3 (s, CH_2 –Me), 28.4 (s, Al– $(\text{CH}_2)_2$ – CH_2 –Me), 28.8 (s, Al– CH_2 – CH_2 –Et), 115.3 (s, 2 C), 116.5 (s, 2 C), 119.1 (s, C–Et).

IR-Spektrum (CsI): $\nu = 1261$ st, 1095 sst, 1065 sst, 1029 sst, 967 st, 806 sst, 634 st, 488 st cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, m/z (%)): 268 (4) ($\text{M}^+/2$), 135 (100) ($\text{Cp}'\text{H} - \text{Me}$).

4.2. Darstellung von $[\text{Cp}'({}^t\text{Bu})\text{AlCl}]_2$ **2**

1.02 g (2 mmol) $(\text{Cp}'\text{AlCl}_2)_2$ wurden in 60 ml n -Hexan bei –78°C langsam mit 2.35 ml ${}^t\text{BuLi}$ (1.68 M in n -Hexan, 4 mmol) versetzt und im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt. Nachdem das ausgefallene LiCl abfil-

Tabelle 6
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6**

Al(1)–Cl(1)	2.154(2)	Al(1)–N(1)	1.970(2)
Al(1)–N(1a)	1.955(2)	Al(1)–Al(1a)	2.855(2)
Al(1)–C(1)	2.031(3)	Al(1)–C(2)	2.925(2)
Al(1)–C(3)	3.780(4)	Al(1)–C(4)	3.762(4)
Al(1)–C(5)	2.880(2)	N(1)–C(11)	1.517(3)
Al(1)–N(1)–Al(1a)	93.3(1)	N(1)–Al(1)–N(1a)	86.7(1)
N(1)–Al(1)–Cl(1)	101.3(8)	N(1a)–Al(1)–Cl(1)	109.3(8)
Al(1)–N(1)–C(11)	125.6(2)	Al(1a)–N(1)–C(11)	129.1(2)
N(1)–Al(1)–C(1)	128.0(1)	N(1a)–Al(1)–C(1)	117.0(1)
Cl(1)–Al(1)–C(1)	111.4(8)		

triert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurden zum leicht schmierigen Feststoff 5 ml *n*-Pentan gegeben und auf -20°C gekühlt. Anschließendes Abfiltrieren ergab 0.73 g (1.36 mmol, 68%) **2** als weißen Feststoff, Schmelzpunkt 195°C .

Elementaranalyse von $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Al}_2\text{Cl}_2$ (537.62) (ber. (gef.)): C: 67.0 (67.9); H: 9.7, (9.4); Cl: 13.2, (12.9)%.

^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 0.87 (t, $\text{CH}_2\text{-Me}$, $^3J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 3 H), 1.06 (s, CMe_3 , 9 H), 1.81 (s, 2 Me, 6 H), 1.88 (s, 2 Me, 6 H), 2.35 (q, $\text{CH}_2\text{-Me}$, $^3J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR-Spektrum (63 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 10.8 (s, 2 Me), 11.0 (s, 2 Me), 14.5 (s, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 19.5 (s, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 23.7 (s, CMe_3), 27.1 (s, CMe_3), 115.3 (s, 2 C), 116.6 (s, 2 C), 119.9 (s, C-Et).

IR-Spektrum (CsI): $\nu = 1262$ st, 1093 st, 1045 sst, 751 st, 699 st, 493 sst, 428 s, 344 st cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, m/z (%)): 268 (60%) ($\text{M}^+/2$), 150 (100) (Cp^*H).

4.3. Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{Ph})\text{AlCl}]_2$ **3**

1.02 g (2 mmol) $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$ wurden in 60 ml *n*-Hexan bei -78°C langsam mit 1.7 ml PhLi (2 M in Cyclohexan/Diethylether, 4 mmol) versetzt und im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt. Abfiltrieren des ausgefallenen LiCl und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab 0.84 g (1.45 mmol, 73%) **3** als weißen Feststoff, Schmelzpunkt 158°C .

Elementaranalyse von $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Al}_2\text{Cl}_2$ (577.60) (ber. (gef.)): C: 70.7 (69.7); H: 7.7 (7.4); Cl: 12.3 (12.1)%.

^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 0.78 (t, $\text{CH}_2\text{-Me}$, $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz, 3 H), 1.64 (s, 2 Me, 6 H), 1.67 (s, 2 Me, 6 H), 2.16 (q, $\text{CH}_2\text{-Me}$, $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz, 2 H), 7.20–7.45 (m, Ph, 5 H).

^{13}C -NMR-Spektrum (63 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 10.9 (s, 2 Me), 11.0 (s, 2 Me), 14.7 (s, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 19.6 (s, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 115.3 (s, 2 C), 116.7 (s, 2 C), 120.2 (s, C-Et), 127.4–128.7 (Ph-C), 136.7 (s, Al-C (Ph)).

IR-Spektrum (CsI): $\nu = 1091$ sst, 1034 st, 732 sst, 702 sst, 690 st, 499 sst, 464 st, 437 s, 390 st, 345 st, 261 st cm^{-1} .

Massenspektrum (FI, m/z (%)): 288 (100) ($\text{M}^+/2$), 150 (10) (Cp^*H).

4.4. Darstellung von $[(\text{Cp}^*)_2\text{AlCl}]_2$ **4**

0.93 g (2 mmol) $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$ wurden in 40 ml Toluol bei RT mit 0.70 g (4 mmol) KCp^* in 30 ml Toluol versetzt und 14 h lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der resultierende leicht schmierige Feststoff mit *n*-Pentan (5 ml) versetzt und auf -78°C gekühlt. Abfiltrieren der kalten Lösung ergab 1.03 g (1.55 mmol, 77%) **4** als weißen Feststoff, Schmelzpunkt 198°C .

Elementaranalyse von $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{Cl}_2$ (665.79) (ber. (gef.)): C: 66.2 (65.8); H: 9.1 (8.7); Cl: 14.76 (14.6)%.

^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 1.76$ (s, C_5Me_5).

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS) $\delta = 12.3$ (s, C_5Me_5), 118.8 (s, C_5Me_5).

IR (CsI): $\nu = 1068$ st, 670 st, 633 sst, 474 st, 432 sst, 419 sst cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, m/z (%)): 332 (3) ($\text{M}^+/2$), 197 (100) (Cp^*AlCl), 135 (30) (Cp^*).

4.5. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Mes}]_2$ **5**

Eine Lösung von 1.03 g (5 mmol) $\text{MesN}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ in 60 ml Et_2O wurde bei -78°C mit 2.12 ml $^n\text{BuLi}$ (2.36 M in *n*-Hexan, 5 mmol) versetzt und auf RT erwärmt. Nachdem 5 h lang gerührt worden war, wurde die Suspension erneut auf -78°C abgekühlt, 1.24 g (5 mmol) Cp^*AlCl_2 in 20 ml Et_2O zugetropft und über einen Zeitraum von 12 h auf RT erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab 1.82 g (4.4 mmol, 87%) **5** als schwach gelben Feststoff, Schmelzpunkt 104°C .

Elementaranalyse von $\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ (836.15) (ber. (gef.)): C: 66.1 (65.0); H: 8.9 (8.9); N: 3.3 (3.1)%.

^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 0.24 (s, SiMe_3 , 9 H), 0.75 (t, $\text{CH}_2\text{-Me}$, $^3J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 3 H), 1.65 (s, 2 Me, 6 H), 1.68 (s, 2 Me, 6 H), 2.19 (s, *p*-Me, 3 H), 2.21 (q, $\text{CH}_2\text{-Me}$, $^3J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H), 2.22 (s, *o*-Me, 6 H), 6.80 (m, Aromaten-H, $^4J(\text{HH}) = 0.6$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR-Spektrum (63 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 3.8 (s, SiMe_3), 10.3 (s, 2 Me), 10.41 (s, 2 Me), 14.3 (s, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 18.7 (s, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 20.9 (s, *p*-Me), 21.3 (s, *o*-Me), 116.4 (s, 2 C), 116.5 (s, 2 C), 120.1 (s, C-Et), 129.2 (s, *o*-C (Aromat)), 131.9 (s, *p*-C (Aromat)), 136.3 (s, *m*-C (Aromat)), 145.7 (s, N-C (Aromat)).

^{29}Si -NMR-Spektrum (50 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): δ 5.9 (s, SiMe_3).

IR-Spektrum (CsI): $\nu = 1260$ st, 1210 sst, 1148 st, 1094 st, 1023 st, 869 st, 804 st, 733 st, 576 st, 549 st, 490 st, 428 st, 416 st, 374 st cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, m/z (%)): 417 (20) ($\text{M}^+/2$), 268 (100) ($\text{M}^+/2 - \text{Cp}^*$).

4.6. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^i\text{Bu}]_2$ **6**

Eine Lösung von 0.32 g (4 mmol) $\text{LiN}(\text{H})^i\text{Bu}$ in 40 ml Et_2O wurde bei -78°C zu einer Lösung von 1.02 g (4 mmol) Cp^*AlCl_2 in demselben Lösungsmittel zuge- tropft und anschließend langsam erwärmt. Ab -30°C konnte das Ausfallen eines weißen Feststoffs beobachtet werden. Nachdem 10 h lang bei RT gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und

der weiße Feststoff mit *n*-Hexan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels ergab 0.87 g (3.1 mmol, 77%) **6** als weißen Feststoff, Schmelzpunkt 151°C.

Elementaranalyse von $C_{30}H_{54}Al_2Cl_2N_2$ (567.65) (ber. (gef.)): C: 63.5 (62.7); H: 9.6 (9.5); N: 4.9 (4.9)%.

1H -NMR Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): δ 0.73 (t, CH_2 -Me, $^3J(HH) = 7.3$ Hz, 3 H), 1.07 (s, CMe_3 , 9 H), 1.63 (s, N-H, 1 H), 1.83 (s, Me, 3 H), 1.84 (s, Me, 3 H), 1.98 (s, Me, 3 H), 2.02 (s, Me, 3 H), 2.31 (q, CH_2 -Me, $^3J(HH) = 7.3$ Hz, 1 H), 2.36 (q, CH_2 -Me, $^3J(HH) = 7.3$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): δ 11.8 (s, CH_2 -Me), 13.3 (s, 2 Me), 13.3 (s, 2 Me), 21.8 (s, CH_2 -Me), 32.7 (s, N- CMe_3), 53.5 (s, N- CMe_3), 104.5 (s, Al- α -C), 122.1 (s, β -C), 123.2 (s, β -C), 130.4 (s, γ -C), 130.7 (s, γ -C).

IR-Spektrum (CsI): $\nu = 3206$ s, 1261 s, 1180 st, 1093 st, 1029 st, 900 st, 880 sst, 761 st, 614 st, 600 st, 502 st, 449 st, 344 st cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, m/z (%)): 417 (40) ($M^+ - Cp'H$), 283 (10) ($M^+/2$), 248 (100) ($M^+/2 - Cl$).

Dank

Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur und Noten

- [1] S. Schulz, H.W. Roesky, H.-J. Koch, G.M. Sheldrick, D. Stalke und A. Kuhn, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1828; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 1729.

- [2] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke und H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 594; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 30 (1991) 564.
- [3] W. Uhl, *Z. Naturforsch.*, B 43 (1988) 1113.
- [4] R.J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M.M. Olmstead, H. Hope, B.E. Sturgeon und P.P. Power, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 2983.
- [5] H. Hoberg und S. Krause, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 760; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 15 (1976) 694.
- [6] W. Uhl, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1449; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 1386.
- [7] H.-J. Koch, S. Schulz, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1107.
- [8] (a) W.D.G. Böcker, R. Hamminger, J. Heinrich, J. Huber und A. Roosen, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 169; (b) G. Partridge, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 553.
- [9] L.V. Interrante, L.E. Carpenter II, C. Whitmarsh und W. Lee, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73 (1986) 359.
- [10] (a) P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert und H.D. Williams, *Polyhedron*, 9 (1990) 245; (b) K.M. Waggoner und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 3385.
- [11] (a) A.M. Arif, B.L. Benac, A.H. Cowley, R.A. Jones, K.B. Kidd und C.M. Nunn, *New J. Chem.*, 12 (1988) 553; (b) K.T. Higa und C. George, *Organometallics*, 9 (1990) 275.
- [12] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen 1, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, p. 52.
- [13] P.R. Schonberg, R.T. Paine und C.F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7726.
- [14] P.R. Schonberg, R.T. Paine, C.F. Campana und E.N. Duesler, *Organometallics*, 1 (1982) 799.
- [15] L.O. Brockway und N.R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3287.
- [16] G. del Piero, M. Cesari, G. Dozzei und A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 281.
- [17] G. Rabe, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1991.
- [18] $MesNH_2$ wird bei 0°C mit der äquimolaren Menge "BuLi versetzt, 24 h gerührt, dann mit einer äquimolaren Menge $SiMe_3Cl$ versetzt und abfiltriert. Destillation ergibt $MesN(H)SiMe_3$ (Siedepunkt 59–63°C, 0.01 Torr).