

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) 151–160
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22420

Die Reaktion des Tri(isobutyl)alans mit Kalium— eine Neuuntersuchung; Kristallstruktur des Kalium[tetra(isobutyl)alanats]

Werner Uhl und Jürgen Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)
(Eingegangen den 23. September 1991)

Abstract

The synthesis of hexa(isobutyl)dialanate with an aluminium–aluminium bond from tri(isobutyl)alane and potassium is described in the literature. We have repeated this reaction under the conditions given, but have not been able to trace the dialanate. Instead, the expected product of disproportionation, potassium tetra(isobutyl)alanate (**1**) was formed and isolated as the only compound. The crystal structure of **1** showed layers with the α -carbon atoms of the alanate anions bound to three different potassium cations. Furthermore, we have observed interactions of methyl group C–H σ -bonds with the alkali metal.

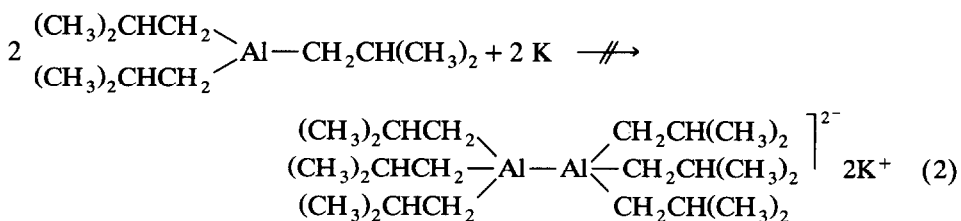
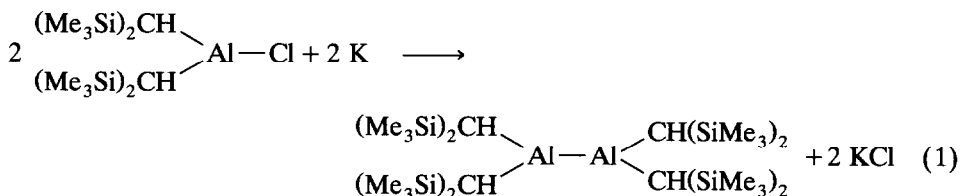
Zusammenfassung

Die Umsetzung des Tri(isobutyl)alans mit Kalium soll nach Literaturangaben zu einem Dialanat mit Aluminium–Aluminium-Bindung führen. Wir wiederholten diese Reaktion unter den angegebenen Bedingungen, fanden aber keinen Hinweis auf die genannte Verbindung. Stattdessen wird ausschließlich das erwartete Disproportionierungsprodukt Kalium[tetra(isobutyl)alanat] (**1**) isoliert. Die Kristallstruktur von **1** besteht aus Schichten, in denen die Alanateinheiten durch Wechselwirkungen von α -Kohlenstoffatomen mit Kaliumionen verbrückt sind. Zusätzlich werden enge Kontakte zwischen Kalium und C–H- σ -Bindungen von Methylgruppen beobachtet

Kürzlich publizierten wir die Synthese und kristallstrukturanalytische Charakterisierung des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialans(4) (Gl. 1) mit Aluminium–Aluminium-Bindung; seine Darstellung gelingt durch Reduktion des entsprechenden Aluminiumhalogenids mit Kalium [1], und es verdankt seine hohe thermische Beständigkeit wahrscheinlich der sterischen Abschirmung durch die voluminösen Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten. Erstaunlicherweise finden sich in der Literatur Berichte über entsprechende Verbindungen, in denen die Metall–Metall-

Correspondence to: Dr. W. Uhl, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80, Deutschland.

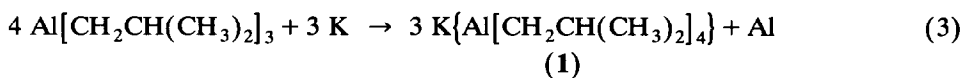
Bindung von sterisch sehr viel weniger abschirmenden Isobutylgruppen umgeben ist. Zum einen handelt es sich dabei um das Tetra(isobutyl)dialan(4) [2], das über eine der Gl. 1 entsprechende Reaktion entstehen soll. Gegenwärtig in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Versuche belegen aber einen offensichtlich anderen Reaktionsverlauf; wir werden darüber in einer späteren Publikation berichten. Zum anderen wird das Dikalium[hexa(isobutyl)dialanat] beschrieben, das sich bei der Umsetzung von elementarem Kalium mit Tri(isobutyl)alan bilden soll (Gl. 2) [3]. Wie die hier zusammengefaßten Untersuchungen zeigen, ließ sich jedoch auch dieses Produkt von uns nicht verifizieren. Beständige und kristallstrukturanalytisch charakterisierte Verbindungen mit Al–Al-Bindung liegen außer in dem in Gl. 1 wiedergegebenen Derivat noch im $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ [4], im $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [5], dem ikosaedrischen $\text{K}_2[\text{Al}_{12}^i\text{Bu}_{12}]$ [6] sowie in dem tetraedrischen $[(\text{C}_3\text{Me}_5)\text{Al}]_4$ [7] vor.



Umsetzung des Tri(isobutyl)alans mit Kalium

Entsprechend der Literaturvorschrift [3] vereinigt man Kalium und Tri(isobutyl)alan in Hexan bei -30°C , erwärmt auf Raumtemperatur und läßt den Ansatz drei Wochen stehen. Dabei trennt sich der Ansatz in zwei Phasen: die überstehende, nur schwach gelbe Flüssigkeit wird abpipettiert und verworfen, die schwerere, dunkelbraune und zähflüssige Phase in Toluol gelöst und vom unumgesetzten Kalium abfiltriert. Daraus kristallisiert bei -60°C innerhalb von einer Woche das Produkt in Form von braunen Kristallen aus, die nach dem Isolieren allerdings bei Raumtemperatur zum Aufschmelzen neigen. Mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol und sorgfältiges Evakuieren führt schließlich zu einem leicht bräunlichen, toluolfreien und festen Produkt. Durch ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-spektroskopischen Vergleich wurde gewährleistet, daß das Rohprodukt der Reaktion mit dem letztendlich isolierten Produkt identisch und bei den Reinigungsoperationen keine Disproportionierung eingetreten ist. Die Durchführung der Reaktion bei -70°C bzw. Raumtemperatur führt zu keiner spektroskopisch nachweisbaren Veränderung. Ebenfalls ohne Einfluß bleibt die Herkunft des Tri(isobutyl)alans, das wir sowohl nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode als auch durch Umsetzung von ClAl^iBu_2 mit Kalium bzw. aus dem Chemikalienhandel erhielten.

Die isolierte Verbindung zeigt mit 55–56°C einen Schmelzpunkt, der damit wenig höher liegt als die in der Literatur für das $\text{KAl}(\text{iBu})_4$ (47–48°C) [8] bzw. für das als Dialanat bezeichnete Produkt (40°C; mit wenig Kristalltoluol) [3] beschriebenen Werte. Die sechs Signale aus den ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren für **1** stimmen hervorragend mit den publizierten [3] Daten überein (^1H : maximale Abweichung sechs Hundertstel ppm; ^{13}C : zwei Zehntel ppm). Für das an Aluminium gebundene Kohlenstoffatom beobachten wir eine Resonanz bei 27.1 ppm, deren Halbwertsbreite wegen des Quadrupolmoments am Aluminium stark von Meßbedingung und Konzentration der Lösung abhängt; in der Literatur [3] werden 26.4 (KAlR_4) bzw. 27.2 ppm (Dialanat) angegeben. Bedauerlicherweise blieb das IR-Spektrum des vermeintlichen Dialanats unveröffentlicht, das durch Vergleich insbesondere der Al–C-Valenzbanden wahrscheinlich einen sicheren Hinweis auf die Identität beider Verbindungen zuließe. Die kryoskopisch in Benzol ermittelte Molmasse für **1** stimmt mit 289 g/mol sehr gut mit dem für das monomere und undissoziierte Kalium[tetra(isobutyl)alanat] theoretisch erwarteten Wert überein. Die Literatur berichtet für das aus der entsprechenden Reaktion stammende Produkt von einer sehr viel größeren Molmasse, die bei Außerachtlassen des Kristalltoluols gut mit dem vorgeschlagenen Dialanat übereinstimmt. Daneben belegen für unsere Reaktion noch das Massenspektrum, dem der Molekelpeak mit geringer Intensität zu entnehmen ist, und die Elementaranalyse eindeutig das Vorliegen des Disproportionierungsproduktes **1** (Gl. 3).



Somit tritt offensichtlich eine Reaktion ein, die seit vielen Jahren zur Darstellung von Tetra(alkyl)alanaten aus Tri(alkyl)alan und Alkalimetallen unter Abscheidung von gewöhnlich kolloid verteiltem und sehr schwer vollständig abzutrennendem elementarem Aluminium Verwendung findet [8,9]. Während unserer Untersuchungen fanden wir keinen Hinweis darauf, daß unter den in [3] veröffentlichten Bedingungen ein weiteres Produkt, beispielsweise das genannte Dialanat (Gl. 2), entsteht.

Molekül- und Kristallstruktur von **1**

1 ist leichtlöslich in Benzol oder Toluol, schließt aber beim Auskristallisieren Lösungsmittel ein, das nur schwer im Vakuum wieder abgegeben wird. In Pentan oder Hexan wird dagegen Entmischung beobachtet. Für eine Strukturanalyse geeignete, lösungsmittelfreie Einkristalle erhielten wir durch Behandeln der Verbindung mit Cyclopentan, Abpipettieren der sich bei –30°C rasch bildenden, überstehenden und dünnflüssigen Phase und Aufbewahren des etwas öligen Rückstandes bei –30°C über mehrere Tage. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens gelangt man schließlich zu farblosen Kristallen von **1**, die aufgrund von Buerger-Präzessionsaufnahmen die zentrosymmetrische monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle aufweisen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in der Tabelle 1; die darin aufgeführten Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer mit den genauen Positionen von 33 Reflexen ($25 < 2\theta < 30^\circ$) bestimmt

Tabelle 1

Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

<i>Kristalldaten:</i>	
Formel	C ₁₆ H ₃₆ AlK
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe [23]	P2 ₁ / n; Nr. 14
Z	4
Schmelzpunkt (°C)	55–56
Meßtemperatur (°C)	–100
d_{calc} (g/cm ³)	0.986
a (pm)	940.5(2)
b (pm)	1516.7(4)
c (pm)	1435.4(3)
α (°)	90.0
β (°)	104.30(2)
γ (°)	90.0
V (10 ^{–30} m ³)	1984.1(8)
μ (10 ² m ^{–1}); keine Absorptionskorrektur	3.0
ungefähre Kristallabmessungen (mm)	0.4 × 0.4 × 1.0
<i>Datensammlung:</i>	
Diffraktometer P2 ₁ Syntex; Mo-K α -Strahlung; Graphitmonochromator	
Meßbereich	3.0 ≤ 2 θ ≤ 60
gemessener Bereich des reziproken Raums	–13 ≤ h ≤ 12
	0 ≤ k ≤ 21
	0 ≤ l ≤ 20
Scan-Modus	Wyckoff
obere Grenze der variablen Meßzeit	60 s
Intervall zwischen zwei Intensitätskontrollreflexen	98
<i>Auswertung:</i>	
Programm SHELXTL PLUS [24]	
symmetrieunabhängige Reflexe	5798
Meßwerte mit I > 3 σ (F)	4564
Zahl der verfeinerten Parameter	324
Gewichtsfunktion w	1/ σ^2 (F)
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.053
$R_g = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.051
maximale Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	0.48

und verfeinert. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Eine der Isobutylgruppen weist eine Fehlordnung auf, sie ließ sich aber dennoch mit gesplitteten Positionen und Besetzungsfaktoren von 0.85 bzw. 0.15 vollständig berechnen. Die Positionen der Wasserstoffatome waren Differenz-Fouriersynthesen zu entnehmen und wurden mit Ausnahme der fehlgeordneten Isobutylgruppe isotrop zu sinnvollen Werten verfeinert.

Im Festkörper bildet **1** Schichten, in denen die Alanatanionen durch eine Wechselwirkung aller α -Kohlenstoffatome mit Kaliumionen untereinander verbunden sind. Figur 1 zeigt die stereoskopische Darstellung des Tetra(isobutyl)alanatanions in **1**. Das Aluminiumatom ist mit deutlich variierenden C–Al–C-Winkeln von 102.1 bis 114.6° (Tabelle 3) verzerrt tetraedrisch von vier Isobutylgruppen umgeben. Die Al–C-Bindungslängen liegen mit im Mittel 202.5 pm in dem für Teraalkylalanate erwarteten Bereich [10–14]; sie sind damit mindestens 5 pm kürzer als in Verbindungen, in denen die Al–C-Bindungen teilweise Bestandteile

Tabelle 2

Ortskoordinaten und isotrope Schwingungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit mit Ausnahme der Wasserstoffatome [26*]. Die Numerierung der Atome ist Fig. 1 zu entnehmen ^a

	x	y	z	U_{eq}
K	0.14337(6)	0.33028(3)	0.10560(3)	4.75(2)
Al	0.20008(6)	0.58605(3)	0.18009(4)	2.67(2)
C1	0.0246(2)	0.6617(1)	0.1205(1)	3.09(6)
C11	-0.0722(2)	0.7126(1)	0.1737(2)	3.84(7)
C12	0.0191(3)	0.7771(2)	0.2451(2)	5.3(1)
C13	-0.1986(3)	0.7605(2)	0.1064(2)	6.6(1)
C2	0.3631(2)	0.6576(1)	0.2652(1)	3.16(6)
C21	0.5234(2)	0.6287(1)	0.2802(2)	3.89(7)
C22	0.6314(3)	0.6950(2)	0.3367(2)	4.98(9)
C23	0.5502(3)	0.5391(2)	0.3273(3)	6.0(1)
C3	0.2510(2)	0.5329(1)	0.0625(1)	3.00(6)
C31	0.2657(2)	0.5927(1)	-0.0212(1)	3.02(6)
C32	0.2828(3)	0.5408(2)	-0.1092(2)	4.22(8)
C33	0.3900(3)	0.6579(2)	0.0092(2)	4.38(8)
C4	0.1534(3)	0.4806(1)	0.2538(1)	3.52(7)
C41	0.1599(4)	0.4875(2)	0.3617(2)	4.4(1)
C42	0.1494(5)	0.3979(2)	0.4085(3)	6.5(1)
C43	0.0403(6)	0.5494(3)	0.3768(3)	7.8(2)
C41'	0.063(2)	0.4986(9)	0.336(1)	3.4(4)
C42'	-0.022(2)	0.417(1)	0.356(1)	6.4(5)
C43'	0.217(4)	0.508(2)	0.416(2)	10.1(9)

^a C41, C42 und C43 wurden mit einem Besetzungsfaktor von 0.85, die entsprechenden, durch Apotroph gekennzeichneten Atome mit 0.15 verfeinert.

von Al-C-Li- [10], Al-C-Al- [11] oder Al-C-Mg-Brücken [12] mit eher kovalenten drei Zentren-zwei Elektronen Bindungen sind. Interessanterweise beobachtet man im Lithium-tetraethylalanat, das eindimensional unendlich polymer vorliegt

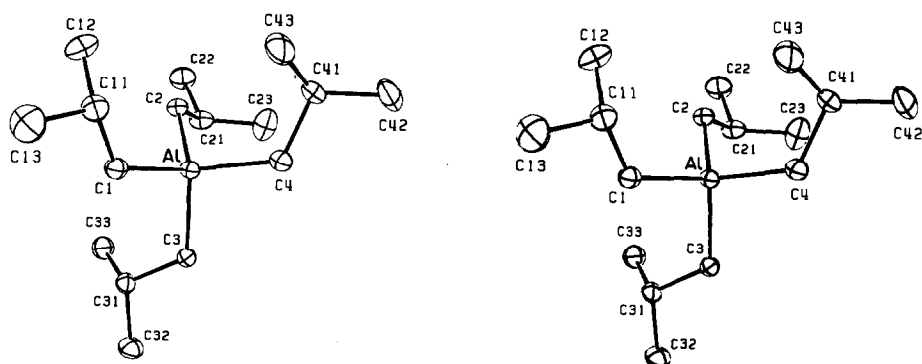


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung der Tetra(isobutyl)alanat-Einheit in 1 [25]. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 30% Wahrscheinlichkeit ein. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

* Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie wichtige Torsionswinkel (°) ^a

Al–C1	201.9(2)	C1–C11	153.3(3)	C2–C21	153.3(3)
Al–C2	202.4(2)	C11–C12	151.8(3)	C21–C22	151.4(3)
Al–C3	203.1(2)	C11–C13	151.9(4)	C21–C23	151.2(4)
Al–C4	202.5(2)				
C3–C31	153.9(3)	C4–C41	153.8(4)	C4–C41'	163(2)
C31–C32	153.0(3)	C41–C42	153.0(5)	C41'–C42'	154(3)
C31–C33	151.1(3)	C41–C43	152.1(6)	C41'–C43'	162(4)
K–C3	334.0(2)	K–C1(A)	324.2(2)	K–C12(B)	345.9(3)
K–H31	266(2)	K–H11(A)	294(2)	K–H121(B)	282(3)
K–C4	310.3(2)	K–H12(A)	269(2)	K–C2(B)	321.8(2)
K–H41	275(2)	K–C13(A)	349.4(4)	K–H21(B)	279(2)
K–H42	259(2)	K–H133(A)	306(3)	K–H22(B)	275(2)
C1–Al–C2	111.7(1)	Al–C1–C11	126.8(1)		
C1–Al–C3	102.1(1)	Al–C2–C21	120.2(1)		
C1–Al–C4	114.2(1)	Al–C3–C31	120.0(1)		
C2–Al–C3	114.6(1)	Al–C4–C41	120.8(2)		
C2–Al–C4	109.8(1)	Al–C4–C41'	117.5(5)		
C3–Al–C4	104.2(1)				
C1–C11–C12	110.8(2)	C2–C21–C22	113.1(2)		
C1–C11–C13	113.0(2)	C2–C21–C23	111.7(2)		
C12–C11–C13	110.2(2)	C22–C21–C23	110.0(2)		
C3–C31–C32	113.0(2)	C4–C41–C42	113.0(2)		
C3–C31–C33	111.9(2)	C4–C41–C43	109.8(2)		
C32–C31–C33	110.1(2)	C42–C41–C43	110.8(3)		
C4–C41'–C42'	113(1)				
C4–C41'–C43'	90(2)				
C42'–C41'–C43'	110(2)				
C3–K–C4	59.5(1)	C4–K–C12(B)	83.0(1)		
C3–K–C1(A)	82.8(1)	C1(A)–K–C2(B)	122.2(1)		
C3–K–C13(A)	94.8(1)	C1(A)–K–C13(A)	44.2(1)		
C3–K–C2(B)	154.8(1)	C1(A)–K–C12(B)	140.8(1)		
C3–K–C12(B)	93.2(1)	C2(B)–K–C13(A)	102.1(1)		
C4–K–C1(A)	125.7(1)	C2(B)–K–C12(B)	66.3(1)		
C4–K–C13(A)	154.2(1)	C12(B)–K–C13(A)	97.9(1)		
C4–K–C2(B)	101.8(1)				
K–C3–Al	93.9(1)	K–C1(A)–Al(A)	126.2(1)		
K–C4–Al	101.3(1)	K–C2(B)–Al(B)	131.7(1)		
<i>Torsionswinkel:</i>					
C4–K–C3–Al	–6.7(1)	K–C3–Al–C4	9.2(1)		
C3–Al–C4–K	–10.0(1)	Al–C4–K–C3	6.9(1)		

^a Die mit Apostroph gekennzeichneten Atome gehören zur fehlgeordneten Isobutylgruppe (Besetzungsfaktor: 0.15). Die mit (A) bezeichneten Atome werden durch die Symmetrioperation $-x$; $1-y$; $-z$, die mit (B) bezeichneten Atome durch $0.5-x$; $y-0.5$; $0.5-z$ erzeugt.

und in dem wie in 1 alle α -Kohlenstoffatome an Brücken beteiligt sind, einen zu 1 vergleichbaren Al–C-Abstand von 202.3(6) pm [14, siehe auch 13]. Diese Bindungslänge entspricht sehr gut dem Mittelwert, den man in Verbindungen mit kurzen, terminalen und langen, verbrückenden Al–C-Abständen innerhalb eines Moleküls (Al_2Me_6 : 203.8 pm [11]; $\text{Mg}[\text{AlMe}_4]_2$: 203.4 pm [12]) erhält, und steht somit im Einklang mit der Regel von der konstanten Summe der Bindungsordnungen um ein Zentralatom [15]. Die übrigen Abstände und Winkel

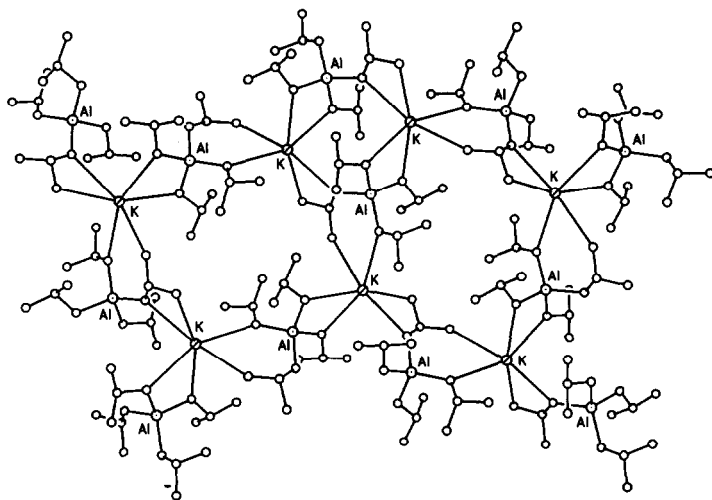


Fig. 2. Ausschnitt aus einer Schicht in 1.

des Anions (Tabelle 3) liegen im erwarteten Bereich, lediglich die Winkel Al–C–C an den α -Kohlenstoffatomen der Isobutylgruppen weisen mit über 120° ungewöhnlich große Werte auf.

Über Kontakte der α -C-Atome zu Kaliumionen entstehen Schichten, aus denen in Fig. 2 ein Ausschnitt mit zwei der sich ausbildenden charakteristischen Maschen gezeigt ist. Diese Schichten verlaufen parallel zu den Diagonalen der Flächen (010) der Elementarzelle. Jedes Alanation hat zu drei Kaliumionen Kontakt: die Atome C3 und C4 schließen chelatartig ein Kalium ein, während C1 und C2 zu zwei unabhängigen Alkalimetallionen weisen. Zwischen den Schichten beobachtet man nur Kontakte der Wasserstoffatome untereinander; kurze intermolekulare Abstände zu schweren Atomen treten nicht auf.

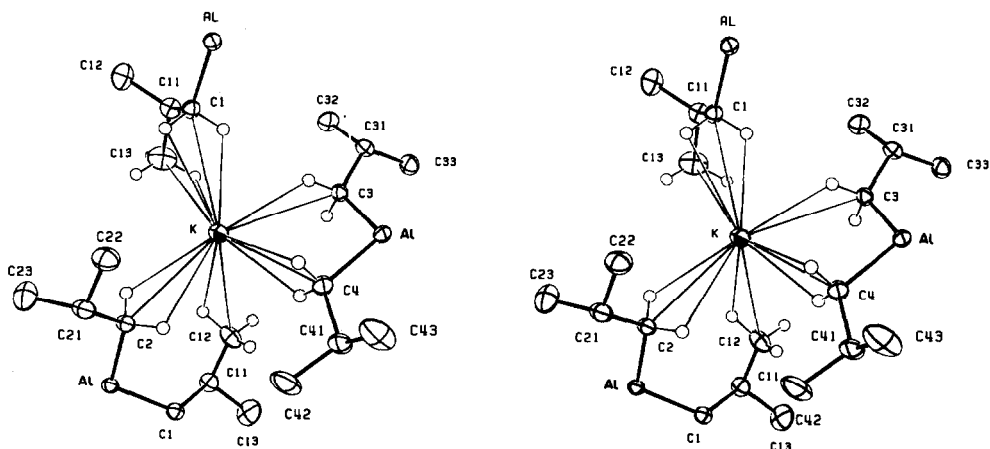


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Kaliumumgebung in 1 [25]. Die Abbildung entspricht Fig. 1. Zur Verdeutlichung der Koordination wurden auch Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius aufgenommen.

In Fig. 3 ist die Umgebung eines Kaliumions dargestellt. Man erkennt die Wechselwirkung eines Alanatrestes über die beiden Atome C3 und C4 mit Abständen von 334.0 bzw. 310.3 pm. Daneben beobachtet man noch zwei kurze Abstände zu den Atomen C1 (324.2 pm) und C2 (321.8 pm) zweier unterschiedlicher Anionen. Bemerkenswerterweise nähern sich dem Alkalimetall noch zwei Methylgruppen mit Abständen von K–C12 345.9 und K–C13 349.4 pm, vergleichbar einer agostischen Wechselwirkung (die zugehörigen K–H-Kontakt-abstände sind in der Tabelle 3 mit aufgeführt). Die Isobutylgruppe an C1 wirkt dabei zusätzlich verbrückend, da sie über das α -C-Atom und die beiden Methylgruppen an zwei unterschiedliche Kationen bindet. Jedes Kaliumion erhält somit gegenüber Kohlenstoff die Koordinationszahl sechs in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. Die in Fig. 3 eingezeichneten Wasserstoffatome belegen, daß die Koordination dabei wahrscheinlich über die C–H- σ -Bindungen erfolgt. Möglicherweise ergibt auch das IR-Spektrum einen Hinweis auf eine entsprechende Wechselwirkung, da wir eine Bande im CH-Bereich mit der ungewöhnlichen Wellenzahl von 2600 cm^{-1} erhalten, die im Bereich der Übergangsmetallchemie für agostische Gruppen [16] häufiger beschrieben wurde.

Die hier beobachteten K–C-Abstände stimmen gut mit dem in [17] für elementorganische Verbindungen genannten Mittelwert von 322 pm überein. Im Methylkalium, dessen Struktur durch eine Neutronenbeugung gesichert ist [18], lassen sich zwei Bereiche unterscheiden: zum einen kurze K–C-Distanzen von 295 bis 302 pm, bei denen die Spitze der CH_3 -Pyramide mit dem freien Elektronenpaar auf die Kaliumionen weist; zum anderen längere Kontakte von 330 bis 344 pm, die über C–H-Bindungen verlaufen und damit den in 1 vorliegenden Verhältnissen eher entsprechen. In der kürzlich von uns untersuchten Kristallstruktur des $\text{K}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ nähert sich wie in 1 eine Methylgruppe dem Alkalimetall, und es ergibt sich ein K–C-Abstand von 337 pm [19]. Entsprechende Wechselwirkungen des Lithiumatoms zu Methylgruppen sind im Bereich der lithiumorganischen Chemie sehr weit verbreitet [10,20]. Am ehesten vergleichbar zu 1 ist das Kalium-tetramethylalanat KAlMe_4 [21], dessen Kristallstruktur aus Pulverdaten berechnet wurde. Die geringere sterische Abschirmung durch den Methylrest verhindert aber eine ausgeprägte Schichtenbildung wie in 1, und man beobachtet K–C-Abstände von 315 bzw. 348 pm.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt und die Lösungsmittel nach üblichen Methoden absolutiert (n-Hexan, Cyclopentan und Toluol über LiAlH_4).

Tri(isobutyl)alan [22]

16.52 g (0.124 mol) AlCl_3 werden in 150 ml siedendem n-Pentan suspendiert und tropfenweise mit 212 ml (0.372 mol) einer 1.76 M Lösung von Isobutyllithium im gleichen Lösungsmittel versetzt. Anschließend wird 12 h weiter unter Rückfluß erhitzt, filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Das Trialkylalan fällt hierbei auf Grund der Elementaranalyse halogenfrei an.

Ausbeute: 11.32 g (46%); farblose, äußerst luftempfindliche Flüssigkeit. Siedepunkt: $41^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6): $\delta = 2.03$ (1H, m, CH); 1.02 (6H, d, $^3\text{J}(\text{H-H})$ 6.2 Hz, CH_3); 0.44 ppm (2H, d, $^3\text{J}(\text{H-H})$ 6.8 Hz, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6): $\delta = 28.9$ (CH_3); 26.9 (CH); 26.4 ppm (CH_2).

Kalium[tetra(isobutyl)alanat] (1)

5.47 g (27.6 mmol) Tri(isobutyl)alan Al^iBu_3 werden in 70 ml n-Hexan gelöst und bei -30°C mit 1.10 g (28.1 mmol) Kalium in kleinen Stücken (1–2 mm) versetzt. Unter Rühren wird im Lauf von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt und der braune Ansatz sechs Wochen sich selbst überlassen. Dabei bilden sich zwei Phasen: die obere, hellgelbe enthält nur wenig Produkt und wird verworfen, die untere, dunkelbraune Phase wird mit 100 ml Toluol behandelt und von nicht umgesetztem Kalium abfiltriert. Nach dem Einengen kristallisiert aus dem Filtrat bei -60°C ein durch ausgefallenes Aluminium dunkelbraun gefärbter Feststoff von 1. Erst mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol oder Cyclopentan, wie bei der Besprechung der Kristallstruktur beschrieben, führt zu farblosen Kristallen.

Ausbeute: 3.66 g (60%; nach einmaligem Umkristallisieren); äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Schmp. (abgeschmolzene Kapillare; unter Argon): $55\text{--}56^{\circ}\text{C}$. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 289, ber. 294.5 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6): $\delta = 2.21$ (1H, m, CH); 1.36 (6H, d, $^3\text{J}(\text{H-H})$ 6.5 Hz, CH_3); -0.24 ppm (2H, d, $^3\text{J}(\text{H-H})$ 6.8 Hz, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (in Toluol- d_8 ; -60°C): $\delta = 29.8$ (CH_3); 28.5 (CH); 27.1 ppm (CH_2); in C_6D_6 bei Normaltemperatur ergeben sich die nahezu identischen Werte. IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 2940-vs (Nujol), 2830vs (Nujol), 2760m, 2600w $\nu(\text{CH})$; 1460vs (Nujol), 1375-vs (Nujol), 1360s (Nujol), 1325sh, 1310m, 1200w, 1165s, 1100w, br., 1055sh, 1030vs, br. $\delta(\text{CH})$; 943m $\rho(\text{CH}_3)$; 910w, 840s, br., 812s, 745sh, 720sh $\nu(\text{CC})$; 670vs, br., 517w, 463m $\nu(\text{AlC})$; 430m, 400sh, 350m $\delta(\text{CC})$. Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{AlK}$; %): K, gef. 14.0, ber. 13.3; Al, gef. 9.4, ber. 9.2; C, gef. 64.1, ber. 65.2; H, gef. 11.8, ber. 12.3.

Massenspektrum (70 eV; 325 K): 294.1 (0.8%) M^+ ; 198.2 (6.0%) Al^iBu_3^+ ; 141.1 (100%) Al^iBu_2^+ .

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Unterstützung. Herrn Dr. Wolfgang Schwarz danken wir für die Sammlung des Datensatzes am Diffraktometer.

Literatur und Bemerkungen

- 1 W. Uhl, Z. Naturforsch., Teil B, 43 (1988) 1113.
- 2 H. Hoberg und S. Krause, Angew. Chem., 88 (1976) 760.
- 3 H. Hoberg und S. Krause, Angew. Chem., 90 (1978) 1013.
- 4 R. Nesper und J. Curda, Z. Naturforsch., Teil B, 42 (1987) 557.
- 5 S. Paashaus und R. Kniep, Z. Naturforsch., Teil B, 45 (1990) 667.
- 6 W. Hiller, K.W. Klinkhammer, W. Uhl und J. Wagner, Angew. Chem., 103 (1991) 182.
- 7 C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke und H. Schnöckel, Angew. Chem., 103 (1991) 594.
- 8 L.I. Zakharkin und V.V. Gavrilenko, Zh. Obshch. Khim., 32 (1962) 689; J. Gen. Chem. USSR, 32 (1962) 688.

- 9 F. Hein, E. Petzchner, K. Wagler und F.A. Segitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 141 (1924) 161; A.V. Grosse und J.M. Mavity, *J. Org. Chem.*, 5 (1940) 106; G. Tatzel, H. Schrem und J. Weidlein, *Spectrochim. Acta*, Part A, 34 (1978) 549.
- 10 W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 570 (1989) 37.
- 11 R.G. Vranka und E.L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3121; J.C. Huffman und W.E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 911.
- 12 J.L. Atwood und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2538.
- 13 S. Komiya, T. Yamamoto, A. Yamamoto, A. Takenaka und Y. Sasada, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 35 (1979) 2702; J.H. Medley, F.R. Fronczek, N. Ahmad, M.C. Day, R.D. Rogers, C.R. Kerr und J.L. Atwood, *J. Cryst. Spectrosc. Res.*, 15 (1985) 99; J.H. Medley, N. Ahmad und M.C. Day, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 2906; J.L. Atwood und R.E. Cannon, *J. Organomet. Chem.*, 47 (1973) 321; J.L. Atwood und D.C. Hrnčir, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 43.
- 14 R.L. Gerteis, R.E. Dickerson und T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 872.
- 15 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, 1980; U. Ensinger, W. Schwarz und A. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, 37 (1982) 1584.
- 16 R.H. Crabtree und D.G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 299.
- 17 C. Schade und P. von Rague Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1987) 169.
- 18 E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert und J.K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 1.
- 19 W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1349.
- 20 W. Hiller, M. Layh und W. Uhl, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 339 und die dort zitierte Literatur; W. Uhl, M. Layh und W. Massa, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1511; H.H. Karsch, K. Zellner, S. Gamper und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) C39.
- 21 R. Wolfrum, G. Sauermann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1969) 27; Siehe auch: G. Hencken und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) 35.
- 22 *IR*: E.G. Hoffmann, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 616. *NMR*: B. Sen und G.L. White, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 2207. *Synthese*: H. Lehmkuhl und K. Ziegler, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970. Unsere Synthese folgt einer Methode zur Darstellung von $\text{Al}(\text{CMe}_3)_3$; H. Lehmkuhl, O. Olbrysch und H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1973) 708.
- 23 T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- 24 SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, 1989.
- 25 C.-K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- 26 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55748, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.