

**Über Reaktionen von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit Diolen
und
Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen
mit Al–Ge- und Al–Sn-Bindung**

Max Suter

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Über Reaktionen von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit Diolen
und
Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen
mit Al–Ge- und Al–Sn-Bindung

von

Max Suter

aus

Ludwigshafen am Rhein

2002

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig , ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 22. Mai 2002

Max Suter

(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am	24.07.2002
1. Gutachter	Prof. Dr. H. Nöth
2. Gutachter	Prof. Dr. T. M. Klapötke
Mündliche Prüfung am	08.08.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1999 bis Juli 2002 am Department für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter der Anleitung von

Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth

durchgeführt.

Meinem Doktorvater danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und das Vertrauen, welches mir in dieser Zeit entgegengebracht wurde. Darüberhinaus wird mir das hohe Maß an „akademischer Freiheit“, welche es mir unter anderem ermöglichte, in die Methodik der Röntgenstrukturanalyse einzuarbeiten, immer in Erinnerung bleiben.

Meinen Eltern

Mein besonderer Dank gilt all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Meinen Eltern, ohne die ich nicht soweit gekommen wäre.
- Meinem Bruder Hannes und meiner Schwester Uschi.
- Floriana, für Ihre Geduld mit mir in den letzten Wochen der Fertigstellung dieser Arbeit und den vielen schönen Stunden davor.
- Dr. Andreas Schlegel und Dr. Tassilo Habereeder für die unvergeßliche Zeit im Ak Nöth und dafür, daß Ihr euch Zeit nehmt euch durch diese Arbeit zu kämpfen.
- Dr. Marcus Warchhold, den ich seit Mai im Ak sehr vermisse und für das ausgezeichnete Arbeitsklima in der Zeit davor.
- Frau Renate Singer-Schuelmers, die immer ein offenes Ohr für mich hatte und mich als letzten Nöthschen Doktoranden *nie vergessen* hat. Tausend Dank.
- Dr. Werner Ponikwar und Dr. Thomas Seifert für die Einarbeitung in alles, was mit Computer zu tun hat und unvergessene Stunden im Biergarten während meines F-Praktikums.
- Alexandra Scherer, die sich bereit erklärte in einem „ein Mann“ Arbeitskreis F-Praktikum zu machen.
- Christine Neumann, die bei allen Verteilungskämpfen um Laborplätze immer auch noch ein Auge auf uns hatte und dafür sorgte, daß wir nicht verloren gingen.
- Michael Bootz, ohne den es kein Netzwerk im Ak Nöth gäbe
- Gernot Kramer und Gunter Kotzyba für Euer Engagement im LAF und die vielen Stunden dazwischen.
- Martin Vogt für die Hilfe in der Vorbereitung des LAFs und vieles mehr.
- T. Hammerl für die Unterstützung im Biologenpraktikum
- PD K. Karaghiosoff für die Geduld mit meinen Sonderwünschen und die vielen Langzeit-NMR-Messungen.
- Allen Mitarbeitern und Handwerkern für viele Spektren, Glasgeräte und Hilfeleistungen.
- dem Ak Klüfers, der uns im P-Saal einen Laborplatz zur Verfügung stellte und in dafür daß wir großzügig integriert wurden.
- dem Ak Westerhausen, Lorenz und Klapötke, bei denen es immer einen Kaffee gibt und man immer jemanden zum ratschen findet.
- Diana Angebrandt, Sabine Weinrich, Martin Oßberger, Alexander Kneifel, Thomas Kunte, Kurt Hesse, Peter Muraközy und vielen mehr, für die vielen gemeinsamen Stunden, während meines langen Studiums.
- der studentischen Jägervereinigung Malepartus, die mir ein Leben neben der Chemie ermöglichte.

Verwendete Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
br	breit
ber.	berechnet
binapH ₂	Binaphthol
BO	Bindungsordnung
cp	Cyclopentadienyl
cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DFT	density functional theory
d. Th.	der Theoretischen
Fa.	Firma
ee	enantiomeren excess
exp.	experimentell
h	Stunden
h _{1/2}	Halbhöhenbreite
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HV	Hochvakuum
Ic	Isochinolin
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
Lsg.	Lösung
m	Multipllett (NMR)
m	mittel (IR)
min.	Minuten
MO	molecular orbital
NBO	natural bond orbital
NLMO	natural localized molekular orbital
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonanz

NPA	Natural Population Analysis
o	ortho
m	meta
p	para
pmdta	Pentamethyldiethylentriamin
ppm	parts per million
R'	difunktionales Alkyl
RT	Raumtemperatur
s	strong (IR)
s	Singulett (NMR)
Schmp.	Schmelzpunkt
sh	Schulter
t	Triplett
TADDOL	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol
thf	Tetrahydrofuran
tmeda	Tetramethylethylendiamin
Un	unsaturated (ungesättigter Rest)
w	weak, schwach
Zrs.	Zersetzung
γ	out of plane Schwingung
δ	Deformationsschwingung (IR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
ν	Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Diskussion der Ergebnisse	4
B.1. Reaktion von Li[AlH₄] mit Dihydroxyorganen	4
<i>B.1.1. Einführung</i>	4
<i>B.1.2. Noyori Reagenz</i>	5
B.1.2.1. Postulierter Mechanismus der Hydrierung nach Noyori	6
<i>B.1.3. ²⁷Al-NMR-Spektroskopie</i>	8
B.1.3.1. Infrarot-Spektroskopie	9
<i>B.1.4. Darstellung und Charakterisierung von Lithium-binaphthoxo-, -binaphthoxo(alkoxo)aluminaten und -hydridoaluminaten</i>	10
B.1.4.1. Reaktion von Li[AlH ₄] mit <i>R</i> -(+)-Binaphthol und <i>tert.</i> -Butanol	11
B.1.4.2. Darstellung von Tri(lithium)tri(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	13
B.1.4.3. Darstellung von Di(lithium)di(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)hydridoaluminat	14
B.1.4.4. Darstellung von Di(lithium)di(<i>R,S</i> -(±)-binaphthoxo)hydridoaluminat	15
B.1.4.5. Darstellung von Lithiumdi(<i>tert.</i> -butoxo)(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	15
B.1.4.6. Darstellung von Di(lithium)tetra(<i>R,S</i> -(±)-binaphthoxo)dialuminat	17
B.1.4.7. Reaktion von Li[AlH ₄] mit <i>R</i> -(+)-binapH ₂ und Methanol und Ethanol	17
B.1.4.8. Darstellung von Tri(natrium)tri(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	18
B.1.4.9. Umsetzungen von Li[AlH ₄] mit Dihydroxyorganyl-Verbindungen	19
B.1.4.10. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit 1,1,2,2-Tetramethylethandiol (Pinakol)	19
B.1.4.11. Darstellung von Di(lithium)di(1,2-dioxophenyl)hydridoaluminat	22
B.1.4.12. Darstellung von Di(lithium)di(2,2'-dioxobiphenyl)dialuminat	24
B.1.4.13. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit <i>trans</i> -Cyclohexandiol	25
B.1.4.14. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit 1,2-Propandiol	26
B.1.4.15. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit 1,3-Propandiol	27
<i>B.1.5. Diskussion der Kristallstrukturen</i>	30
B.1.5.1. Tri(lithium)tri(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat·6 Tetrahydrofuran	30
B.1.5.2. Tri(natrium)tri(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat·6 Tetrahydrofuran	32
B.1.5.3. Di(lithium)tetra(<i>R,S</i> -(±)-binaphthoxo)dialuminat·4 Tetrahydrofuran	32

B.1.5.4. Lithiumdi(<i>tert.</i> -butoxo)di(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	34
B.1.5.5. Lithiumdi(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat·3 Tetrahydrofuran	36
B.1.5.6. Di(lithium)di(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)hydridoaluminat·4 Tetrahydrofuran und Di(lithium)di(<i>R,S</i> -(±)-binaphthoxo)hydridoaluminat ·4 Tetrahydrofuran	38
B.1.5.7. Di(lithium)di(-1,2-dioxophenyl)(hydrido)aluminat ·4 Tetrahydrofuran	40
B.1.5.8. Di(lithium)tetra(-2,2'-dioxobiphenyl)dialuminat·4 Tetrahydrofuran	42
<i>B.1.6. Diskussion der Ergebnisse</i>	45
B.1.6.1. Umsetzungen von Li[AlH ₄] mit Dihydroxyorganylen	45
B.1.6.2. Noyori Reagenz	52
<i>B.1.7. Ausblick</i>	58
B.2. Aluminium–Element(IV)-Verbindungen (E(IV) = Ge, Sn)	60
<i>B.2.1. Einleitung</i>	60
<i>B.2.2. Darstellung von Lithiumtriorganylgermaniden und -stanniden</i>	63
B.2.2.1. Darstellung von Lithiumtriphenylgermanid	64
B.2.2.2. Darstellung von Lithium(dimethyl)(tri(<i>tert.</i> -butyl)silyl)germanid	64
B.2.2.3. Darstellung von Lithiumtrimethylstannid	65
B.2.2.4. Darstellung von Lithiumtris(tri(methylsilyl)methyl)di(methyl)stannid	66
<i>B.2.3. Darstellung von Aluminium–Germanium-Verbindungen</i>	66
B.2.3.1. Umsetzung von Lithiumtriphenylgermanid mit Trimethylalan	66
B.2.3.2. Umsetzung von Lithiumtriphenylgermanid mit Trichloralan	67
B.2.3.3. Darstellung von Dimethyl(triphenylgermyl)alan·Diethylether	68
B.2.3.4. Darstellung von Octaphenyldigerman	69
B.2.3.5. Darstellung von Lithiumtris(triphenylgermyl)hydridoaluminat	70
B.2.3.6. Darstellung von Bis(-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) ((dimethyl)(tri(<i>tert.</i> -butyl)silyl)germyl)alan	70
<i>B.2.4. Darstellung von Aluminium–Zinn-Verbindungen</i>	71
B.2.4.1. Umsetzung von Lithiumtrimethylstannid mit Trimethylalan	72
B.2.4.2. Umsetzung von Lithiumtrimethylstannid mit Triethylalan	73
B.2.4.3. Umsetzung von Lithium(tris(trimethylsilyl)methyl)dimethylstannid mit Dimethylchloralan	74
B.2.4.4. Umsetzung Lithium(tris(trimethylsilyl)methyl)dimethylstannid mit Dichloralan	75
B.2.4.5. Umsetzung von Dimethylchloralan mit Lithiumtrimethylstannid	76

B.2.4.6. Umsetzung von Di(-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)chloralan mit Lithiumtrimethylstannid	77
B.2.4.7. Darstellung von Lithiumtetrakis(trimethylstannyl)aluminat	77
<i>B.2.5. Diskussion der Strukturen</i>	79
B.2.5.1. Lithiumtriphenylgermanid·tmeda·thf	79
B.2.5.2. Dimethyl(triphenylgermyl)alan·Diethylether	82
B.2.5.3. Octaphenyltrigerman	84
B.2.5.4. Lithiumtris(triphenylgermyl)hydridoaluminat · 3 Tetrahydrofuran	87
B.2.5.5. Bis(-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)((dimethyl)(tri(- <i>tert.</i> -butyl)silyl)germyl)alan	89
B.2.5.6. Dimethyltris((trimethylsilyl)methyl)distannan	91
B.2.5.7. Lithium(dichlordimethylaluminat)·2 tmeda	92
B.2.5.8. Di(-2,2,6,6-tetramethylpiperidylchlorodi(- μ - <i>n</i> butoxo)alan)	94
<i>B.2.6. Infrarot- und Raman-Spektroskopie</i>	96
<i>B.2.7. Diskussion der Ergebnisse</i>	103
B.2.7.1. Die Aluminium–Germanium-Bindung	103
B.2.7.2. Aluminium–Zinn Verbindungen	114
<i>B.2.8. Zusammenfassung und Ausblick</i>	121
C. Zusammenfassung	123
D. Ausgewählte Röntgenstrukturanalysen	129
D.1. Röntgenstrukturanalyse von $\text{RClSi}=\text{SiClR}$ ($\text{R} = (\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$) ^[71]	129
D.2. Röntgenstrukturanalyse von Methylzink-(<i>tert.</i> -butyldimethylsilyl) (2-pyridylmethyl)amid ^[114]	131
D.3. Röntgenstrukturanalyse von Bis(triaminoguanidinium)·5,5'-Azotetrazolat ^[116]	133
D.4. Röntgenstrukturanalyse des trimeren Di(triazido)pentafluorphenylboran ^[118]	135
E. Experimenteller Teil	137
E.1. Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden	137
E.1.1. Arbeitstechniken	137
E.1.2. Lösungsmittel und Chemikalien	137
E.1.3. NMR-Spektroskopie	138

E.1.4. IR- und Raman-Spektroskopie	138
E.1.5. Massenspektroskopie	138
E.1.6. Elementaranalyse und Schmelzpunkt	139
E.1.7. Röntgenstrukturanalyse	139
E.1.8. Quantenmechanische Rechnungen	140
E.2. Umsetzungen von Lithiumaluminiumhydrid mit Organyldihydroxy- Verbindungen	141
E.2.1. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit <i>R</i> -(+)-binapH ₂ und <i>tert.</i> -Butanol	141
E.2.2. Darstellung von Tri(lithium)tri(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	141
E.2.3. Darstellung von Di(lithium)di(<i>R,S</i> -(±)-binaphthoxo)hydridoaluminat	142
E.2.4. Darstellung von Di(lithium)di(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)hydridoaluminat	143
E.2.5. Darstellung von Lithiumdi(<i>tert.</i> -butoxo)(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	143
E.2.6. Darstellung von Lithiumdi(<i>tert.</i> -butoxo)(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	143
E.2.7. Darstellung von Lithiumdi(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	144
E.2.8. Darstellung von Di(lithium)tetra(<i>R,S</i> -(±)-binaphthoxo)dialuminat	144
E.2.9. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit Ethanol und <i>R</i> -(+)-binapH ₂	145
E.2.10. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit Methanol und <i>R</i> -(+)-binapH ₂	145
E.2.11. Darstellung von Tri(natrium)tri(<i>R</i> -(+)-binaphthoxo)aluminat	146
E.2.12. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit 1,1,2,2-Tetramethylethandiol (Pinakol)	146
E.2.13. Darstellung Lithiumdi(1,1,2,2-tetramethylethandioxo)aluminat	147
E.2.14. Darstellung von Di(lithium)di(1,2-dioxophenyl)hydridoaluminat	147
E.2.15. Darstellung von Di(lithium)di(2,2'-dioxobiphenyl)dialuminat	148
E.2.16. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit <i>trans</i> -Cyclohexandiol	149
E.2.17. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit 1,2-Propandiol	149
E.2.18. Umsetzung von Li[AlH ₄] mit 1,3-Propandiol	149
E.2.19. Reduktion von Acetophenon mit Noyori Reagenz	150
E.3. Darstellung von Al–E(IV)-Verbindungen (E(IV) = Ge, Sn)	151
E.3.1. Darstellung von Lithiumtriphenylgermanid	151
E.3.2. Darstellung von Lithium(dimethyl)(tri(<i>tert.</i> -butyl)silyl)germanid	151
E.3.3. Darstellung von Lithiumtrimethylstannid	151
E.3.4. Darstellung von Lithiumtris(tri(methylsilyl)methyl)di(methyl)stannid	151
E.3.5. Umsetzung von Trimethylalan mit Lithiumtriphenylgermanid	152

E.3.6. Umsetzung von Trichloralan mit Lithiumtriphenylgermanid	153
E.3.7. Darstellung Dimethyl(triphenylgermyl)alan·Diethylether	153
E.3.8. Darstellung von Octaphenyltrigerman	153
E.3.9. Darstellung von Lithiumtris(triphenylgermyl)hydridoaluminat·	153
E.3.10. Darstellung von Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)(di(methyl)tri(<i>tert.</i> -butyl)silyl)germylalan	155
E.3.11. Umsetzung von Lithiumtrimethylstannid mit Trimethylalan	156
E.3.12. Umsetzung von Lithiumtrimethylstannid mit Triethylalan	156
E.3.13. Umsetzung von mit Lithium(tris(trimethylsilyl)methyl)dimethylstannid mit Dimethylchloralan	156
E.3.14. Umsetzung von Dichloralan mit Lithium-(tris(trimethylsilyl)methyl)dimethylstannid	157
E.3.15. Umsetzung von Dimethylchloralan mit Lithiumtrimethylstannid	157
E.3.16. Umsetzung von Dimethylchloralan mit zwei Äquivalenten Lithiumtrimethylstannid	157
E.3.17. Umsetzung von Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)chloralan mit Lithiumtrimethylstannid	158
E.3.18. Darstellung von Lithiumtetrakis(trimethylstannyl)aluminat	158
F. Literaturverzeichnis	160
G. Anhang mit Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	170
H. Publikationsliste	178

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Geschichte der metallorganischen Verbindungen mit Elementen der 3. Hauptgruppe geht auf die Synthese des Aluminiumsesquihalogenides $R_3Al_2I_3$ im Jahr 1859 zurück. Bereits wenige Jahre später gelang auch die Darstellung des Bororganyls BMe_3 . In dieser Zeit wurden auch die noch fehlenden Elemente der 3. Hauptgruppe Ga (1875), In (1863) und Tl (1861) entdeckt. In den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts beschrieb A. Stock die Darstellung der einfachen Wasserstoffverbindungen des Bors mit ihren vielfältigen und bindungstheoretisch hochinteressanten Eigenschaften.^[1] Die nicht klassische Struktur des B_2H_7 wurde beispielsweise bereits 1921 von W. Dilthey postuliert und konnte 1957 von K. Hedberg und V. Schomaker durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.^[2] Der technische Aufwand bei der Synthese von Diboran(6) ließ das Interesse der organischen Chemie an diesen Verbindungen dagegen zunächst gering bleiben. Erst mit der Entdeckung des Natriumborans durch H. C. Brown und H. I. Schlesinger^[3] und der anschließenden Entdeckung der Hydroborierung gelang den Organylborverbindungen der Einzug in die organische Synthese.^[4] Knapp ein Jahrhundert nach ihrer Entdeckung^[5] wurden Organoborane damit in großer Vielfalt zugänglich. In den folgenden Jahren zeigte sich, welches großes synthetische Potential diese Verbindungen aufweisen. So läßt sich eine Boryl-Gruppe leicht in ein Halogenid, in einen Alkohol oder eine Carbonyl-Gruppe umwandeln. Auch C–C-Kupplungsreaktionen sind mit Organoboranen möglich.^[6]

Die Erforschung der Wasserstoffverbindungen der schweren Triele begann dagegen erst Mitte des 20. Jahrhunderts mit der Entdeckung des $LiAlH_4$, durch H. I. Schlesinger bzw. AlH_3 durch E. Wiberg^[7]. Die vielseitige Einsatzmöglichkeit dieser Reduktionsmittel ist heute aus der präparativen anorganischen und organischen Chemie nicht mehr wegzudenken. Technische Bedeutung erlangten metallorganische Aluminiumverbindungen mit der Verwendung von Aluminiumtrialkylen als Katalysatoren in der Polyolefinsynthese^[8] (Ziegler-Natta-Verfahren 1955).

Im Zuge der Entwicklung der Halbleitertechnologie wuchs auch das Interesse an metallorganischen Verbindungen des Galliums und Indiums. Mit Hilfe der MOCVD (metal organic chemical vapor deposition)^[9] wurden aus AsH_3 und $GaMe_3$ Galliumarsenid-Schichten erzeugt, die sehr gute Halbleitereigenschaften besitzen.^[10] Dies trug wesentlich zur Erforschung von Organometallverbindungen der Elemente Ga und In bei.

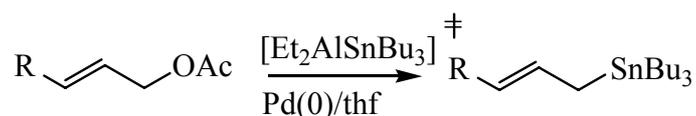
In der 3. Hauptgruppe ist das Aluminium das elektropositivste und unedelste Element. Es weist

die höchste Elektronenaffinität, sowie die geringste Beständigkeit der Oxidationsstufe I im sauren wässrigen Milieu auf. Ein Vergleich zwischen Bor-, Aluminium- und Gallium-Verbindungen zeigt, daß die Al-Verbindungen aufgrund der höheren Lewis-Acidität des Al-Zentrums jeweils den höchsten Assoziationsgrad aufweisen. Besonders groß ist dieser Unterschied zu dem niederen Gruppenhomologen Bor. Zwischen Bor und Aluminium wird ein deutlich unterschiedliches chemisches Verhalten gefunden.^[11]

Dieser Unterschied, sowie die vielfältigen Anwendungen von Aluminiumwasserstoff-Verbindungen in der organischen Synthese und als Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation von Olefinen erweckten das Interesse für das Element Aluminium und seine metallorganischen Verbindungen. In vielen Fällen erweisen sich die modifizierten Alane und Hydridoaluminate, wie auch die modifizierten Borane und Hydridoborate, gegenüber den unsubstituierten EH_3 und $\text{M}[\text{EH}_4]_n$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$; $\text{M} = \text{Alkalimetall}$: $n = 1$, Erdalkalimetall: $n = 2$) als günstig.^[12] Insbesondere Alkoxo-, Aryloxo- und Aminoalkoxo-Derivate der Aluminiumhydride sind dabei aus der modernen präparativen Chemie kaum mehr wegzudenken, obwohl über den Reaktionsmechanismus, sowie den Zustand des Reagenzes in Lösung wenig bekannt ist.^[13] So findet unter dem Namen „Noyori Reagenz“ ein Gemisch aus LiAlH_4 , Binaphthol und ROH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$) Anwendung in der enantioselektiven Hydrierung.

Eine Weiterentwicklung der Hydroborierung führte in jüngster Zeit zu Untersuchungen von Homometall-Verbindungen mit B–B^[14], Si–Si^[15] oder Sn–Sn-Bindung,^[16] sowie Heterometall-Verbindungen mit B–E(IV)-Verbindungen ($\text{E(IV)} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Letztere können bei Verwendung von geeigneten Übergangsmetallkatalysatoren ebenfalls an ungesättigte Kohlenwasserstoffe addiert werden. Im Gegensatz zur Hydroborierung erhält man zweifach funktionalisierte organische Verbindungen in hoher Regio- und Stereoselektivität.^[17]

Seit kurzem finden auch vereinzelt Al–Sn-Verbindungen Anwendung in der regioselektiven Stannylierung von Allylsystemen.^[18] Dabei können in Gegenwart von R_3Al und R_3SnLi ($\text{R} = \text{Alkyl}$) Allylstannane in hoher Regio- und Stereoselektivität dargestellt werden.^[19]



Während für Organylbor-Verbindungen und B–E(IV)-Verbindungen ($\text{E(IV)} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) bereits Untersuchungen vorliegen,^{[20a][21]} sind Heterometall Al–E(IV)-Verbindungen ($\text{E(IV)} = \text{Ge},$

Sn) bisher kaum untersucht. Entscheidend für die zukünftige Nutzung deren synthetischen Potentials in der organischen Chemie ist aber nicht zuletzt ein besseres Verständnis von Struktur und Reaktion, der sich intermediär bildenden Al–Sn-Verbindungen.

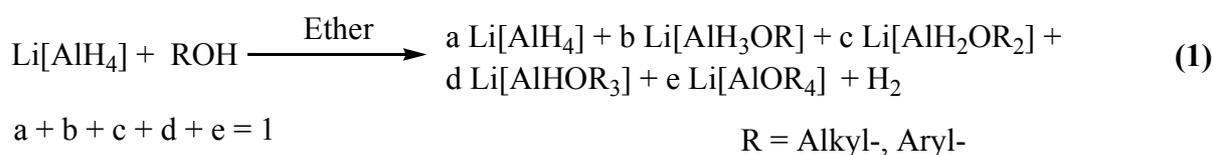
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb, im ersten Teil mit Reaktionen von Li[AlH₄] mit Organyldihydroxy-Verbindungen und insbesondere mit einer Untersuchung von Noyori's Reagenz. Ziel ist es, Hinweise auf die tatsächlich enantioselektiv hydrierende Aluminat-Spezies zu finden und damit neue Wege zu Hydrierungsreagenzien auf Aluminiumbasis zu erschließen. Im zweiten Teil werden die bisher noch wenig untersuchten Al–E(IV)-Verbindungen (E(IV) = Ge, Sn) experimentell und theoretisch charakterisiert. Sie dienen als Grundlage für eine detaillierte Beschreibung ihrer Struktur und Reaktivität. Von Interesse ist dabei auch eine möglichst genaue Beschreibung der Bindungssituation zwischen Al und Ge bzw. Sn. Diese Studien sollten auch weiteren Einblick geben, weshalb es bei einer Erhöhung der Koordinationszahl zu einer Verkürzung der Bindung zum Al-Zentrum kommt.

B. Diskussion der Ergebnisse

B.1. Reaktion von Li[AlH₄] mit Dihydroxyorganen

B.1.1. Einführung

Das durch Schlesinger et. al.^[22] in den 40er Jahren entdeckte Li[AlH₄], findet als Reduktionsmittel sowohl in seiner reinen als auch in seiner substituierten Form Li[AlX_{4-n}H_n] als Metallhydridoaluminat breite Anwendung in der organischen Synthese.^[23] So führt die Einführung von geeigneten Substituenten in den [AlH₄]⁻-Komplex zu einer Erniedrigung der spezifischen Reaktivität und zu einer höheren Stereoselektivität. Eine wichtige Rolle spielen dabei vor allem die alkoxo- bzw. aryloxo- substituierten Hydridoaluminat des Lithiums, Natriums, Magnesiums oder Calciums.^[24] Ein Beispiel aus dieser Reihe ist das kommerziell erhältliche Lithiumtri(*tert.*-butoxo)hydridoaluminat (LTTBA), welches als vielseitiges, selektives Reduktionsmittel Verwendung findet.^{[24b][25]} Mit LTTBA sind einerseits selektive Reduktionen von Carbonsäurechloriden zum Aldehyd, wie auch die stereoselektive Reduktion von unsymmetrisch substituierten Cyclohexanonen möglich. So wird 3,3,5-Trimethylcyclohexanon (Dihydroisophron, DHI) zu axialen *trans*-3,3,5-Trimethylcyclohexanol in über 80% Stereoselektivität, reduziert. Um solche Reaktivitäten von substituierten Hydridoaluminaten erklären zu können, ist die Kenntnis von deren Assoziation in Lösung von großer Bedeutung. Untersuchungen der Reaktion von Alkoholen und Phenolen mit Li[AlH₄] zeigen, daß sich in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des umgesetzten Alkohols in Lösung ein Gemisch von Li[AlH_{4-n}OR_n]-Spezies im Gleichgewicht bildet.^[26] Aus diesen Gemischen konnten einzelne Verbindungen isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Gemeinsam ist diesen Verbindungen ein sperriger Alkyl- und Arylrest, welcher in Abhängigkeit von seiner Größe entweder zu Li···H oder zu Li···O-Wechselwirkungen führen kann. Daß Alkohole und Phenole mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten nicht zu definierten Alkoxo- und Aryloxohydridoaluminaten, sondern vielmehr unter Ligandenaustausch zu einem Gleichgewicht verschieden substituerter Aluminate führen, ist in zahlreichen Arbeiten bereits beschrieben worden.^[27]



Untersuchungen über das Verhalten von Lithiumaluminiumhydrid bei der Reaktion mit Diolen gibt es bis jetzt nicht.

B.1.2. Noyori Reagenz

Dabei ist gerade in der enantioselektiven Reduktion in der organischen Chemie ein, unter dem Begriff „Noyori Reagenz“ bekanntes Gemisch, aus $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ optisch aktiven Binaphthol (binapH_2) und einem Alkohol ROH, wobei R für Ethyl-, *iso*-Propyl- oder *tert.*-Butyl- steht, von großer Bedeutung.^[28] Trotz einer Vielzahl von Rutheniumdiphosphandiaminkomplexen, die eine homogene enantioselektive Hydrierung katalysieren, sind die damit erzielten ee-Werte von denen des Noyori Reagenzes weit entfernt. Erhält man bei der Reduktion von Acetophenon mit einem Rutheniumkomplex, Enantiomerenüberschüsse von 80% bei Reaktionszeiten von 48 h, so können mit dem Reagenz von Noyori ee-Werte von 95- 100% bei deutlich kürzeren Reaktionszeiten von etwa 14,5 h erreicht werden.^[29] Lediglich mit sogenannten TADDOL-Komplexen, die man z.B. durch Reaktion von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit dem Diol erhält (siehe Abb. 1), lassen sich noch bessere Ausbeuten (bis zu 95%) bei geringerer Reaktionszeit von 4 h und etwa gleichen Enantiomerenüberschüssen erzielen.^[30]

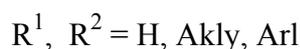
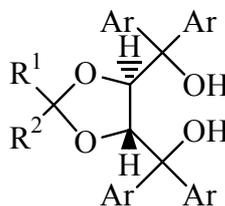


Abb. 1: TADDOL.

Die komplexe Struktur des TADDOL mit der Vielzahl an Substitutionsmöglichkeiten ist aber auch gleichzeitig die einschränkende Bedingung für eine kommerzielle Verwendung dieses Reagenzes. So ist die eigentliche Synthese des TADDOL aufwendig. Auch die richtige Wahl der Alkyl- und Arylsubstituenten für die jeweilige Reduktion ist bis jetzt noch weitgehend unerforscht. Mit TADDOL-Aluminaten kann man zu neuartigen leistungsfähigen Hydrierungsreagenzien gelangen. Von entscheidender Bedeutung wäre nicht zuletzt ein tieferes Verständnis schon bekannter Hydrierungsreagenzien auf Aluminium-Basis, wie z.B. dem Reagenz von Noyori. Insbesondere ist die Kenntnis, der dabei enantioselektiv reduzierend wirkenden Alumi-

nat-Spezies, für die gezielte Entwicklung alternativer enantioselektiverer Hydrierungsreagenzien auf z.B. TADDOL-Basis von großer Bedeutung.

Enantioselektive Hydrierungsreagenzien auf Al-Basis haben den Vorteil, daß das Al-Zentralatom als stark saures Zentrum seine Koordinationssphäre bis 6 aufweiten kann, und damit sowohl als H^- -Überträger als auch als katalytisches Zentrum fungieren kann. Dies ist auch der Grund dafür, daß es nur wenige gesicherte Erkenntnisse über, die bei der Reduktion gebildeten Al-Spezies und den Mechanismus der enantioselektiven Hydrierung gibt. So sind die Verhältnisse in Lösung, sowie die Struktur einer denkbaren enantioselektiv hydrierend wirkenden Aluminiumat-Spezies bisher nicht befriedigend aufgeklärt. Dies ist aber für ein tieferes Verständnis der enantioselektiven Hydrierung mit Reagenzien auf Aluminiumbasis notwendig.

B.1.2.1. Postulierter Mechanismus der Hydrierung nach Noyori

Auch Noyori geht bei seinem Reagenz von dem Vorliegen unterschiedlicher $[RO_{4-x}AlH_4]^-$ -Spezies in Lösung aus. Aufgrund des temperaturabhängigen Verhältnisses der Enantiomerenbildung und der geringen Anfälligkeit gegen Alterung der Reagenzlösung, sowie weitere Untersuchungen, postuliert Noyori das Vorhandensein von nur einer einzigen tatsächlich enantioselektiv hydrierend wirkenden Spezies in Lösung. Eine Untersuchung zur Reduktion in Reaktionslösung aus Umsetzungen von AlH_3 mit Binaphthol, zeigt nur geringe chirale Aktivität, so daß man davon ausgehen kann, daß es sich bei der aktiven Spezies nicht um ein Alanderivat handelt.^[28b] In Übereinstimmung mit den eingesetzten Edukten nimmt Noyori aufgrund dieser Ergebnisse das Vorliegen eines Lithiumbinaphthoxo(*tert.*-Butoxo)hydridoaluminates, **1**, wie in Abb. 2 dargestellt, als enantioselektiv hydrierend wirkendes Aluminiumat an.

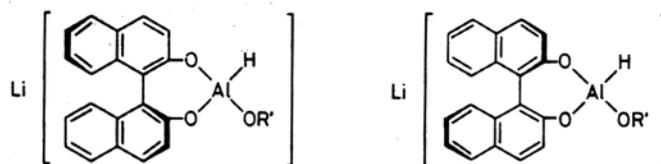
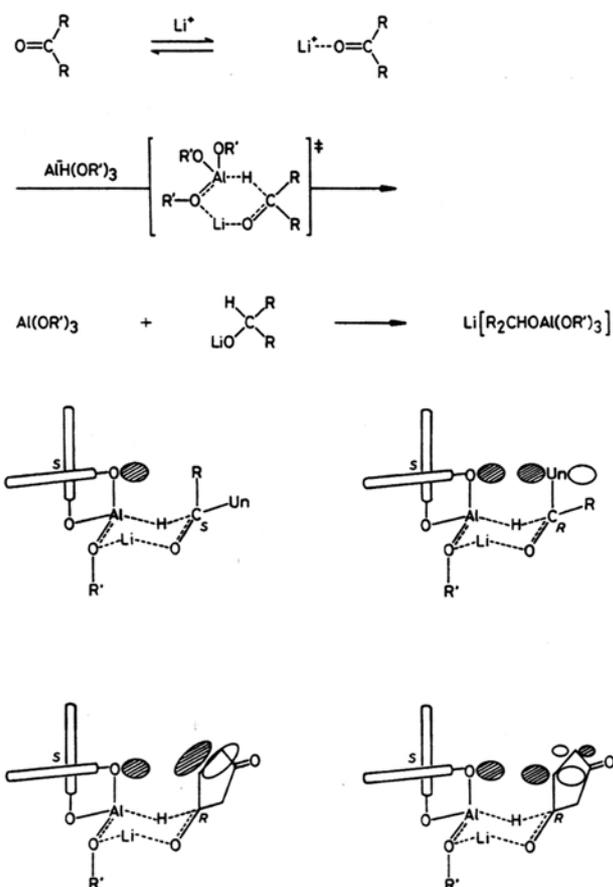


Abb. 2: *S*-(-)-Lithiumbinaphthoxo(*tert.*-butoxo)hydridoaluminat, **1**,

R-(+)-Lithiumbinaphthoxo(*tert.*-butoxo)hydridoaluminat, **1'**.^[29]



Schema 1: Vorschlag eines Mechanismus zur enantioselektiven Hydrierung von Ketonen mit **1**.^[29]

Wie in Schema 1 dargestellt, hat Noyori et al. für eine Hydrierung mit **1** einen plausiblen Mechanismus erarbeitet, der auch Fällen eines $R:S$ Verhältnisses zwischen eingesetztem binapH₂-Reagenz und Produkt, wie es bei der Umsetzung von 4-Cyclopentene-1,3-dion zu 4-Hydroxy-2-cyclopentenon beobachtet wird, Rechnung trägt. Demnach tritt der Sauerstoff der Aldehydgruppe mit einem Li^+ -Kation in Wechselwirkung, welches die Carbonylgruppe polarisiert. Über einen sechsgliedrigen Übergangszustand erfolgt die H^- -Übertragung zum Carbonyl-C-Atom, worauf sich neben dem Alan $(\text{RO})_3\text{Al}$ das Li-Alkoholat R_2CHOLi bildet. Die Enantioselektivität der Reduktion wird dabei durch die abstoßende elektronische n/π -Wechselwirkung des axialen Sauerstoffs im binapH₂ mit dem ungesättigten Rest Un bewirkt. Hierbei scheint eine 1,3-diaxiale sterische Abstoßung, die mit zunehmender Größe von Un steigt, nicht den elektronischen Einfluß vollkommen kompensieren oder gar überwinden zu können. Die ungewöhnliche S/R binapH₂/Produkt Konfiguration bei der Umsetzung von 4-Cyclopentene-1,3-dion kann

auf Grundlage desselben Mechanismus durch eine anziehende n/π^* -Wechselwirkung zwischen dem nicht bindenden Orbital des Sauerstoffs und dem LUMO des Enons erklärt werden. Diese müßte dann die abstoßenden n/π -Wechselwirkung übersteigen.

B.1.3. ^{27}Al -NMR-Spektroskopie

In erster Linie eignet sich die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie aufgrund der natürlichen Häufigkeit von 100% des ^{27}Al -Kerns und seiner hohen Empfindlichkeit (20.6% von ^1H) für eine Untersuchung der Gleichgewichte in Lösung. Das relativ hohe Quadrupolmoment von 5/2 bewirkt eine starke Linien-Verbreiterung der Signale. Die Unterscheidung nahe beieinander liegender Signale ist damit deutlich erschwert.^[31] Im allgemeinen kann man folgenden Zusammenhang formulieren: je niedriger die Koordinationszahl und je unsymmetrischer die Ligandenanordnung um das Al-Zentrum ist, um so größer ist die Linienbreite des Signals. Obwohl es bisher nur wenige Arbeiten über ^{27}Al -NMR Untersuchungen von Organyloxohydridoaluminaten^{[24b][26b][27b][32]} und Organyloxoalanan^[33] gibt, lassen sich diese doch nach ihrem Substitutionsgrad und der Koordinationszahl in typische Bereiche für die chemische Verschiebung einteilen. Nach den Ergebnissen von Gavrilenko et al.^[26b] und A. Schlegel^{[33][13][12]} ergibt sich bei sperrigen Aryloxosubstituenten, die in Abb. 3 dargestellte Einteilung.

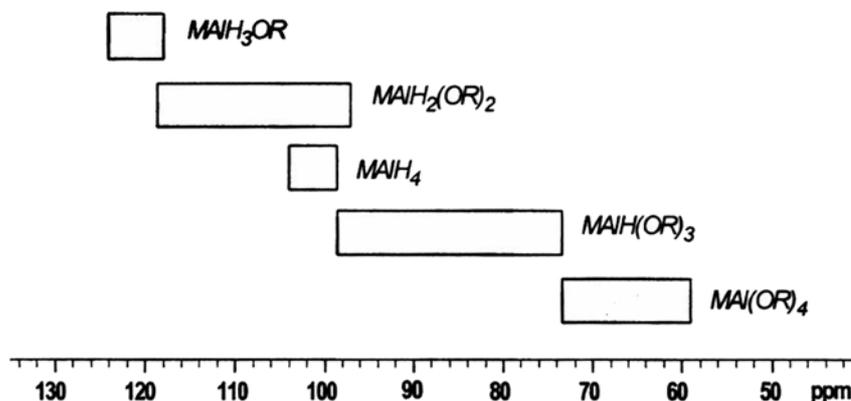


Abb. 3: Bereiche von chemischen Verschiebungen im ^{27}Al -NMR-Spektrum für Alkalimetallalkoxy- und -(aryloxy)hydridoaluminat ($M = \text{Li}, \text{Na}$).

Während im ^{27}Al -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ eine Kopplung mit einer Aufspaltung zum Quintett ($^1J(^{27}\text{Al}, ^1\text{H}) = 174 \text{ Hz}$)^[34] zu erkennen ist, weil das Al-Zentrum symmetrisch tetraedrisch substituiert ist, sind die Signale der meisten organyloxohydridosubstituierten Aluminat-

Spezies verbreitet, so daß eine Kopplung zwischen ^{27}Al und den ^1H -Kernen im Regelfall nicht aufgelöst werden kann.

Eine ähnliche Abhängigkeit der chemischen Verschiebung im ^{27}Al -NMR-Spektrum von der Al-Koordinationszahl fand A. Schlegel auch für Organyloxoalane.^[12]

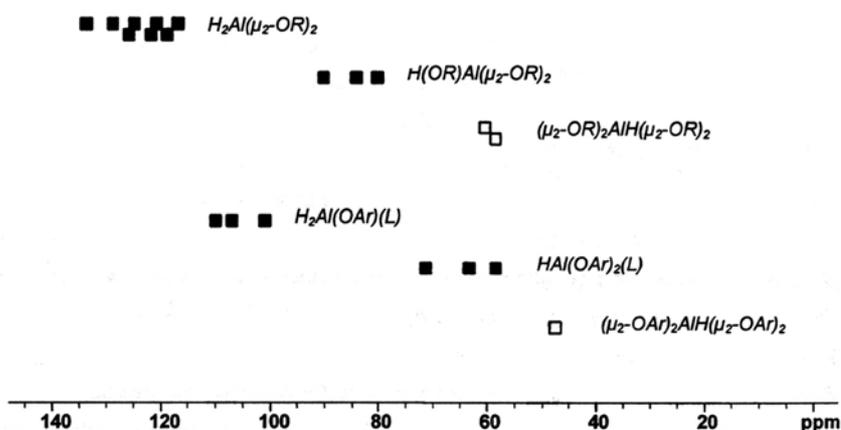


Abb. 4: Abhängigkeit der ^{27}Al -NMR-Verschiebung vom Substitutionsgrad und der Koordinationszahl in Alkoxo- und Aryloxohydridoalanen ($L = \text{Et}_2\text{O}$).

B.1.3.1. Infrarot-Spektroskopie

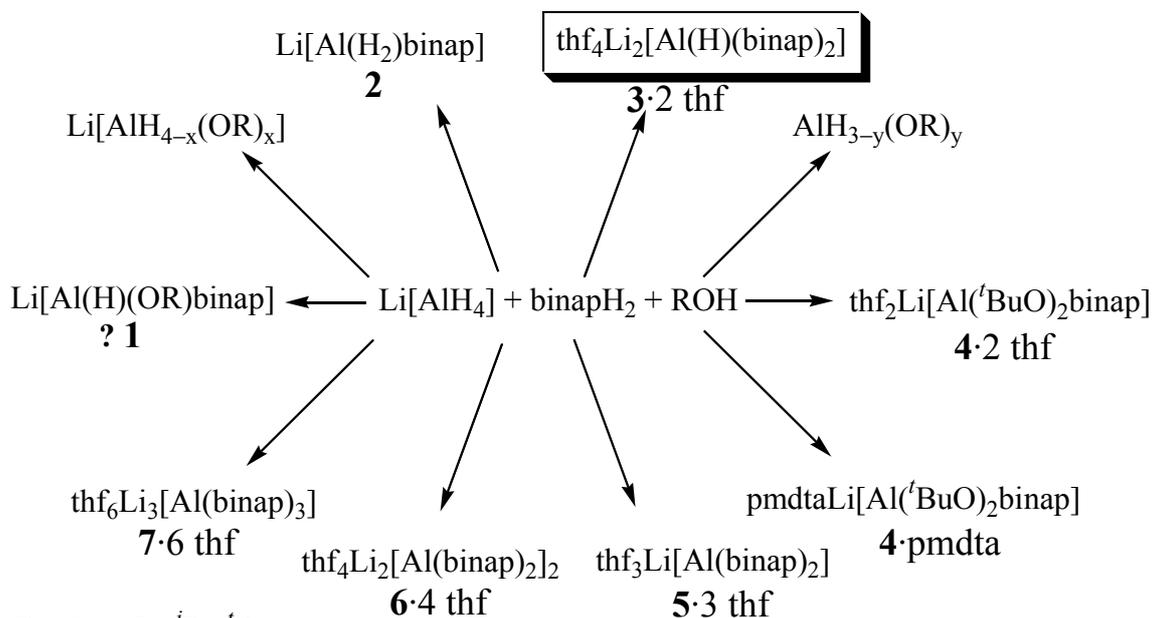
Die IR-Spektroskopie ist eine weitere wertvolle analytische Methode zur Untersuchung der Organyloxohydridoaluminat- und -alane. Die C–O, C–H und C–C-Valenz- und Deformationsschwingungen der Substituenten sind dabei jedoch von geringer Aussagekraft, da sie sich nur unwesentlich von denen für die eingesetzten Organylhydroxy-Verbindungen unterscheiden. Zudem werden diese Bereiche auch von den koordinierenden Solvensmolekülen (Et_2O , thf, pmdta) überlagert. Die Al–O-Streckschwingung läßt sich nicht gesichert lokalisieren, da diese im Fingerprintbereich der Alkoholsubstituenten des IR-Spektrums zwischen $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ liegt und auch mit den Al–H-Deformationsschwingungen zusammenfällt.^[35] So berichtet bisher einzig Ashby et al. in Verbindungen des Typs $^i\text{PrOMgAlH}_{3-n}(\text{O}^i\text{Pr})_{1-n}$ von Al–O-Valenzschwingungen (675 cm^{-1}).^[36] Eine Diskussion dieser Schwingungen ist deshalb von geringer Aussagekraft.

Von Bedeutung ist dagegen bei allen hydridischen Aluminiumverbindungen die Al–H-Valenzschwingung. Intensiv sind die Schwingungsmoden des $[\text{AlH}_4]^-$ -Anions untersucht worden.^[37] Kennzeichnend ist dabei die Abhängigkeit der Absorption von der Umgebung des $[\text{AlH}_4]^-$ -Tetraeders. Die terminale Al–H_t-Valenzschwingung für vierfach koordiniertes Aluminiumhydrid

umfaßt einen Bereich zwischen 1700–1900 cm^{-1} und liegt dabei in einem leicht zugänglichen, von Gerüstfrequenzen nicht überlagerten Bereich. Es zeigt sich, daß die Absorptionsfrequenzen der terminalen AlH_t -Schwingung um so höher liegen, je mehr die Wasserstoffatome in kovalenten Hydridbrücken mit dem Kation involviert sind. Ein, durch eine $2e3z$ -Bindung hervorgerufener Elektronenmangel am Aluminiumatom führt dabei zu einer Stärkung der terminalen Al-H_t -Bindung. Während für ein ideal tetraedisches Molekül MX_4 4 Schwingungsmoden Raman aktiv sind – die symmetrische Valenz- bzw. Deformationsschwingung $\nu_1(\text{A}_1)$ und $\nu_2(\text{E})$ und die antisymmetrische Valenz- bzw. Deformationsschwingung $\nu_3(\text{F}_2)$ und $\nu_4(\text{F}_2)$ – sind nur die F_2 Moden IR aktiv.^[38] Die Substitution der Hydride im $[\text{AlH}_4]^-$ -Ion durch Organyloxo-Liganden führt zu einer Erniedrigung der Tetraedersymmetrie. Zudem sind die IR-Banden meist durch verschiedene Effekte stark verbreitert und wenig aufgespalten, so daß die Interpretation der IR-Spektren der Organyloxohydridoaluminat in vielen Fällen schwierig ist. Bisher gibt es wenig sicher zugeordnete IR-Daten von oxosubstituierten Aluminaten.^[39]

B.1.4. Darstellung und Charakterisierung von Lithium-binaphthoxo-, -binaphthoxo(alkoxo)aluminaten und -hydridoaluminaten

In den nach Noyori erhaltenen Reaktionslösungen lassen sich viele Signale im ^{27}Al -NMR Spektrum beobachten und den verschiedenen $[\text{AlH}_{4-x}(\text{OR})_x]^-$ -Spezies zuordnen (siehe Schema 2). Dies ist ein Hinweis darauf, daß auch bei der Umsetzung von Diolen mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ein Gemisch an Ligandenaustauschprodukten vorliegt, wie es bei den Untersuchungen mit monofunktionalen Alkoholen beobachtet wird (Gl. (1)).^[27] Um aber tatsächlich die im Einzelnen vorliegenden Aluminat-Spezies einer definierten Struktur zuordnen zu können, wird ein Gemisch aus $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, binapH_2 und ROH in etherischen Lösungsmitteln unter Variation des Restes R sowie der Konzentrationen untersucht. Auskristallisierende Produkte führten zu Strukturen, die man nach der Stöchiometrie der Umsetzung nicht erwartet hätte. Zusammen mit einer ^{27}Al -NMR-Spektroskopie der Lösung ergeben sich erste Einblicke in die Komplexizität der Zusammensetzung des Noyori Reagenz (Schema 2).



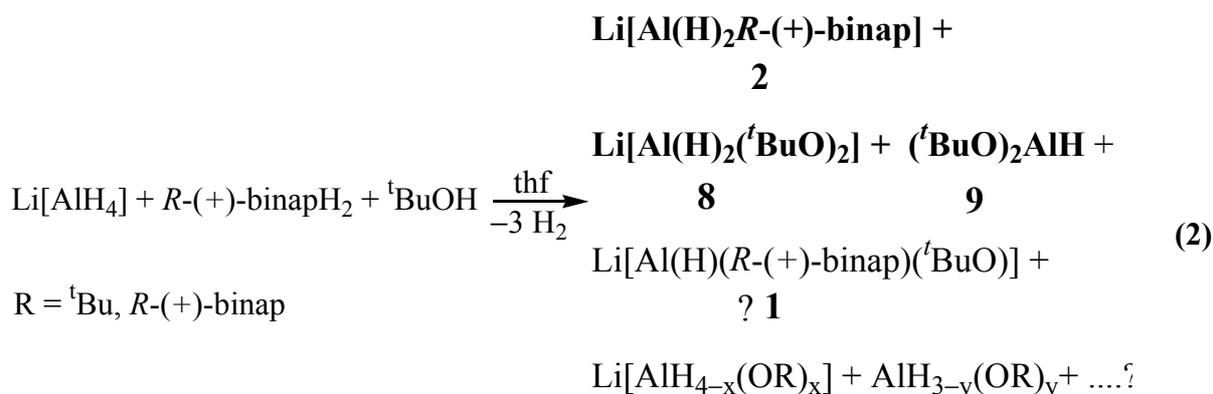
R= Me, Et, ^tPr, ^tBu

Lösungsmittel: thf, Et₂O und thf/Et₂O

Zugabe von pmdta

Schema 2: Reaktionsprodukte, die aus Lösungen des Noyori Reagenzes isoliert und strukturchemisch charakterisiert sind.

B.1.4.1. Reaktion von Li[AlH₄] mit R-(+)-Binaphthol und *tert.*-Butanol



Die von Umsetzung R-(+)-Binaphthol mit Lithiumaluminiumhydrid und *tert.*-Butanol führt zu einem Gemisch aus Lithiumorganyloxoaluminaten und -hydridoaluminaten und Organyloxyhydridoalunen. Im ²⁷Al-NMR Spektrum findet sich mit über 90% Intensität ein Signal bei δ²⁷Al

= 101 ($h_{1/2} = 285$ Hz), welches sehr gut mit einem Signal für $[\text{thf}_2\text{Li}(\mu\text{-}R\text{-}(+)\text{-binap})\text{AlH}_2]_n$, wie es von A. Schlegel beschrieben wird, übereinstimmt.^[12] Somit kann man dieses Signal in erster Linie der Verbindung **2** zuordnen. Darüber hinaus ist eine Verschiebung um $\delta^{27}\text{Al} = 101$ charakteristisch für $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. Die von Noyori postulierte Spezies $\text{Li}[\text{Al}(\text{H})(R\text{-}(+)\text{-binap})^t\text{BuO}]$, **1**, (siehe Abb. 2) wäre im Bereich zwischen $\delta^{27}\text{Al} = 70$ bis 100 zu erwarten. Eine Linienaufschärfung des Signals um 80 Hz für das protonenentkoppelte Spektrum folgt aus vorhandenen AlH -Funktionen. Daneben finden sich breite Signale bei $\delta^{27}\text{Al} = 113$ und ein schwaches Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 85$, welche sich den Verbindungen $\text{Li}[\text{Al}(\text{H})_2(^t\text{BuO})_2]$ ^[40] bzw. $(^t\text{BuO})_2\text{AlH}$ ^[13] zuordnen lassen (Abb. 5). Im ^1H -NMR-Spektrum der Lösung werden 4 Singulets bei $\delta^1\text{H} = 1.09, 1.26, 1.28$ und 1.31 gefunden (Intensitäten 1:14:2:10), die zu den *tert.*-Butyl-Gruppen der verschieden substituierten Aluminat- und Alanderivaten gehören. Im IR-Spektrum findet sich eine Bande zwischen 1792 und 1698 cm^{-1} mit einem Maximum bei 1756 cm^{-1} für die AlH -Schwingungsbande.

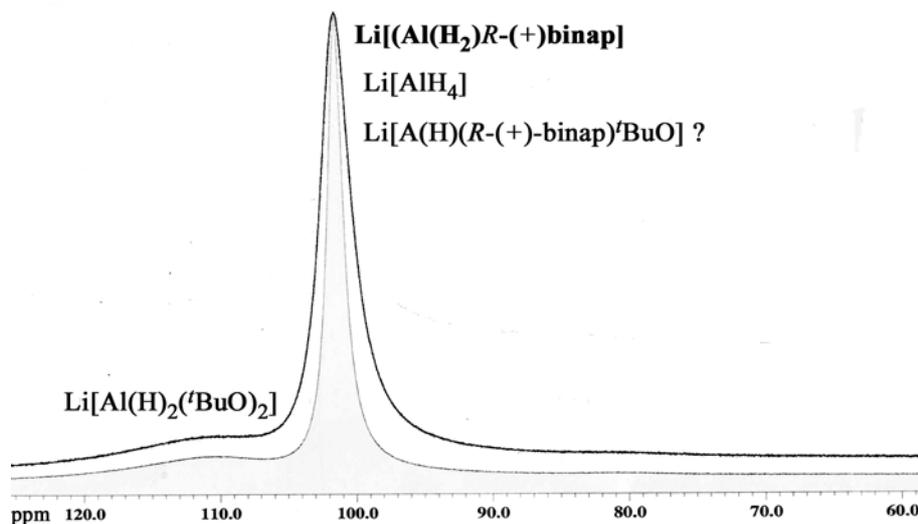
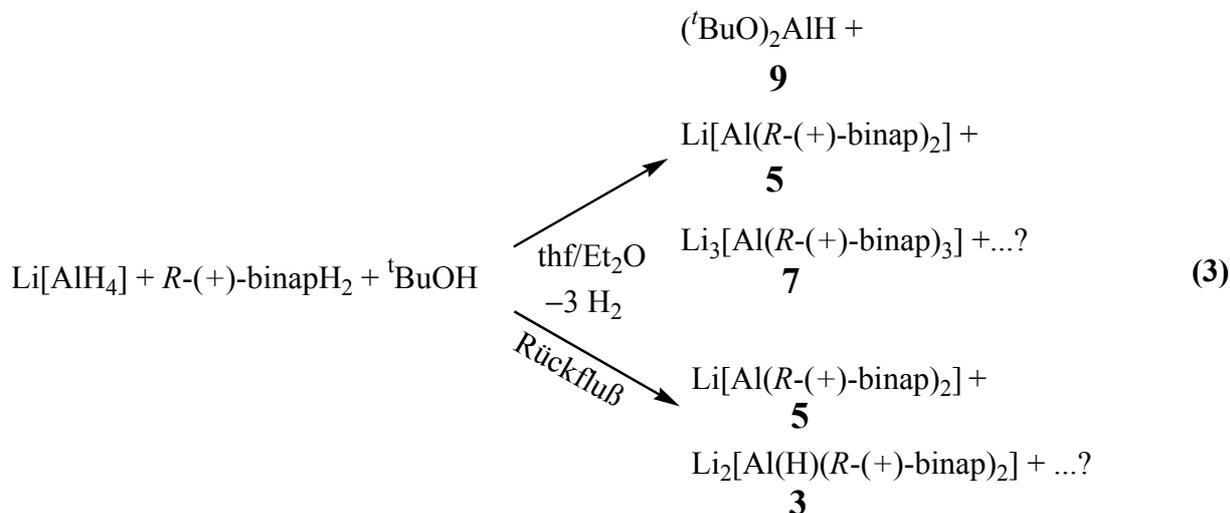


Abb. 5: ^{27}Al -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, ^1H -ge- und entkoppelt (nach Gl. (2)).

**B.1.4.2. Darstellung von Tri(lithium)tri(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat·6 Tetrahydrofuran,
7·6 thf**



Bei einer ähnlichen Umsetzung von $\text{Li[AlH}_4\text{]}$ mit binapH_2 und *tert.*-Butanol nach Gl. (3) in einer $\text{thf/Et}_2\text{O}$ Mischung fallen farblose Kristalle aus, insbesondere nach Einengen der Lösung, die sich durch Röntgenstrukturanalyse identifizieren lassen. Es handelt sich dabei um die Verbindung $(\text{thf}_2\text{Li})_3[\text{Al(R-(+)-binap)}]_3$, **7**, mit einer ^{27}Al -NMR-Verschiebung von $\delta^{27}\text{Al} = 20$. Diese Verbindung ist in der Literatur bereits beschrieben und wird als Nebenprodukt einer Aluminat katalysierten regioselektiven asymmetrischen Umsetzung des Horner-Wadsworth-Emmons-Reagenz mit Enonen erhalten.^[41] Desweiteren finden sich in der Lösung noch ^{27}Al -NMR-Signale für die Verbindungen **9** und **5**. Es lassen sich dabei Signale für **5** bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$ und für das Alanderivat **9** bei $\delta^{27}\text{Al} = 85$ beobachten (siehe Abb. 6).

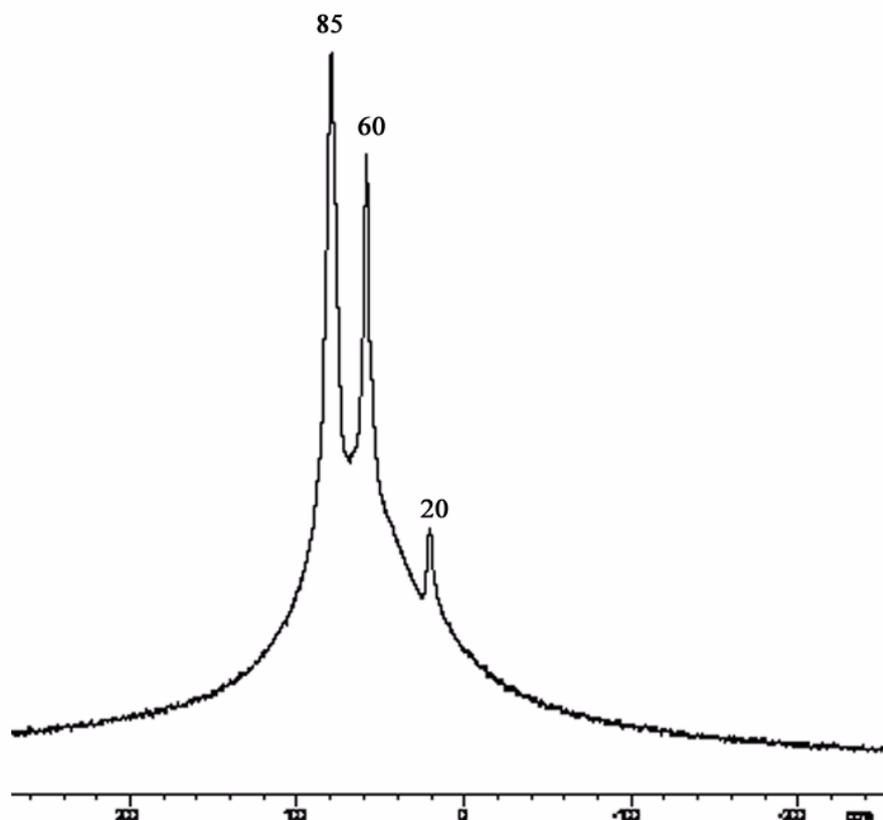


Abb. 6: ^{27}Al -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Gl. (3).

B.1.4.3. Darstellung von Di(lithium)di(*R*-(+)-binaphthoxo)hydridoaluminat·4 Tetrahydrofuran, 3·4 thf

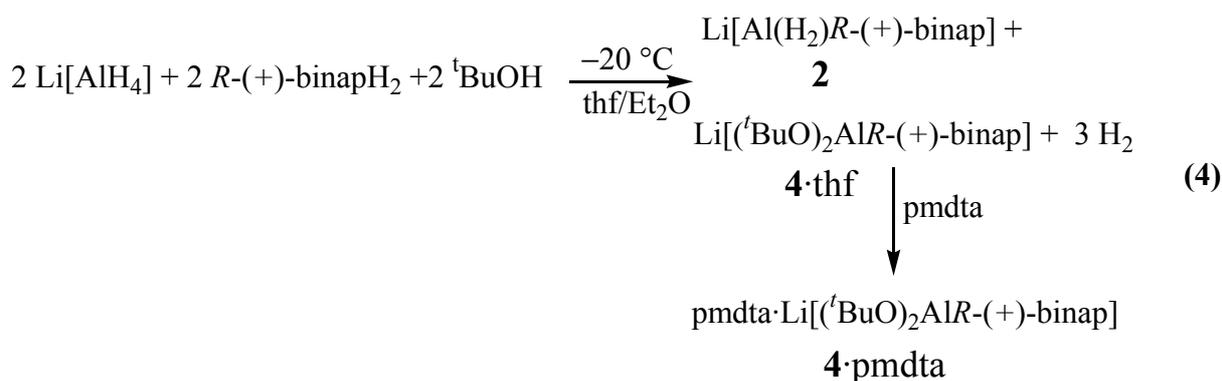
Erhitzt man die nach Gl. (3) erhaltene Reaktionslösung unter Rückfluß, so findet man im ^{27}Al -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 25$ und ein breites bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$. Letzteres ist der schon beschriebenen Verbindung **5** zuzuordnen, wohingegen das erste Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 25$ nicht zu **7** gehört. Statt dessen weist eine Röntgenstrukturanalyse, die fragliche Verbindung als $\text{thf}_4\text{Li}_2[\text{Al}(\text{H})(\text{R}-(+)\text{-binap})_2]$, **3**·4 thf, aus. Dies deckt sich auch mit den Banden des IR-Spektrums für eine AlH-Funktion. Es findet sich im IR-Spektrum dieser Kristalle eine schwache Bande bei 1766 cm^{-1} , sowie eine mittelstarke Bande bei 1705 cm^{-1} (siehe Abb. 8). Die hohe Frequenz der νAlH -Bande ist charakteristisch für ein terminales Wasserstoffatom. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der Verbindung in thf führt nur noch zu einem Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 25$, was die Verbindung **3** zweifelsfrei, identifiziert.

B.1.4.4. Darstellung von Di(lithium)di(*R,S*-(±)-binaphthoxo)hydridoaluminat·4 Tetrahydrofuran, **3**·4 thf

Eine analog durchgeführte Umsetzung mit *rac.*-Binaphthol führt zu ähnlichen Ergebnissen. Statt der chiralen Verbindung **3** wird ein Gemisch von beiden Enantiomeren erhalten, die in der zentrosymmetrischen Raumgruppe ($P\bar{1}$) auskristallisieren und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Das ^{27}Al -NMR-Signal, der wiederaufgelösten Kristalle liegt entsprechend dem enantiomerenreinen Produkt **3** bei $\delta^{27}\text{Al} = 25$ und ist mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 690$ Hz verhältnismäßig scharf, wie man es für ein fünfachkoordiniertes Aluminiumzentrum erwarten kann. Auch die IR-Banden sind identisch mit denen von **3** (Abb. 7).

B.1.4.5. Darstellung von Lithiumdi(*tert.*-Butoxo)(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat, **4**, und Lithiumdi(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat·3 Tetrahydrofuran, **5**·3 thf

Setzt man $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit *R*-(+)-Binaphthol und *tert.*-Butanol in verdünnten Lösungen von thf/ Et_2O um, so bilden sich bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle, bei denen es sich nicht, wie man vielleicht zunächst erwarten würde, um die Verbindungen **7** und **3** handelt. Statt dessen entsteht das Aluminat **4**·2 thf mit einer Verschiebung bei $\delta^{27}\text{Al} = 70$. Dies entspricht dem Verschiebungsbereich eines vierfach koordinierten Aluminiumzentrums. Durch Zugabe von pmdta läßt sich das an das Li-Zentrum koordinierende thf verdrängen, es kristallisiert die Verbindung **4**·pmdta (Gl.(4)).



In einzelnen Fällen bilden sich auch Kristalle des Aluminates $\text{thf}_3\text{Li}[(\text{R-(+)-binap})_2\text{Al}]$, **5**·3 thf, mit Aluminium der Koordinationszahl 4, welches im NMR-Spektrum zu einem weiteren Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$ führt.

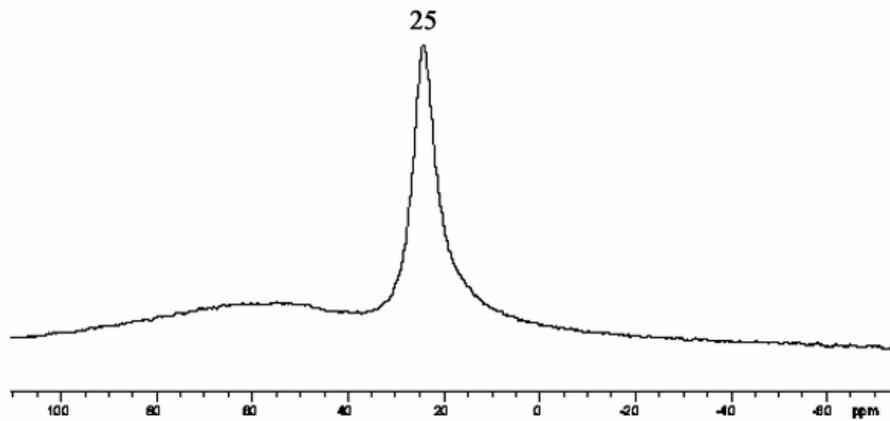


Abb. 7: ^{27}Al -NMR-Spektrum von *Di(lithium)di(R,S-(±)-binaphthoxo)hydridoaluminat*, $3 \cdot 3 \text{ thf}$.

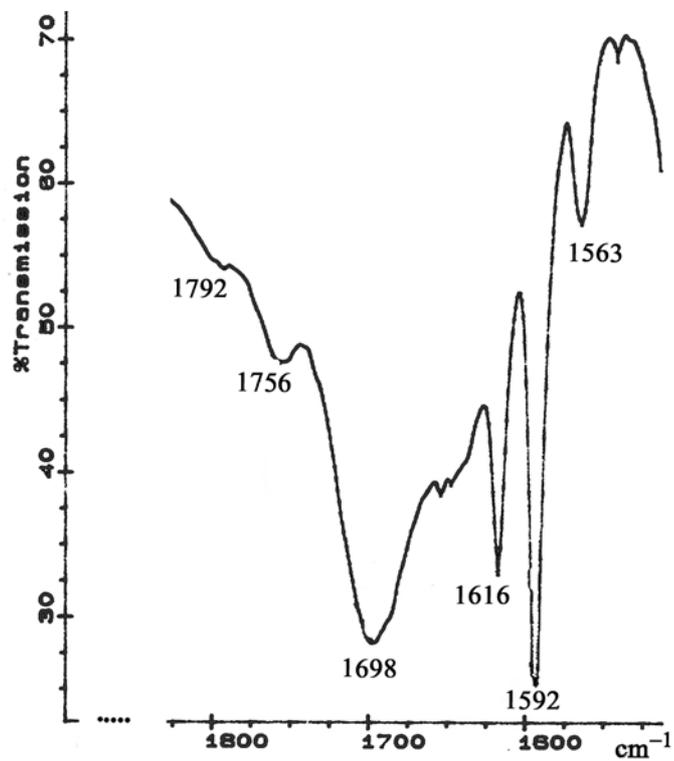
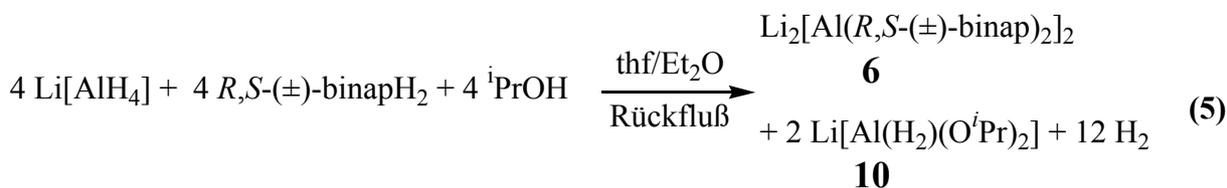


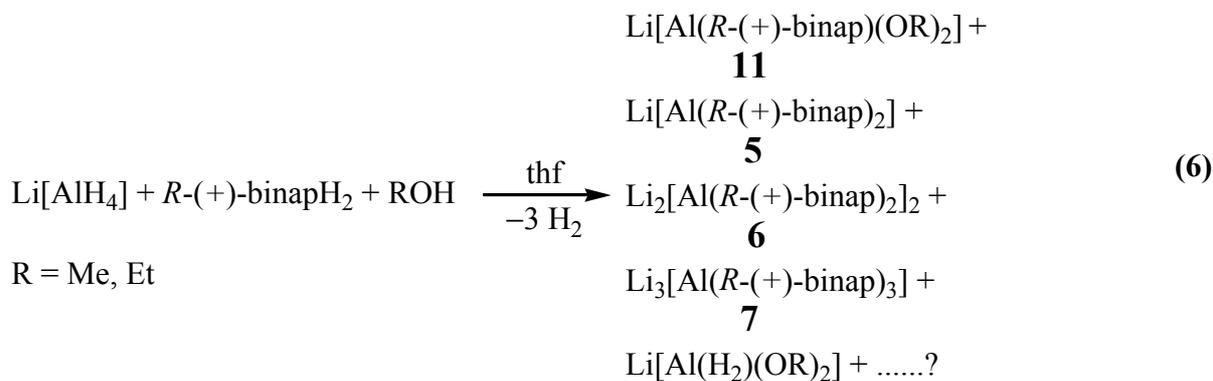
Abb. 8: IR-Spektrum von *Di(lithium)di(R,S-(±)-binaphthoxo)hydridoaluminat*, $3 \cdot 3 \text{ thf}$.

B.1.4.6. Darstellung von Di(lithium)tetra(*R,S*-(±)-binaphthoxo)dialuminat·4 Tetrahydrofuran, **6**·4 thf

Ein etwas anderes Verhalten findet man für das System Li[AlH₄]/*iso*-Propanol/*rac.*-Binaphthol in einer Ether-thf-Mischung (1:15) (Gl. (5)). Nach Beendigung der Gasentwicklung, wird das vom unlöslichen Niederschlag abgetrennte Filtrat mit Hexan überschichtet, worauf sich farblose Nadeln ausscheiden. Eine Röntgenstrukturanalyse der ausgefallenen Kristalle zeigt, daß es sich dabei um den dimeren Aluminiumkomplex Li₂[Al(*R,S*-(±)binap)₂]₂, **6**·4 thf, handelt. Im ²⁷Al-NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei δ²⁷Al = 42 für Verbindung **6**·4 thf, sowie ein weiteres Signal bei δ²⁷Al = 112, welches in dem Verschiebungsbereich liegt, wie man es für die Verbindung Li[Al(H₂)(O^{*i*}Pr)₂], **10**, erwarten darf.



B.1.4.7. Reaktion von Li[AlH₄] mit *R*-(+)-binapH₂ und Methanol und Ethanol

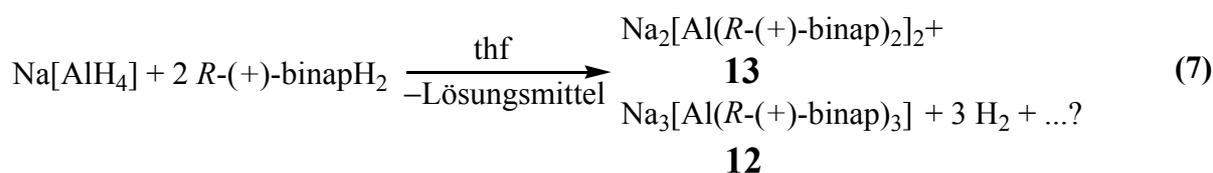


Eine Umsetzung von Li[AlH₄] und *R*-(+)-Binaphthol mit Methanol und Ethanol führt, im Gegensatz zu der Reaktion mit den Alkoholen *iso*-Propanol und *tert.*-Butanol, zu einem Gemisch aus Lithiumorganyloxo-aluminaten, -hydridoaluminaten und Organyloxoalunen. Im ²⁷Al-NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind Signale bei δ²⁷Al = 60 für **5**, 20 für **7** und 70 für ein gemischtes Aluminat Li[Al(OR)₂*R*-(+)-binap], **11**, zu finden. Das Signal bei δ²⁷Al = 42 gehört zu dem dimeren Aluminiumkomplex **6**. Der geringere sterische Anspruch der Ethyl- und

Methylreste scheint eine Gleichgewichtsverschiebung der Ligandenaustauschprodukte, hin zu höher substituierten Aluminaten, zu bewirken. So bildet sich bevorzugt das hexakoordinierte Aluminat **7**, welches während der Umsetzungen bei Konzentrationen, oberhalb von 1 M nach Beendigung der Gasentwicklung, in Form von Nadeln, Prismen oder auch als Pulver ausfällt. Es läßt sich durch eine Zellbestimmung und durch ^{27}Al -NMR-Spektroskopie nachweisen. Dies deckt sich mit der Beobachtung von Noyori et al., die schon bei geringen Variationen der Konzentration größere Mengen eines feinen farblosen Niederschlags beobachten. In diesem Fall ist die Lösung nicht mehr für eine Hydrierung einsetzbar und muß neu angesetzt werden.^[29b] Signale, die zu tiefem Feld hin verschoben liegen, wie man sie für mono- und auch disubstituierte Aluminat-Spezies erwarten würde, lassen sich nicht mehr detektieren. Statt dessen wird ein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 5$ beobachtet, das im Bereich von hexakoordiniertem Aluminium liegt, und keiner der bisher aufgetretenen Aluminiumspezies zugeordnet werden kann. Bei einer früheren Umsetzung von A. Schlegel von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit Methanol wurde auch kein NMR-Signal in dem Bereich um $\delta^{27}\text{Al} = 5$ beschrieben.^[12] Auf Basis einer ^{27}Al -NMR-Verschiebung allein läßt sich aber keine verlässliche Zuordnung treffen, so daß kein Vorschlag für diese Aluminiumspezies gegeben werden kann.

B.1.4.8. Darstellung von Tri(natrium)tri(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat-6 Tetrahydrofuran, **12**·6 thf

Eine Umsetzung von NaAlH_4 mit *R*-(+)-Binaphthol führt unter anderem zu dem hexakoordinierten Aluminat **12**, welches kristallchemisch isotyp zu **7** ist. In der Reaktionslösung bilden sich bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nach 24 h farblose Kristalle, die mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Als Hauptprodukt entsteht die dimere Verbindung **13**, wie sich aus der ^{27}Al -NMR-Verschiebung ergibt. Darüber hinaus müßten entsprechend der Stöchiometrie und im Sinne der Reaktion von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ noch Produkte der formal Zusammensetzung $\text{Na}[\text{Al}(\text{H})_{4-x}(\text{R}-(+)\text{-binap})_x]$ entstehen. Diese konnten jedoch mit Hilfe der ^{27}Al -NMR-Spektren nicht nachgewiesen werden.

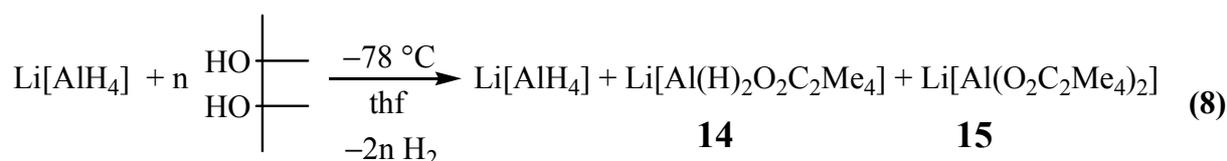


B.1.4.9. Umsetzungen von Li[AlH₄] mit Dihydroxyorganyl-Verbindungen

Weitere Untersuchungen bei der Umsetzung von Li[AlH₄] mit anderen Dihydroxyorganyl-Verbindungen bestätigen und ergänzen die mit der Umsetzung von binapH₂ gemachten Beobachtungen. Darüberhinaus scheint der Ligandenaustausch unter Ausbildung von penta- bzw. hexakoordinierten Aluminaten typisch für Umsetzungen mit Dihydroxyorganylen und ausgeprägter als bei Aryloxohydridoaluminaten zu sein, denn ein solches Verhalten konnte bei den Umsetzungen mit den entsprechenden einfachen Alkoholen ROH nicht beobachtet werden.

Weitergehende Untersuchungen der Reaktion von Li[AlH₄] mit aromatischen Dihydroxy-Verbindungen wie 1,2-Dihydroxybenzol und 2,2'-Dihydroxybiphenyl, sowie unterschiedlich sperrig substituierten Alkyldiolen zeigen, daß der beobachtete Ligandenaustausch bei Reaktionen von Li[AlH₄] mit Monohydroxy-Verbindungen auch bei der Umsetzung mit Dihydroxy-Verbindungen stattfindet. Hier treten aber, anders als bei Umsetzungen mit Alkoholen ROH, vor allem tri- und tetrasubstituierte Aluminate auf. Darüber hinaus findet man, wie bei den Umsetzungen mit binapH₂ bereits beobachtet, auch Dimere mit pentakoordiniertem Al-Zentrum, sowie vereinzelt Signale im ²⁷Al-NMR-Spektrum im Bereich von penta- und hexakoordinierten Aluminaten.

B.1.4.10. Umsetzung von Li[AlH₄] mit 1,1,2,2-Tetramethylethandiol (Pinakol)



n = 1, 2

für n = 2 nur **15**

Setzt man entsprechend Gl. (8) Li[AlH₄] mit Pinakol im Verhältnis 1:1 um, so erhält man ein ²⁷Al-NMR-Spektrum mit Signalen bei δ²⁷Al = 104 und 63. Ein Signal für **14** würde man bei einer 1:1-Umsetzung in dem zwischen δ²⁷Al = 95 – 120 liegenden Bereich erwarten.^{[27b][26b]} So kann aufgrund der bisherigen Untersuchungen über Monooxoaluminat und den Ergebnissen der Arbeiten von A. Schlegel, ein bei der Umsetzung zu erwartendes Hauptprodukt **14**, dem Signal δ²⁷Al = 104 zugeordnet werden. Insbesondere findet sich die Verschiebung für das bisher einzig gesicherte Organoldioxoaluminat **2** bei δ²⁷Al = 100.^[12] Eine Umsetzung mit zwei äquiva-

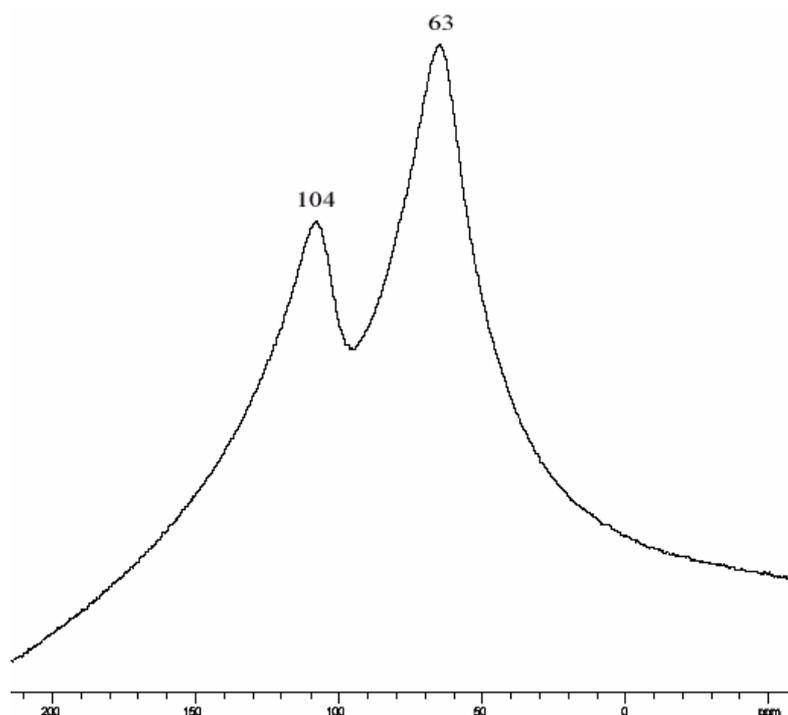


Abb. 9: ^{27}Al -NMR-Spektrum der Reaktion nach Gl. (8).

lenten Pinakol führt dagegen nur noch zu einem einzigen Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum. Dieses ist mit $\delta^{27}\text{Al} = 63$ im Bereich einer tetrakoordinierten Aluminium-Spezies und dem Produkt $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_4)_2]$, **15**, zuzuordnen. Wie erwartet findet sich auch im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signal für die 4 äquivalenten Methyl-Gruppen, im ^{13}C -NMR-Spektrum hingegen zwei Signale für das primäre und quartäre C-Atom.

Aufgrund der Ergebnisse einer 1:2-Umsetzung, läßt sich das Signal $\delta^{27}\text{Al} = 63$ in der 1:1-Umsetzung der Verbindung **15** zuordnen. Daß, neben dem monosubstituierten Produkt $\text{Li}[\text{Al}(\text{H}_2)\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_4]$, **14**, mit einer ^{27}Al -NMR-Verschiebung bei $\delta^{27}\text{Al} = 104$ auch die disubstituierte Verbindung **15** entsteht, ist durch eine Ligandenaustauschreaktion des Hauptproduktes zu erklären. Daneben muß ebenfalls noch $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in der Reaktionslösung zu finden sein. Hinweise auf das Vorhandensein von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in Lösung sind, aufgrund der identischen Verschiebungen im ^{27}Al -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ und der Verbindung **14** (jeweils $\delta^{27}\text{Al} = 104$) nur indirekt zu finden. Die starke Verbreiterung des Signals in einer ^1H -gekoppelten ^{27}Al -NMR-Messung ($h_{1/2} = 9000$ Hz) ist ein Indiz für das Vorhandensein von $[\text{AlH}_4]^-$ -Ionen. Eine Aufspaltung zum Quintett, mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 155$ Hz, wie man sie in einer Lösung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in thf beobachtet, wird nicht gefunden. Die natürliche Linienbreite des

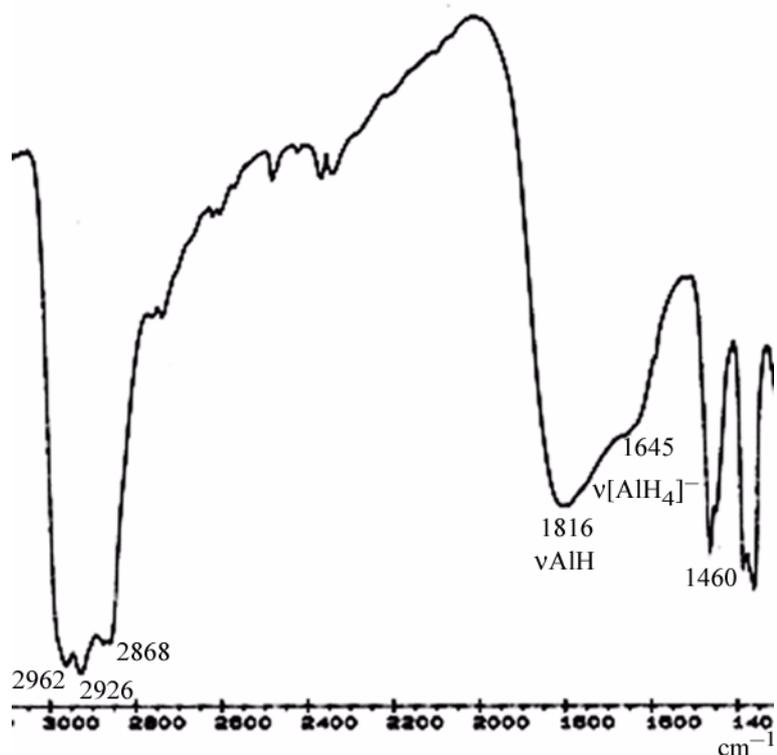
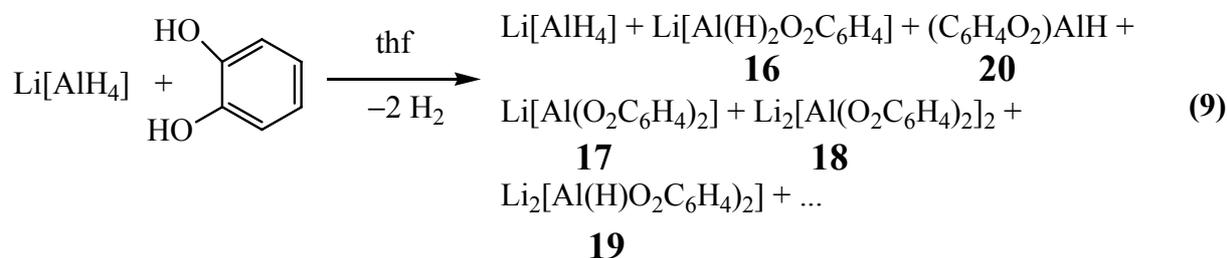


Abb. 10: IR-Spektrum des erhaltenen Rückstandes aus der Reaktion nach Gl. (8).

Signale für die Verbindung $\text{Li}[\text{Al}(\text{H}_2)\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_4]$, **14**, verdeckt das Kopplungsmuster. Hinweise auf das Vorhandensein von penta- oder hexakoordinierte Aluminaten können aus dem Spektrum nicht abgeleitet werden. Jedoch kann die große Halbhöhenbreite für das Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 63$, ein Hinweis auf verdeckte Signale in diesem Bereich sein. Auf jeden Fall scheinen höher koordinierte Aluminate bei einer Reaktion mit Pinakol keine große Bedeutung zu haben.

Im IR-Spektrum des vom Lösungsmittel befreiten Feststoffes der Umsetzung nach Gl. (8), findet sich eine breite Bande für die νAlH-Schwingung bei 1860 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 1645 cm^{-1} . Darüberhinaus beobachtet man Banden bei 890 und 700 cm^{-1} . Letztere Banden sind charakteristisch für $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ und sind eine weiteres Indiz für das Vorliegen von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

B.1.4.11. Darstellung von Di(lithium)di(1,2-dioxophenyl)hydridoaluminat · 3 Tetrahydrofuran, **19**·3 thf



Bei einer Umsetzung von $\text{Li[AlH}_4\text{]}$ mit 1,2-Dihydroxybenzol, wird ein Gemisch aus Ligandenaustauschprodukten erhalten. Eine ^{27}Al -NMR-Untersuchung der Reaktionslösung zeigt ein breites Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$, aus dem deutlich Signale bei $\delta^{27}\text{Al} = 102$, 78 hervortreten. Daneben finden sich eine Schulter bei $\delta^{27}\text{Al} = 47$ (wenig ausgeprägt) und 30 (siehe Abb. 11). Neben dem nach der eingesetzten Stöchiometrie zu erwartenden Hauptprodukt **16**, zu dem das Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 102$ gehört, sind eine Vielzahl verschiedener Aluminat-Spezies entstanden. Das Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$ gehört zum tetrakoordinierten Aluminat $\text{Li[Al(O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{)}_2\text{]}$, **17**. Das Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 47$ ist nur als schwache Schulter zu erkennen und liegt sehr nahe bei der Verschiebung des pentakoordinierten Dialuminats $\text{thf}_4\text{Li}_2[\text{Albinap}_2\text{]}_2$, **6**·4 thf. Da eine sehr ähnliche Dialuminat-Spezies auch bei den Untersuchungen mit Organyldioxoaluminaten auftritt (siehe auch B.1.4.12), kann dieses Signal eventuell zum Dimeren von **17** d. h. $\text{Li}_2[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Al}]_2$, **18**, gehören. Die Schulter bei $\delta^{27}\text{Al} = 30$ liegt im Bereich eines penta- oder hexakoordinierten Aluminium-Zentrums, wie es bereits für die Verbindungen **3** und **7** beobachtet wurde. Die Struktur der pentakoordinierten hydridischen Al-Spezies **19** konnte mit Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Durch Wiederauflösung der Kristalle und anschließender Untersuchung der Lösung mittels ^{27}Al -NMR-Spektroskopie konnte **19** dem Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 30$ eindeutig zugeordnet werden. Im IR-Spektrum der Verbindung **19**, zeigt sich die charakteristische νAlH -Schwingung in Form einer breiten Bande bei 1795 cm^{-1} (siehe Abb. 12).

Das Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 78$ ist typisch für Aluminate der Zusammensetzung $[\text{AlH}_2(\text{OR})_2]^-$. Darüberhinaus finden sich aber auch Alanderivate des allgemeinen Typs $\text{HAL(OAr)}_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{thf}$, Et_2O) in einem Verschiebungsbereich zwischen $\delta^{27}\text{Al} = 60$ und 80 .^[42] Eine Aluminat-Spezies wäre, aufgrund der eingesetzten Dihydroxy-Funktion, nur in Form von mehrkernigen Aluminat-Komplexen, wie z.B. $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Al}_2\text{H}]^{2-}$ denkbar. Bisherige Untersuchungen geben keine

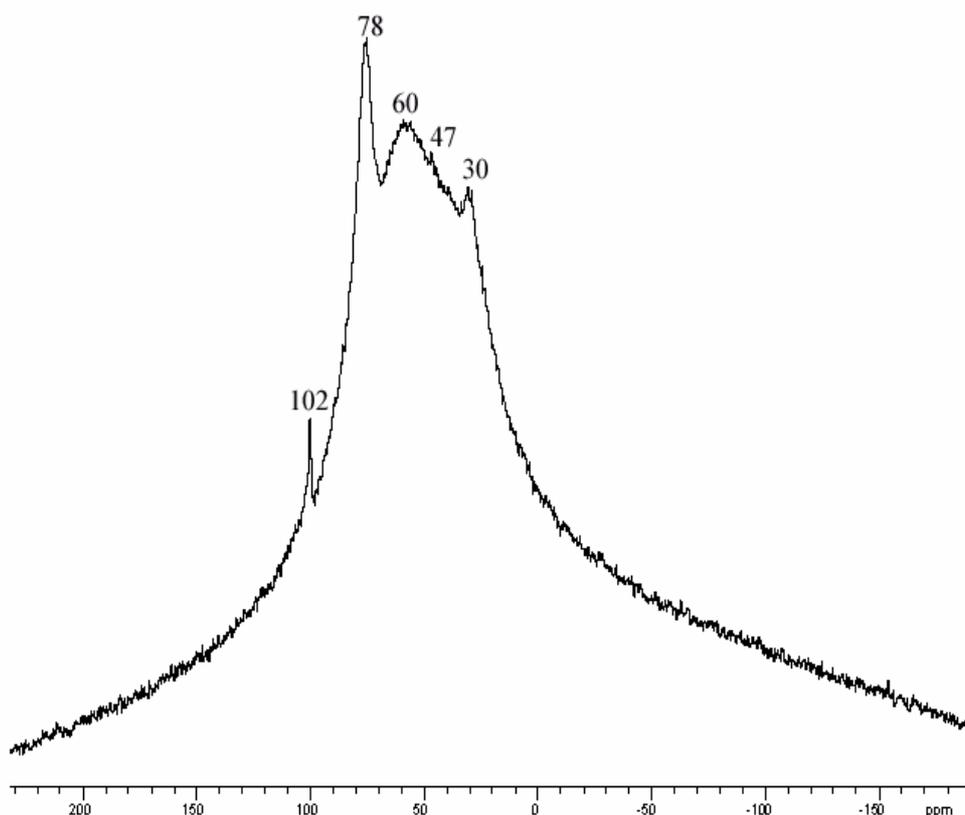


Abb. 11: ^{27}Al -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Gl. (9).

Hinweise auf das Vorhandensein solcher Spezies. Ein Alan-Derivat dagegen könnte aus dem primären Reaktionsprodukt **16** unter Bildung der pentakoordinierten Spezies **19** hervorgegangen sein. Ähnliches wurde bereits in den vorangehenden Untersuchungen zum Noyori Reagenz beobachtet, wo verschieden substituierte Alane neben der hydridischen Spezies **3** beobachtet werden. Auch wenn eine sichere Zuordnung des Signals bei $\delta^{27}\text{Al} = 78$ bisher nicht möglich ist, so ist doch anzunehmen, daß es sich dabei um eine Alan-Spezies der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{AlH}$, **20**, handelt.

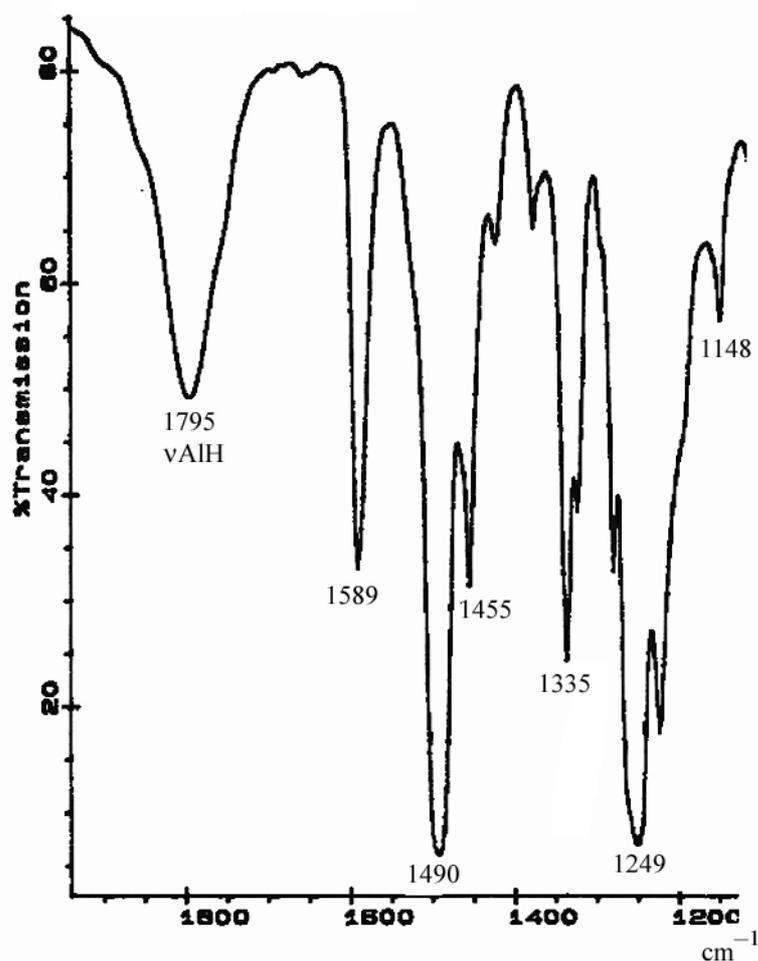
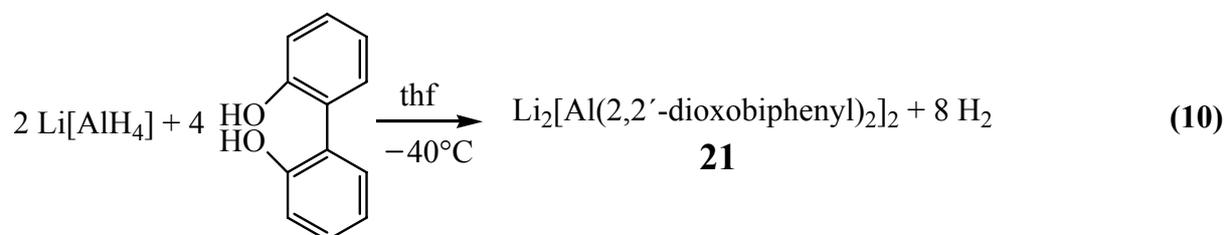


Abb. 12: IR-Spektrum von Di(lithium)di(1,2-dioxophenyl)hydridoaluminat.

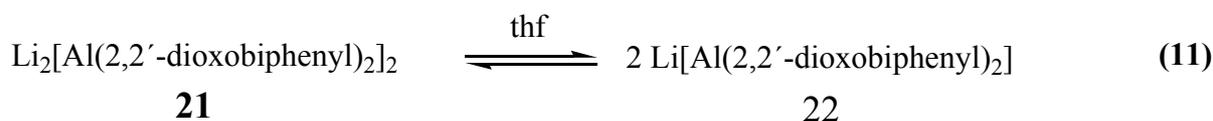
B.1.4.12. Darstellung von Di(lithium)di(2,2'-dioxobiphenyl)dialuminat·4 Tetrahydrofuran, **21**·4 thf



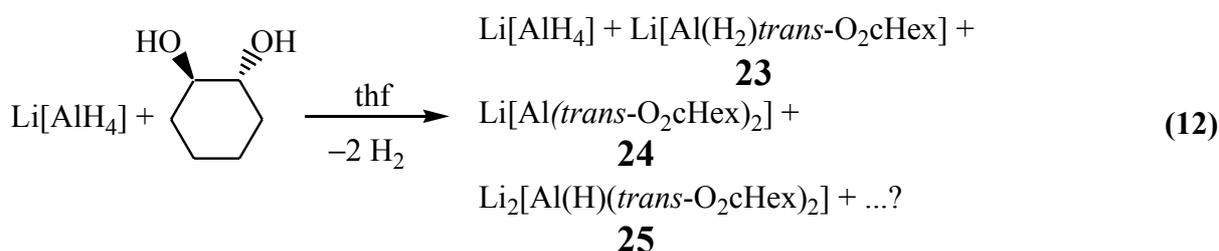
Die Herstellung der dimeren Verbindung **21** nach Gl.(10) zeigt, daß das in der Lösung nach Noyori gefundene Dialuminat **6** keine atypische Verbindung in der Chemie des $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit

Organyldihydroxy-Verbindungen ist. So entsteht die Verbindung **21** bei der Reaktion von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in einem Überschuß von 2,2'-Dihydroxybiphenyl in 75% Ausbeute. Die beobachtete NMR-Verschiebung bei $\delta^{27}\text{Al} = 40$ ist identisch mit der für **6** gemessenen Verschiebung. Darüber hinaus findet sich eine große Anzahl von ^{13}C -NMR-Signalen, die im einzelnen nicht mehr zuzuordnen sind. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen von mehreren unterscheidbaren Biphenyl-Gruppen in Lösung. Dies spricht für eine geringe Symmetrie von **21**.

Damit allein können die ^{13}C -Signale aber nicht befriedigend erklärt werden. Vielmehr ist denkbar, daß bei einer Umsetzung nach Gl. (10) neben dem, in erster Linie entstandenen Dialuminat **21**, auch geringe Mengen der entsprechenden monomeren Verbindung Lithiumdi(2,2'-dioxobiphenyl)aluminat **22** entstanden sind. Dies wird auch durch die zwei Signale im ^7Li -NMR-Spektrum unterstützt. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum konnte dagegen kein Signal für ein tetrakoordiniertes Aluminium-Zentrum gefunden werden. Die große Halbhöhenbreite könnte ihre Ursache in einem verborgenen Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$ haben. Ob diese beiden Verbindungen in einem Gleichgewicht entsprechend Gl. (11) stehen, ist ungeklärt. Penta- und hexakoordinierte Al-Spezies finden sich nicht. Die Kristallisation von **21** gelang bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Prismen, die einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.



B.1.4.13. Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit *trans*-Cyclohexandiol



Eine Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in thf nach Gl. (12) bestätigt die bisherigen Beobachtungen. Auch bei einer Umsetzung mit *trans*-Cyclohexandiol findet man im ^{27}Al -NMR-Spektrum Signale für **23** bei $\delta^{27}\text{Al} = 101$, für **24** ($\delta^{27}\text{Al} = 60$) sowie ein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 28$ (siehe Abb. 13). Letzteres liegt im Bereich eines pentakoordinierten Aluminium-Komplexes, wie für die Verbindungen **3** und **19** beobachtet. Darüber hinaus muß noch freies $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ vorliegen um die Bildung von **25** durch Ligandenaustausch schlüssig zu erklären. Dessen Kopplungsmuster kann

unter dem Signal für **23** mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 2500$ Hz nicht mehr aufgelöst werden.

Das IR-Spektrum des vom Lösungsmittel befreiten farblosen Rückstandes, zeigt im Bereich der ν_{AlH} -Schwingung eine breite Bande zwischen 1692 und 1723 cm^{-1} mit einer ausgeprägten Schulter bei 1802 cm^{-1} .

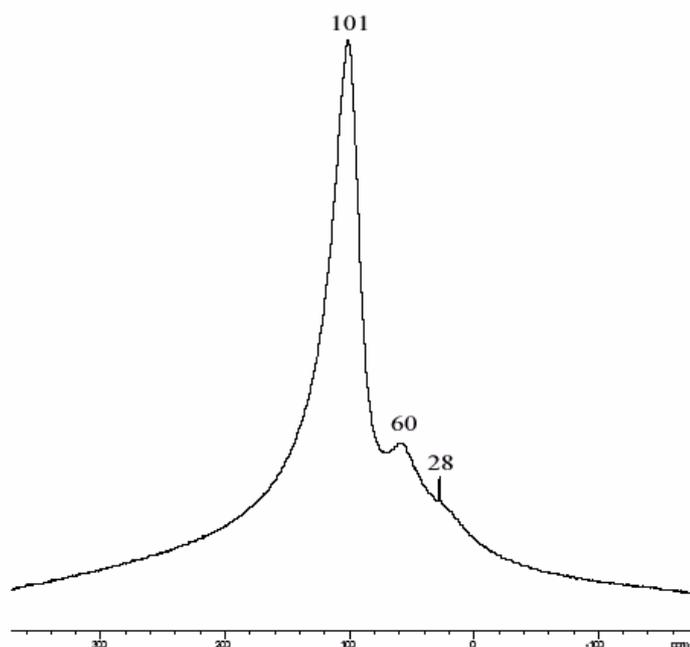
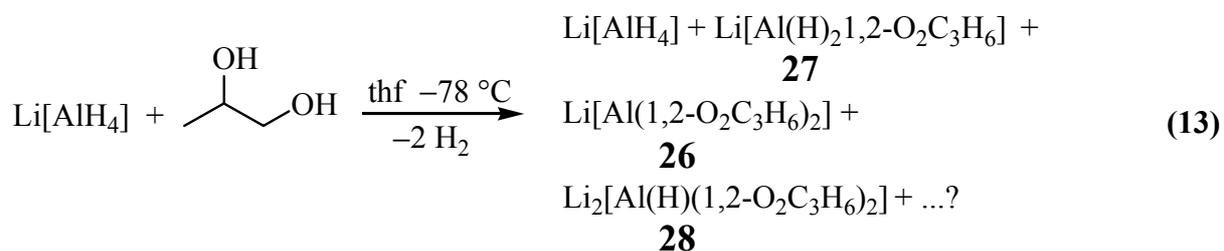


Abb. 13: ^{27}Al -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung nach Gl. (12).

B.1.4.14. Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit 1,2-Propandiol

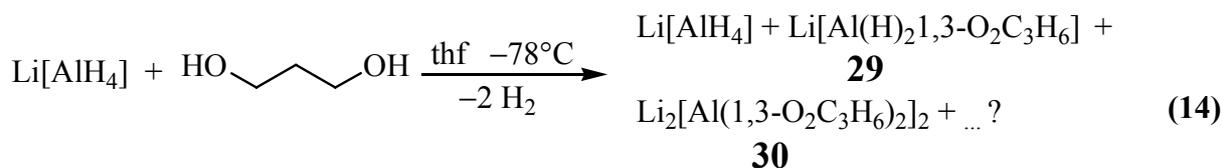


Die Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit 1,2-Propandiol führt zu dem tetrakoordinierten Aluminat **26** mit einem Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$. Die große Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 7500$ Hz hat seine Ursache in weiteren, unter dem Hauptsignal verborgen liegenden Signalen, welche auch deutlich durch Schultern bei $\delta^{27}\text{Al} = 97$ und 25 hervortreten. Entsprechend den bisherigen Erkenntnissen können diese den Verbindungen **27** und **28** zugeordnet werden. Es fällt auf, daß man bei der

Umsetzung mit 1,2-Propandiol nicht wie erwartet, ein ausgeprägtes Signal für das monosubstituierte Aluminat **27** erhält, sondern daß stattdessen der Signalschwerpunkt im Bereich einer disubstituierten Verbindung **26** liegt. Warum sich anstelle des erwarteten Hauptprodukts das Aluminat **26** bevorzugt bildet, kann bis jetzt nicht erklärt werden. Vermutlich spielen Konzentrationseffekte eine Rolle, wie sie auch bei Umsetzungen zum Noyori Reagenz beobachtet werden (siehe. B.1.4). Dort führen bereits geringe Variationen in der Konzentration der eingesetzten Verbindungen zu einer anderen Produktverteilung, hervorgerufen durch Ligandenaustausch.

Im IR-Spektrum finden sich die zum $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ gehörenden Banden bei 1780 und 1645 cm^{-1} . Darüber hinaus tritt eine breite Bande bei 1628 cm^{-1} auf. Die Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie decken sich somit mit den Ergebnissen der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie, wonach in erster Linie **26** und $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ entstanden ist, neben geringen Mengen der Aluminate **27** und **28**.

B.1.4.15. Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit 1,3-Propandiol



Eine Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit 1,3-Propandiol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in thf führt zu mehreren Produkten. So tritt im ^{27}Al -NMR-Spektrum neben Hauptprodukt **29** bei $\delta^{27}\text{Al} = 102$ zwei weitere Signale bei $\delta^{27}\text{Al} = 40$ und 9 auf. Während das erste Signal im Bereich der bisher beobachteten pentakoordinierten Dialuminat ist und sich einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Li}_2[(1,3\text{-Propandiol})_2\text{Al}]_2$, **30**, zuordnen läßt, kann dem Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 9$ keiner bisher bekannten Aluminat-Spezies zugeordnet werden (siehe Abb. 14). Das Signal liegt jedoch im Bereich eines hexakoordinierten Al-Zentrums und könnte von einer Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{RO}_2)_3\text{Al}]^{3-}$ stammen. Dagegen spricht der Hochfeldschieft von $\Delta(\delta^{27}\text{Al}) = 11$ gegenüber den bisher gefundenen hexakoordinierten Verbindungen wie **7** und **13** ($\delta^{27}\text{Al} = 20$), sowie die große Halbhöhenbreite des Signals, die nicht in Einklang mit einer hohen Symmetrie einer solchen Verbindung steht. Denkbar wäre auch eine sauerstoffverbrückte Dialuminat-Spezies der Zusammensetzung $\text{Li}_2[(\text{OR})_5\text{Al}_2]$. Der verbrückende Sauerstoff würde dabei auf das einzelne Aluminium-Zentrum einen weniger stark entschirmenden Einfluß haben, was die Hochfeldverschiebung gegenüber den monomeren hexakoordinierten Aluminat erklären

könnte.

Signale bei einer ähnlichen ^{27}Al -NMR-Verschiebung wurden auch bei der Umsetzung nach Noyori mit Methanol und Ethanol beobachtet ($\delta^{27}\text{Al} = 5$). Wie auch in diesem Fall ist auf Basis einer ^{27}Al -NMR-Verschiebung allein keine Zuordnung möglich. Da weitere analytische Methoden, insbesondere eine Röntgenstrukturanalyse für diese Aluminat-Spezies, bisher nicht zugänglich waren, bleibt eine Zuordnung von Verbindungen in dem Bereich des ^{27}Al -NMR-Spektrums von $\delta^{27}\text{Al} < 20$ ungeklärt.

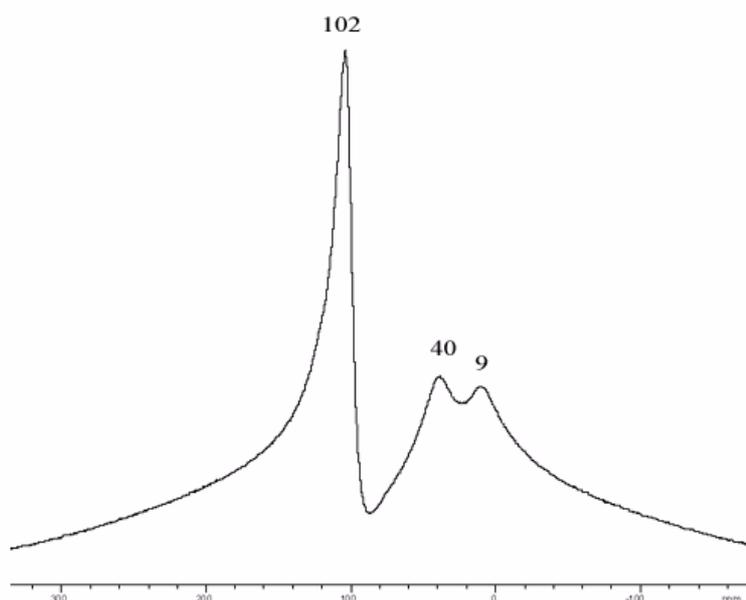
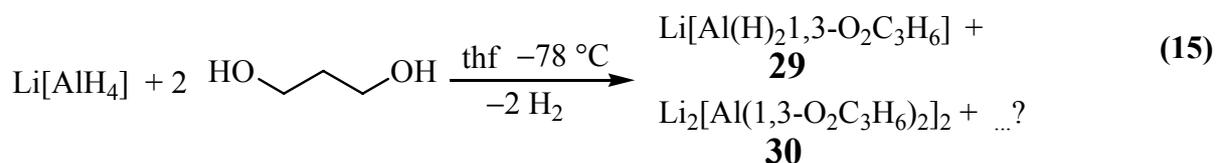


Abb. 14: ^{27}Al -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung nach Gl. (14).

Setzt man dagegen zwei Äquivalente an 1,3-Propandiol mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ um, so erhält man in erster Linie das tetrakoordinierte Aluminat **30**. Daneben finden sich auch Signale für das disubstituierte Aluminat **29**, sowie im Bereich von hexakoordinierten Aluminium. Wie bereits in früheren Reaktionen beobachtet, bilden sich auch bei dieser Reaktion, sowohl das Mono- wie auch das Dialuminat.



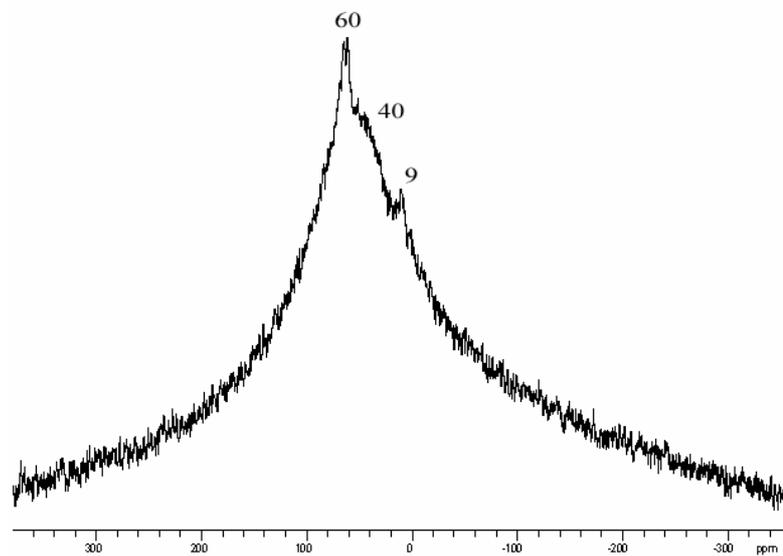


Abb. 15: ^{27}Al -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung nach Umsetzung mit zwei Äquivalenten 1,3-Propandiol (Gl. (15)).

B.1.5. Diskussion der Kristallstrukturen

Nach den in den Gleichungen (2)–(15) beschriebenen Umsetzungen, wurden die im folgenden diskutierten Verbindungen als Einkristalle aus etherischen Lösungen isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

B.1.5.1. Tri(lithium)tri(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat-6 Tetrahydrofuran, 7·6 thf^[41]

Abb. 16 zeigt die hexakoordinierte Verbindung 7, welche in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ kristallisiert. Die Anordnung der $\text{Li}\cdots\text{thf}$ Einheiten zwischen den O-Atomen benachbarter Binaphthyl-Reste führt zu der sternförmigen Anordnung des Li_3AlO_6 -Gerüsts, wie es in der Abb.

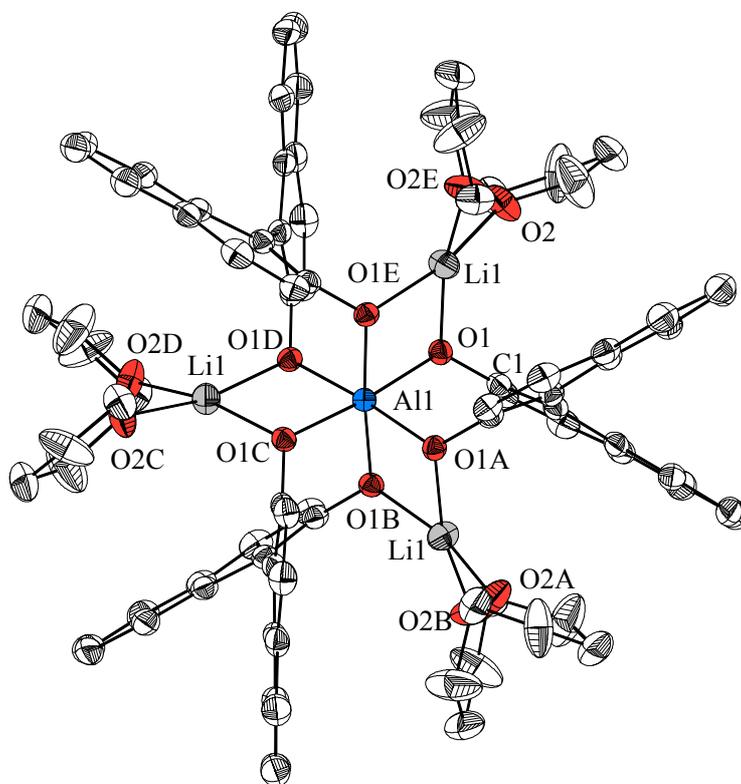


Abb. 16: Kristallstruktur der Verbindung 7·6 thf in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–O1 1.897(2), Li1–O1 1.937(6), Li1–O2 2.037(5); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): O1–Al1–O1A 89.2(1), O1–Al1–O1B 94.68(1), O1–Al1–O1C 174.9(1), O1–Al1–O1E 81.6(1), Li1–O1–Al1 99.4(2), O1–Li1–O1E 79.6(3), O2A–Li1–O2B 87.2(3), O1–Li1–O2 98.68(8), C1–O1–Al1 124.0(2).

16 zu erkennen ist. Während die Al–O-Abstände mit 1.897(2) Å alle gleich groß sind, finden sich zwei unterschiedliche Li–O-Abstände von 2.037(5) und 1.937(6) Å. Das Al-Zentrum ist in dieser Anordnung hexakoordiniert; drei der O–Al–O-Bindungswinkel liegen nahe bei 90° (zwischen 81.6(1)° und 94.7(1)°), während die drei weiteren O–Al–O-Winkel einheitlich 174.9(1)° betragen. Die O–Al–O-Winkel zwischen dem Aluminium und den Sauerstoffatomen der Binaphthyl-Einheiten betragen 124.0(2)°, die Geometrie um das vierfach koordinierte Li-Zentrum weicht deutlich von einer tetraedischen Anordnung ab, was aus der Legende zu Abb. 16 hervorgeht. Der LiO₂Al-Vierring liegt, im Gegensatz zu dem, die Binaphthoxo-Gruppen einschließenden, siebengliedrigen AlO₂C₄-Ring, in einer Ebene.

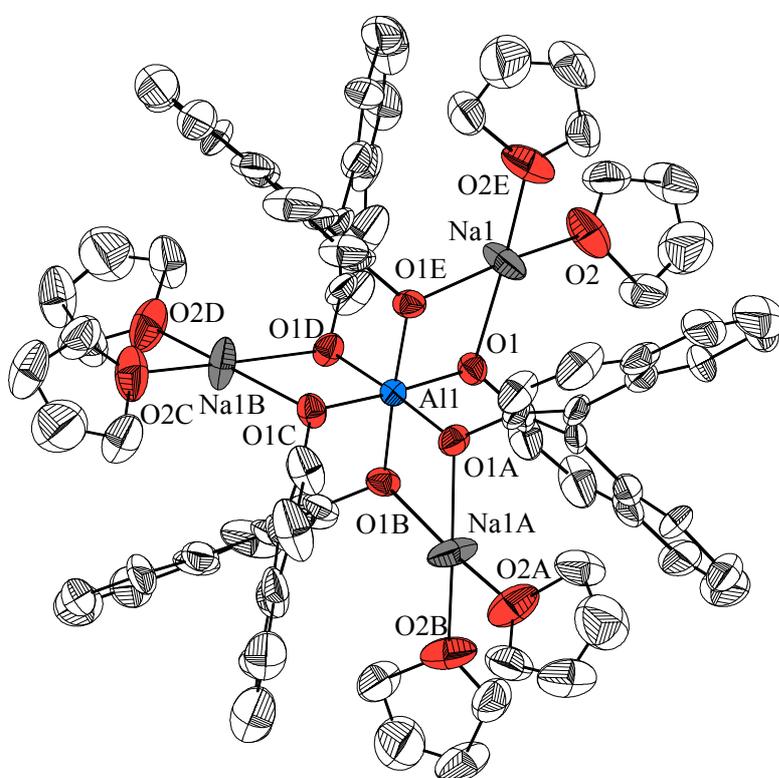


Abb. 17: Kristallstruktur der Verbindung **12-6 thf** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–O1 1.894(4), Na1–O1 2.259(5), Na1–O2 2.305(7); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): O1–Al1–O1A 90.3(3), O1–Al1–O1B 92.3(2), O1–Al1–O1C 176.5(3), O1–Al1–O1E 85.2(2), Na1–O1–Al1 102.8(1), O1–Na1–O1E 69.2(2), O2A–Na1–O2B 95.0(4), O1–Na1–O2 98.4(2), C1–O1–Al1 123.5(4).

B.1.5.2. Tri(natrium)tri(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat·6 Tetrahydrofuran, 12· 6 thf

Die Abb. 17 zeigt die zu **7** kristallchemisch isotype Na-Struktur **12· 6 thf**. Die Al–O-Abstände sind mit 1.894(4) Å im Rahmen der Standardabweichung bei beiden Verbindungen gleich. Die Na–O-Abstände betragen 2.259(5) Å zu den O-Atomen des Binaphthols und 2.305(7) Å zu O_{thf}. Auch die Winkel O–Al–O sind mit denen der Li-Verbindung **7· 6 thf** vergleichbar und liegen zwischen 85.2(2)–93.3(2)°, sowie für drei Winkel bei 176.5(3)°.

B.1.5.3. Di(lithium)tetra(*R,S*-(±)-binaphthoxo)dialuminat·4 Tetrahydrofuran, 6·4 thf

Eine zweikernige Aluminiumverbindung mit einem fünfach koordinierten Al-Zentrum zeigt die Abb. 18. Hier überbrücken zwei Binaphthoxo-Liganden zwei Al-Atome, was zu einem zentralen Al₂O₂-Ring führt. Die Geometrie um das Al-Zentrum kann man näherungsweise als trigonal-bipyramidal beschreiben. Die O–Al1–O-Winkel lassen sich in 6 Winkel zwischen 84.9(1)–97.2(1)°, drei im Bereich von 114.9(1)–122.0(1)°, sowie einen Winkel für O2–Al1–O4 von 171.2(1)° einteilen. Ähnliche Winkel finden sich um das Al2-Zentrum. Die axialen Al–O-Abstände (Al1–O2 und Al1–O4) betragen 1.826(3) bzw. 1.966(3) Å. Wie zu erwarten sind die axialen Abstände deutlich länger als die entsprechenden äquatorialen Al–O-Abstände (1.759(3)–1.815(3) Å). Ein Vergleich der Li–O-Abstände zeigt, daß der durchschnittliche Abstand zu den O-Atomen der Binaphthyl-Gruppen mit 1.939 Å geringfügig größer ist als der entsprechende Li–O_{thf}-Abstand (Ø 1.927 Å). Der O–Li–O-Bindungswinkel zwischen den einzelnen Binaphthoxo-Einheiten ist mit 79.1(7)° relativ spitz, während die entsprechenden O–Li–O-Winkel zwischen den thf-Molekülen nahe beim Tetraederwinkel liegt (107.1(3)°). Insgesamt zeigt die Verbindung, welche in der Raumgruppe P $\bar{1}$ kristallisiert, eine geringe Symmetrie.

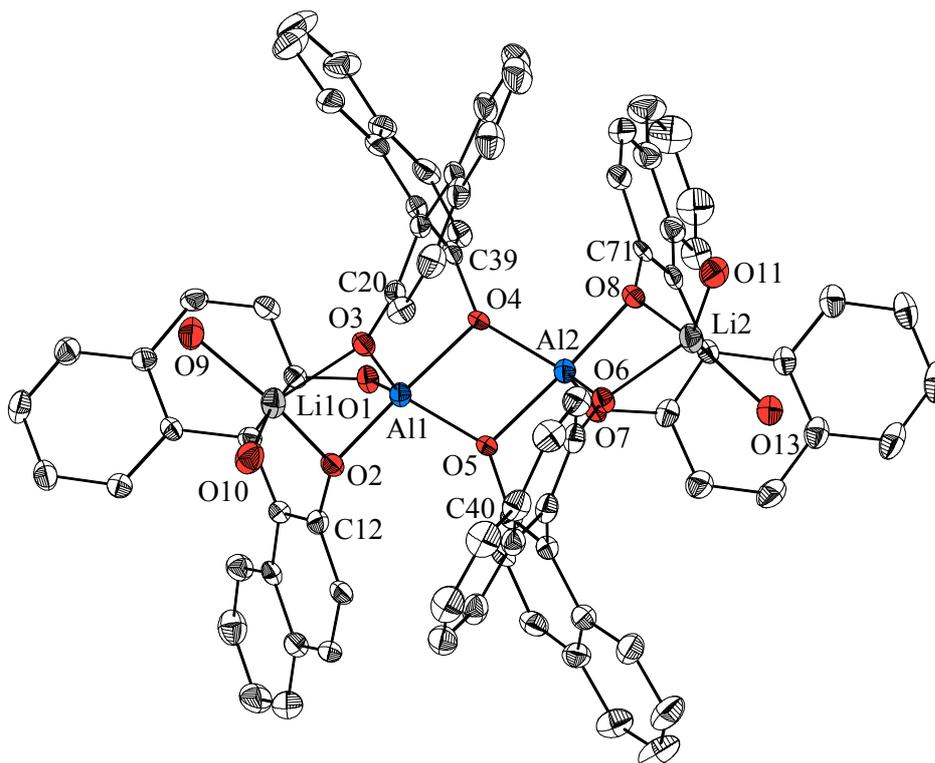


Abb. 18: Kristallstruktur der Verbindung **6·4thf** in ORTEP Darstellung; thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–O1 1.759(3), Al1–O2 1.826(3), Al1–O3 1.795(3), Al1–O4 1.966(3), Al1–O5 1.815(3), Al2–O4 1.805(3), Al2–O6 1.794(3), Al2–O7 1.750(3), Al2–O8 1.836(3), Al1···Al2 2.796(7), Li1–O2 1.934(8), Li1–O3 1.958(9), Li1–O9 1.956(8), Li1–O10 1.914(9), Li2–O6 1.941(8), Li2–O8 1.924(7), Li2–O11 1.913(8), Li2–O13 1.928(8), O2–C12 1.356(5), O3–C20 1.353(5), O4–C39 1.379(5), O5–C40 1.380(5), O8–C71 1.369(5); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): O1–Al1–O2 97.2(1), O1–Al1–O3 121.3(1), O1–Al1–O4 91.6(1), O1–Al1–O5 114.9(1), O2–Al1–O3 84.9(1), O2–Al1–O4 171.2(1), O2–Al1–O5 101.8(1), O3–Al1–O4 89.9(1), O3–Al1–O5 122.0(1), O4–Al1–O5 73.9(1), O4–Al2–O5 75.4(1), O4–Al2–O6 123.2(1), O4–Al2–O7 114.2(1), O4–Al2–O8 101.7(1), O5–Al2–O6 89.5(1), O5–Al2–O7 91.8(1), O5–Al2–O8 171.4(1), O6–Al2–O7 120.9(1), O6–Al2–O8 85.3(1), O7–Al2–O8 96.7(1), O2–Li1–O3 77.8(3), O2–Li1–O9 135.4(4), O2–Li1–O10 106.3(4), O3–Li1–O9 105.1(4), O3–Li1–O10 124.4(4), O9–Li1–O10 105.8(4), O6–Li2–O8 79.1(3), O6–Li2–O11 120.9(4), O6–Li2–O13 101.8(4), O8–Li2–O11 115.6(4), O8–Li2–O13 129.4(4), O11–Li2–O13 107.1(3).

B.1.5.4. Lithiumdi(*tert.*-butoxo)di(*R*(+)-binaphthoxo)aluminat, 4

Die Verbindung 4 kann als Li-thf-Addukt 4·2 thf und nach Zugabe von pmdta auch in Form eines fünfach koordinierten Li-Zentrum 4·pmdta kristallin erhalten werden (siehe Gl.(4)).

Die Röntgenstruktur von 4·2 thf zeigt Abb. 19. Neben einem vierfach koordinierten Al-Zentrum liegt ein ebenfalls vierfach koordiniertes Li-Zentrum vor. Hierbei koordiniert das Li-Zentrum zu zwei Sauerstoffatomen des thf-Liganden mit Li–O-Abständen von 1.932(9) und 1.90(1) Å,

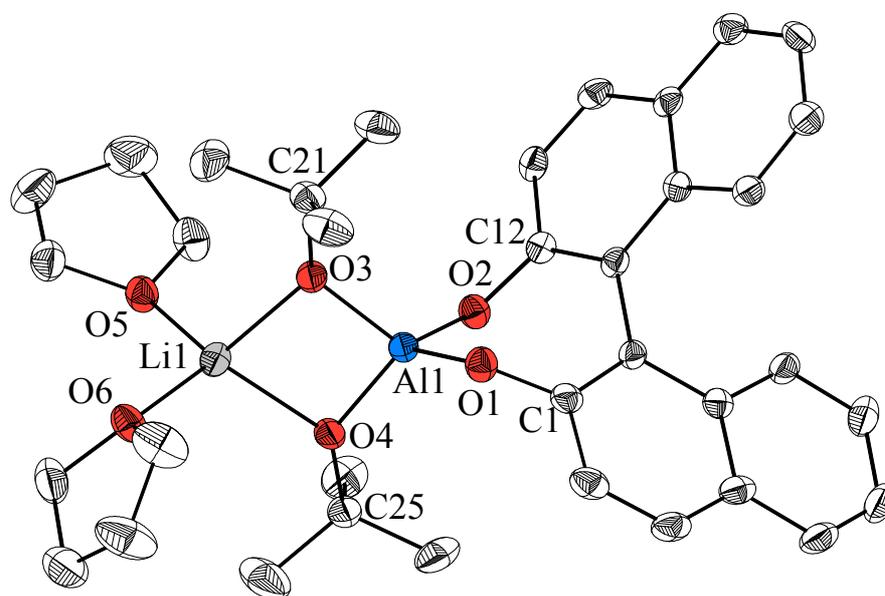


Abb. 19: Kristallstruktur der Verbindung 4·2 thf in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–O1 1.749(4), Al1–O2 1.753(4), Al1–O3 1.739(4), Al1–O4 1.730(4), O1–C1 1.331(6), O2–C12 1.345(6), O3–C21 1.432(6), O4–C25 1.429(7), Li1–O3 1.96(1), Li1–O4 1.99(1), Li1–O5 1.932(9), Li1–O6 1.90(1); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): O1–Al1–O2 104.4(2), O3–Al1–O4 93.3(2), O1–Al1–O3 110.2(2), O1–Al1–O4 121.8(2), O2–Al1–O3 119.1(2), O2–Al1–O4 108.9(2), Al1–O3–Li1 93.9(3), Al1–O4–Li1 93.0(3), O3–Li1–O4 79.4(4), O5–Li1–O6 106.3(5), O3–Li1–O5 109.2(4), O3–Li1–O6 123.3(5), O4–Li1–O5 126.1(5), O4–Li1–O6 196.3(6). Al1–O3–C21 132.4(3), Al1–O4–C25 132.2(3), Li1–O3–C21 132.5(4), Li1–O4–C25 131.0(4).

sowie zu zwei verbrückenden O-Atomen der *tert.*-Butoxo-Gruppen mit Li–O-Abständen von 1.96(1) und 1.99(1) Å. Der durchschnittliche Al–O-Abstand zu den *tert.*-Butoxo-Gruppen beträgt 1.735(4) Å, während die Al–O-Abstände zu den Binaphthoxo-Sauerstoff-Atomen mit 1.743(9) und 1.753(4) Å geringfügig länger sind. Der entsprechende Bindungswinkel Al–O–C für die am Binaphthyl-Rest liegenden O-Atome liegen nahe bei 120°, wohingegen die Winkel zu den *tert.*-Butoxo-Gruppen bei 131.0(4) bzw. 132.2(3)° liegen. Letzere erklären sich bei Betrachtung des Winkels zwischen O3–Al1–O4 mit 93.3(2)°, verbunden mit dem relativ spitzen Winkel zwischen O3–Li1–O4 mit nur 79.4(4)°. Die Bindungswinkel O_{thf}–Li–O_{Bu} variieren zwischen 109.2(4) und 126.1(4)°.

Die Verbindung 4·pmdta, mit einem fünffach koordinierten Li-Zentrum, kristallisiert ebenfalls

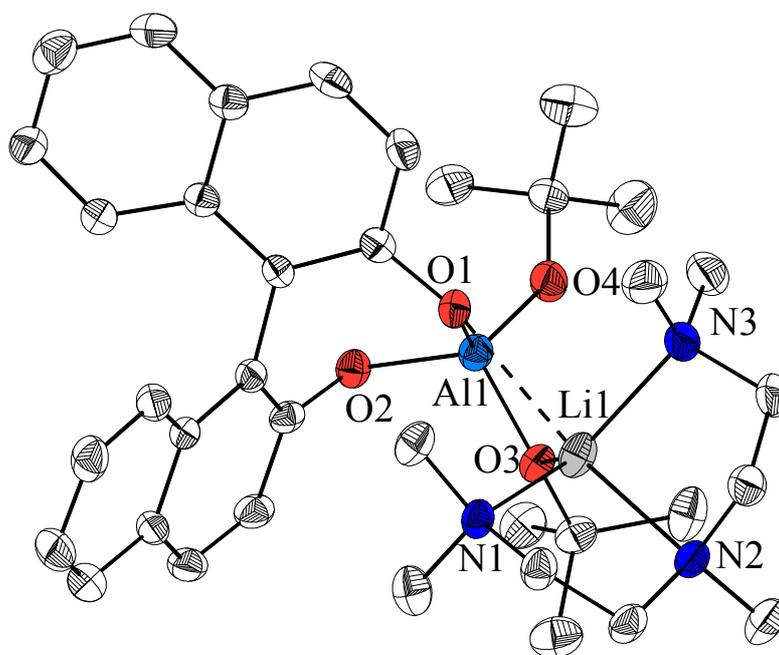


Abb. 20: Kristallstruktur der Verbindung 4·pmdta in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–O4 1.700(3), Al1–O3 1.754(3), Li1–O1 2.651(7), Li1–O3 1.983(7), Li1–N1 2.137(8), Li1–N2 2.310(7), Li1–N3 2.162(8); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): O1–Al1–O2 102.8(1), O1–Al1–O4 117.1(2), O1–Al1–O3 98.7(1), O2–Al1–O3 113.9(1), O3–Al1–O4 113.0(1), N2–Li1–O1 82.6(3), N1–Li1–N3 120.1(3), N2–Li1–N3 83.1(3), N2–Li1–O1 166.3(3).

in der Raumgruppe $P2_1$. Dies ist bei Verwendung von pmdta als tridentatem Chelatliganden gegenüber Lithium auch zu erwarten.^{[26b][43]} Interessanterweise beobachtet man dabei eine von 4·thf abweichende Koordination der O-Atome zum Lithium. Dies kann eventuell auf den größeren sterischen Anspruch des pmdta-Liganden zurückgeführt werden.

So koordiniert das Li-Zentrum nicht länger zu beiden O-Atomen der *tert.*-Butoxo-Gruppen, sondern statt dessen nur noch zu einer verbrückenden *tert.*-Butoxo-Gruppe, und stehen in schwacher Wechselwirkung mit einem Sauerstoff-Atom des Binaphthoxo-Liganden (Abb. 20). Der LiO_2Al -Vierring ist mit einer Summe der Bindungswinkel von 370.2° nicht planar. Die Geometrie am Li-Zentrum ist weder trigonal-bipyramidal noch quadratisch-pyramidal, der Bindungswinkel für die axialen Koordinationen N2 und O1 liegt bei $166.3(3)^\circ$ (N2–Li1–O1). In Einklang mit bisherigen Strukturen, die eine Li-pmdta-Einheit aufweisen, ist die Li–NMe-Bindung länger ($2.310(7)$ Å), als die entsprechende Li–NMe₂-Bindung ($2.137(8)$ und $2.162(8)$ Å). Es zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Unterschied zwischen den Li–O-Abständen zur verbrückenden Binaphthoxo-Einheit mit $2.651(7)$ Å und der entsprechenden *tert.*-Butoxo-Einheit mit $1.983(7)$ Å, was auf eine schwache Koordination des verbrückenden Binaphthol-Liganden hindeutet. Die Bindungswinkel O–Al–O variieren von $98.7(1)$ bis $117.1(2)^\circ$, wobei die Abweichungen vom Tetraederwinkel der Bildung eines siebengliedrigen AlOC_4O -Rings, zwischen dem Al-Zentrum und Binaphthoxo-Liganden, Rechnung tragen.

B.1.5.5. Lithiumdi(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat·3 Tetrahydrofuran, 5·3 thf

Ein ebenfalls vierfach koordiniertes Al-Zentrum zeigt die Verbindung 5·3 thf, welche in der zentrischen Raumgruppe $P1$ auskristallisiert. Das Al-Zentrum ist von zwei Binaphthoxo-Liganden abgeschirmt, das Li-Ion koordinieren 3 thf Molekülen und eine verbrückende Oxogruppe des Binaphthols. Die Al–O-Abstände liegen nahe beieinander und sind zu den Oxogruppen der verbrückenden Binaphthyl-Einheiten mit durchschnittlich $1.761(6)$ Å, geringfügig länger als zu den nicht verbrückenden ($\varnothing 1.742(6)$ Å). Die Li–O-Abstände zum Sauerstoff der thf-Moleküle bewegen sich zwischen $1.92(2)$ und $1.95(2)$ Å, der Li1–O2-Abstand zum Binaphthoxo-Liganden beträgt $1.97(2)$ Å und ist damit, wie zu erwarten, geringfügig länger. Während die O–Li–O-Bindungswinkel zwischen $105.3(8)$ und $110.8(9)^\circ$ nahe am Tetraederwinkel liegen, finden sich O–Al–O-Winkel innerhalb einer Binaphthoxo-Einheit bei geringfügig spitzerem Winkel von 103.4 bis $106.5(3)^\circ$. Entsprechend ergeben sich schwach stumpfe O–Al–O-Winkel zwischen den Oxogruppen von zwei Binaphthyl-Liganden von $117.4(3)$ (O4–Al1–O1) bzw.

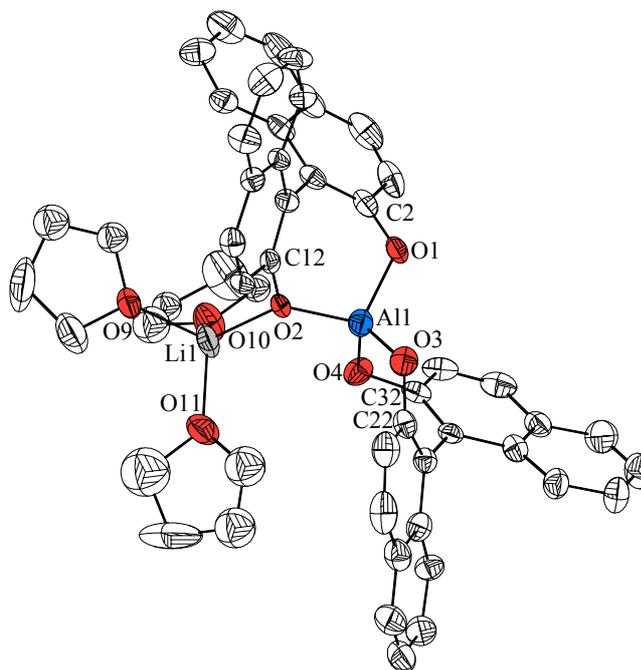


Abb. 21: Kristallstruktur der Verbindung **5·3 thf** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–O1 1.757(7), Al1–O2 1.764(5), Al1–O3 1.735(6), Al1–O4 1.749(6), Li1–O2 1.98(2), Li1–O9 1.952(2), Li1–O10 1.93(2), Li1–O11 1.92(2); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): O1–Al1–O3 105.7(3), O1–Al1–O2 104.9(3), O1–Al1–O4 117.4(3), O2–Al1–O3 119.5(3), O2–Al1–O4 103.4(3), O3–Al1–O4 106.5(3), Al1–O1–Li1 127.6(6), O2–Li1–O9 110.8(9), O2–Li1–O10 110.8(9), O2–Li1–O11 110.6(8), O9–Li1–O10 105.3(8), O9–Li1–O11 108.7(9), O10–Li1–O11 110.4(10).

119.5(3)° (O3–Al1–O2). Der Al1–O2–Li1-Winkel ist, im Gegensatz zu den für das zweifach verbrückte Aluminat **4·2 thf** beschriebenen, mit 127.6(6)° verhältnismäßig stumpf.

B.1.5.6. Di(lithium)di(*R*(+)-binaphthoxo)hydridoaluminat·4 Tetrahydrofuran, 3·4 thf,

und Di(lithium)di(*R,S*-(\pm)-binaphthoxo)hydridoaluminat ·4 Tetrahydrofuran, **3'·
4 thf**

Den Anforderungen an eine enantioselektiv hydrierende Spezies kommt das in Abb. 22 dargestellte hydridische Aluminat **3**·4 thf am nächsten. Man erhält beim Einsatz von enantiomerenreinen *R*-(+)-Binaphthol Kristalle die in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisieren. Wird bei der Umsetzung dagegen von *R,S*-(\pm)-Binaphthol ausgegangen, bilden sich Einkristalle in der Raumgruppe $P\bar{1}$ für die Verbindung **3'**·4 thf.

Die Verbindung **3**, bestehend aus zwei Li-Atomen und zwei Binaphthoxo-Einheiten, läßt sich am ehesten mit einer leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Umgebung um eine zentrale AlH-Einheit beschreiben. Das H-Atom wurde nach der anisotropen Verfeinerung gefunden, der Al–H-Abstand verfeinert zu 1.66(7) Å. Die Länge der axialen Al1–O1 und Al1–O3-Bindungen betragen 1.903(3) und 1.917(3) Å, während die äquatorialen Al–O-Bindungen mit 1.834(3) Å alle gleich lang und etwas kürzer als die entsprechenden axialen Abstände sind. Der axiale Bindungswinkel O1–Al1–O3 beträgt 174.0(1)°, der equatoriale Winkel O2–Al1–O4 117.3(1)°, entsprechend einer leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Geometrie. Die Bindungswinkel $O_{\text{axial}}\text{–Al–}O_{\text{äquatorial}}$ bewegen sich zwischen 83.8(1) und 92.8(1)°. Die Li-Zentren sind tetrakordiniert, wobei die Li–O-Abstände in einem engen Bereich zwischen 1.873(8) und 1.991(7) Å variieren, ohne daß es signifikante Unterschiede zwischen einer thf- oder einer Binaphthoxo-Koordination gibt. Die O–Li–O-Bindungswinkel zwischen den thf Sauerstoffatomen liegen nahe beim Tetraeder (111.4(4), 112.4(4)°), wohingegen die O–Li–O-Winkel für die Binaphthoxo-Einheit mit 80.9(3) und 81.0(3)° relativ spitz sind.

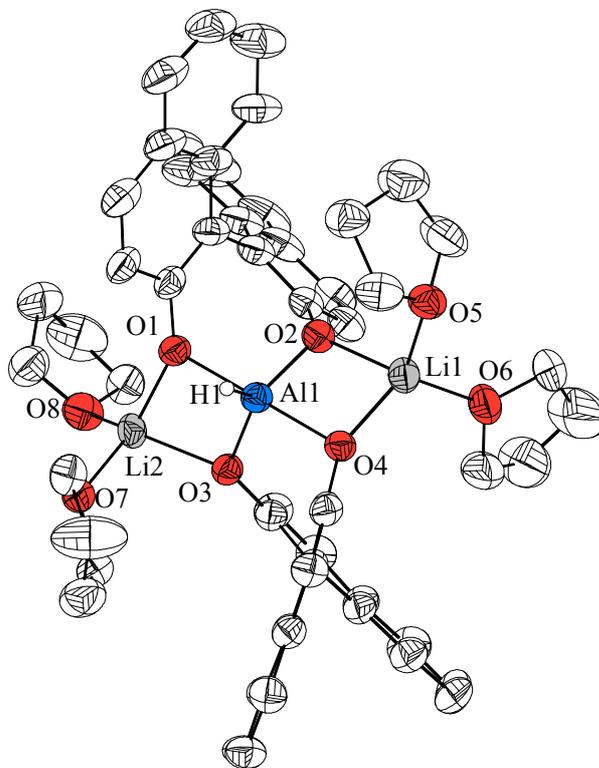


Abb. 22: Kristallstruktur der Verbindung **3**· 4 thf in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–H1 1.66(7), Al1–O1 1.906 (3), Al1–O2 1.815(3), Al1–O3 1.824(3), Al1–O4 1.899(3), Li1–O2 1.980(9), Li1–O4 1.853(8), Li1–O5 1.975(9), Li1–O6 1.910(9), Li2–O1 1.843(8), Li2–O3 1.953(8), Li2–O7 1.995(9), Li2–O8 1.9184(8), Li1⋯Al1 2.801(8), Li2⋯Al1 2.769(7); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): H1–Al1–O1 96.9(6), H1–Al1–O2 120.0(7), H1–Al1–O3 87.2(7), H1–Al1–O4 124.6(2), O1–Al1–O2 93.6(1), O1–Al1–O3 84.0(1), O1–Al1–O4 175.5(1), O2–Al1–O3 115.1(2), O2–Al1–O4 84.6(2), O3–Al1–O4 93.0(1), O2–Li1–O4 81.4(3), O2–Li1–O5 102.4(4), O2–Li1–O6 121.2(5), O4–Li1–O5 120.0(4), O4–Li1–O6 115.4(4), O5–Li1–O6 112.6(4), O1–Li2–O3 82.2(3), O1–Li2–O7 121.1(4), O1–Li2–O8 110.7(4), O3–Li2–O7 98.6(4), O3–Li2–O8 129.0(5), O7–Li2–O8 113.0(4).

B.1.5.7. Di(lithium)di(-1,2-dioxophenyl)(hydrido)aluminat · 3 Tetrahydrofuran, 19 · 3 thf

Bei der Umsetzung mit 1,2-Dihydroxyphenyl kristallisiert das pentakoordinierte Aluminat **19·3 thf** in der chiralen Raumgruppe $P2_1$ mit $Z = 2$ in Form von farblosen Prismen. Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes, sind die aus der anschließend durchgeführten Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten mit einer Unsicherheit behaftet, was sich in einem hohen wR_2 -Wert niederschlägt. Ursache sind auf der einen Seite die geringe Intensität der Reflexe bei höheren 2θ -Werten verbunden mit der Größe der Elementarzelle, auf der anderen Seite das Vorliegen von zusätzlichen, in das Kristallgitter eingelagerte und fehlgeordneten acht weiteren thf Molekülen. Trotz wiederholter Messung mit verschiedenen Kristallen, konnte bis jetzt kein besserer Datensatz erhalten werden. Auch ergaben eine Analyse des Datensatzes mit Programmen wie platon und twindx keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer nicht chiralen Raumgruppe oder eine abweichende Zellaufstellung.

Trotz der Unsicherheit der Strukturlösung erkennt man, daß im Kristall der Verbindung **19·3 thf** Ketten aus pentakoordinierten Di(-1,2-dioxo)phenyl(hydrido)aluminat-Einheiten vorliegt, die über Li_2O_2 -Vierringe miteinander verknüpft sind. Die asymmetrische Einheit besteht dabei aus vier Al-Atome, die sich dann periodisch entlang einer 2_1 -Achse wiederholen. Das hydridische H-Atom am Al-Zentrum zeigt, bei Blickrichtung entlang der a-Achse, abwechselnd in die Paperebene hinein oder aus dieser heraus. Zwischen den Ketten finden sich die in das Kristallgitter eingelagerten thf Moleküle (siehe Abb. 24).

Abb. 23 zeigt dagegen einen Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit um ein Al_3 -Zentrum. Auffallend ist die Koordination des Lithiums, die sowohl tetra-, durch 3 phenolische und eine thf-Sauerstoff-Koordination, wie auch pentakoordiniert, mit zwei thf-Koordinationen auftritt. Die Lagen der Al-H-Wasserstoffatome sind gefunden, mußten jedoch in ihrer Position im weiteren Verlauf der Verfeinerung festgehalten werden. Die Umgebung um das Al-Zentrum ist trigonal-bipyramidal, wobei die axialen Al-O-Bindungen mit Bindungslänge von 1.926(5) (O13) und 1.900(5) Å (O14) geringfügig länger sind, als die entsprechenden äquatorialen Al-O-Bindungen (1.833(7) und 1.829(6) Å). Die Li-O-Abstände variieren zwischen 1.85(1) für Li-O16 und 2.11(1) Å (Li-O13). Die fünfte Koordination Li-O14 ist mit 2.71(4) Å deutlich länger als der durchschnittlichen Li-O-Abstand. Der O-Al-O-Winkel für die äquatorialen Sauerstoffatome beträgt $120.6(3)^\circ$, der für die axialen Atome O13 und O14 $166.6(3)^\circ$. Dieser

weicht deutlich von der idealen Geometrie einer trigonalen Bipyramide ab. Der O–Al3–O-Winkel innerhalb eines Phenyl-Liganden beträgt 86° , zwischen den 1,2-Dioxophenyl-Liganden $84.4(2)^\circ$ (O13–Al3–O15) bzw. $90.6(2)^\circ$ (O12–Al3–O14). Die O–Li4–O-Winkel variieren stark und liegen zwischen $78.4(6)$ und $125.8(8)^\circ$. Die Umgebung um das Li6-Ion ist am ehesten als trigonale-bipyramidal zu beschreiben. Die O–Li6–O-Winkel für die äquatorialen O-Atome be-

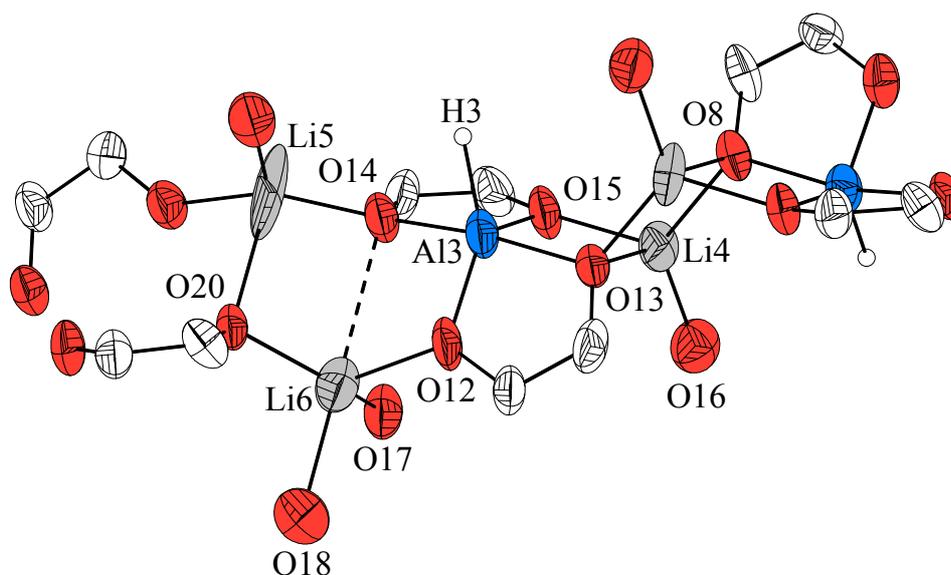


Abb. 23: Kristallstruktur der Verbindung **19**·4thf in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. thf C-Atome wurden weggelassen. Für den 1,2-Dioxobiphenyl-Liganden sind nur die verbrückende C-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al3–H3 1.52(3), Al3–O12 1.829(6), Al3–O13 1.926(5), Al3–O14 1.900(5), Al3–O15 1.833(7), Al3···Li4 2.93(1), Al3···Li6 3.26(2), Li4–O8 1.95(1), Li4–O13 2.11(1), Li4–O15 1.88(1), Li4–O16 1.85(1), Li6–O12 2.03(2), Li6–O14 2.71(4), Li6–O17 1.96(1), Li6–O18 2.14(2), Li6–O20 1.95(1); – Ausgewählte Bindungswinkel (in $^\circ$): O12–Al3–O13 86.1(2), O12–Al3–O14 90.6(2), O12–Al3–O15 120.6(3), O13–Al3–O14 166.6(3), O13–Al3–O15 84.4(2), O14–Al3–O15 86.0(3), O8–Li4–O16 125.9 (8), O12–Li6–O17 100.7(7), O12–Li6–O20 113.5(7), O13–Li4–O15 78.4(6), O14–Li6–O12 66.0(1), O14–Li6–O18 179.1(2), O17–Li6–O20 133.7(8), O18–Li6–O17 95.5(7), Al3–O14–Li5 123.1(7); – Torsionswinkel (in $^\circ$): Al3–O13–Li4–O8 2.4(1), Al3–O14–Li6–O12 2.46(1), Li3–O13–Li4–O8 0.76(1).

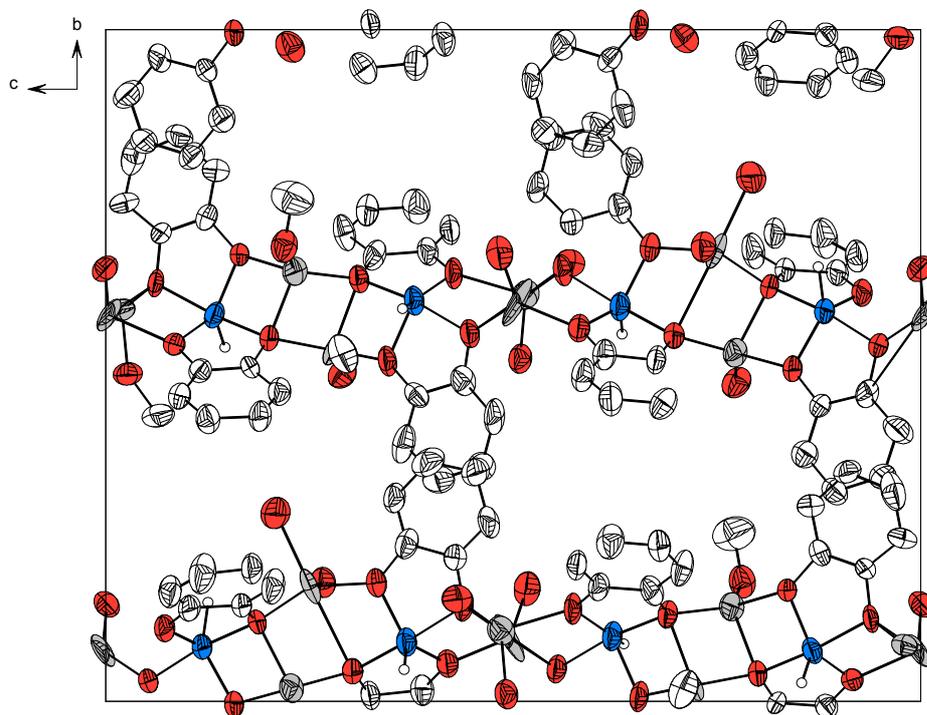


Abb. 24: ORTEP Darstellung der Elementarzelle von **19·3 thf**. Projektion entlang der *a*-Achse; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. *thf*-C-Atome wurden weggelassen.

wegen sich zwischen $100.7(7)^\circ$ für O12–Li6–O17 und $133.6(8)^\circ$ (O20–Li6–O17). Der axiale O14–Li6–O18-Winkel ist mit $179.1(2)^\circ$ fast linear. Die AlO₂Li-Vierringe sind mit Torsionswinkel von 2.4° nahezu planar. Gleiches beobachtet man für die Li₂O₂-Vierringe mit einem Torsionswinkel Li3–O13–Li4–O8 von $0.76(1)^\circ$. Insgesamt zeigt die Struktur eine hohe Variation der O–Li–O-Winkel, die vermutlich durch den kettenförmigen Aufbau und einer geringen Flexibilität der phenolischen Sauerstoffkoordination, um das Li-Zentrum erzwungen wird

B.1.5.8. Di(lithium)tetra(-2,2'-dioxobiphenyl)dialuminat·4 Tetrahydrofuran, **21·4 thf**

Analog zu Verbindung **6·4 thf** kann eine weitere zweikernige Al-Spezies kristallin erhalten werden (vgl. B.1.5.3). Die Verbindung kristallisiert in farblosen Prismen bei -40°C in der Raumgruppe $P2_1/n$. Man findet ein pentakoordiniertes Al-Zentrum, worin jeweils zwei Oxogruppen

der Biphenyl-Liganden die Al-Zentren überbrücken. Der Al_2O_2 -Ring ist mit einem Torsionswinkel von $1.1(2)^\circ$ nahezu planar. Die Geometrie um das Al-Zentrum ist am besten als trigonalbipyramidal zu beschreiben. 6 O–Al–O-Winkel liegen im Bereich von $75.3(1)$ bis $101.3(2)^\circ$, drei Winkel bei $114.3(2)$, $119.1(2)$ und $125.1(2)^\circ$, der axialen O1–Al1–O4-Winkel beträgt $171.5(2)^\circ$.

Ähnliche Verhältnisse resultieren auch für die Koordination am Al2-Zentrum. Die axialen Al–O-Abstände sind mit $1.819(3)$ (Al1–O1) und $1.955(3)$ Å (Al1–O4) deutlich länger als die entsprechenden äquatorialen Al–O-Abstände, die zwischen $1.75(4)$ und $1.808(3)$ Å liegen. Die Li–O_{thf}-Abstände sind mit durchschnittlich $1.92(1)$ Å, im Rahmen der Standardabweichung identisch mit den Li–O_{biphenyl}-Abständen ($\bar{\text{O}}$ $1.93(5)$ Å).

Der O–Li–O-Winkel zwischen den Oxogruppen des Biphenyl-Liganden ist mit $78.5(4)^\circ$ verhältnismäßig spitz, während der O–Li–O-Winkel zwischen Sauerstoffatomen der thf-Moleküle mit $108.4(4)^\circ$ sehr nahe beim Tetraederwinkel liegt. Der größte O–Li–O-Winkel beträgt $127.9(5)^\circ$ zwischen einem O_{thf} und der zum Biphenyl gehörenden Oxo-Gruppe. Insgesamt weist diese Struktur große Ähnlichkeit zu der bereits beschriebenen Aluminat-Spezies **6·4** thf auf. Die gefundenen geringen Abweichungen sind nicht signifikant und lassen sich auf Packungseffekte, hervorgerufen durch den sterisch weniger anspruchsvollen Biphenyl-Liganden, zurückführen.

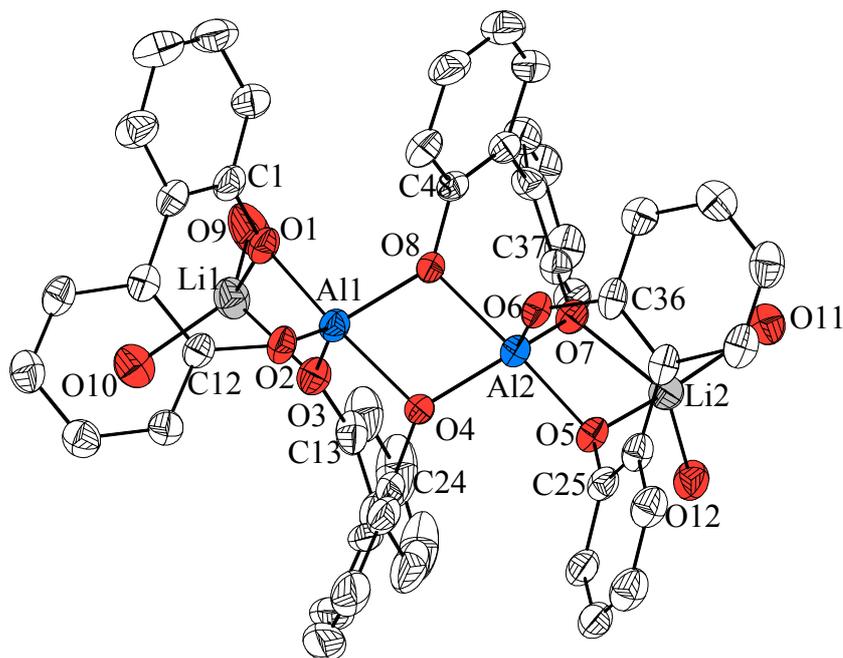


Abb. 25: Kristallstruktur der Verbindung **21-4thf** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–O1 1.819(3), Al1–O2 1.745(4), Al1–O3 1.785(4), Al1–O4 1.955(3), Al1–O8 1.808(3), Al1–O4 1.955(3), Al2–O4 1.802(3), Al2–O5 1.827(3), Al2–O6 1.756(4), Al2–O7 1.782(3), Al2–O8 1.942(3), Al1–Al2 2.968(2), Li1–O1 1.92(1), Li1–O3 1.95(1), Li1–O9 1.91(1), Li1–O10 1.93(1), Li2–O5 1.935(9), Li2–O7 1.946(9), Li2–O11 1.951(9), Li2–O12 1.919(9), O2–C12 1.344(6), O3–C13 1.348(6), O4–C24 1.378(6), O5–C25 1.362(6), O6–C36 1.341(5), O8–C48 1.378(5); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): O1–Al1–O2 96.3(2), O1–Al1–O3 85.5(2), O1–Al1–O4 171.5(2), O1–Al1–O8 101.3(2), O2–Al1–O3 125.1(2), O2–Al1–O4 92.2(2), O2–Al1–O8 114.3(2), O3–Al1–O4 89.2(2), O3–Al1–O8 119.1(2), O4–Al1–O8 75.3(1), O4–Al2–O5 101.1(2), O4–Al2–O7 121.6(2), O4–Al2–O6 116.1(2), O4–Al2–O8 75.8(2), O5–Al2–O7 86.2(2), O5–Al2–O6 95.6(2), O5–Al2–O8 172.2(2), O6–Al2–O7 120.8(2), O6–Al2–O8 92.2(2), O7–Al2–O8 89.4(2), O9–Li1–O1 113.3(5), O1–Li1–O3 78.5(4), O9–Li1–O10 108.4(4), O1–Li1–O10 127.3(5), O7–Li2–O5 78.9(3), O7–Li2–O12 124.9(5), O7–Li2–O11 106.0(4), O5–Li2–O12 109.0(4), O5–Li2–O11 138.0(5), O12–Li2–O11 101.9(4), O12–Li2–O7 124.9(5).

B.1.6. Diskussion der Ergebnisse

B.1.6.1. Umsetzungen von Li[AlH₄] mit Dihydroxyorganyle

Die in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen zur Reaktivität von Li[AlH₄] mit Dihydroxyorganyle zeigen, daß kein, der gewählten Stöchiometrie entsprechendes Organyloxoaluminat entsteht. Vielmehr entstehen Produktgemische durch Ligandenaustausch in Lösung, wie sie bereits für Alkoxo- und Aryloxoalane AlH_{3-n}(OR)_n^{[26b][13]}, sowie Lithium- oder Tetrabutylammonium-organylmonooxohydridoaluminat^{[26b][13]} beobachtet wurden. In Ergänzung zu den bisherigen Beobachtungen finden sich bei der Untersuchung der erhaltenen ²⁷Al-NMR-Spektren, sowie durch Röntgenstrukturanalyse, aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichungen nicht unbedingt zu erwartende Reaktionsprodukte und Mechanismen. Diesen scheint die Dioxo-Funktion der eingesetzten Organyle zugrunde zu liegen. So findet man erstmalig penta- und hexakoordinierte Organyloxoaluminat. Hinweise auf die Bildung von mono- und trisubstituierten Organyldioxohydridoaluminaten mit Dioxo-Funktion, ergaben sich nicht. Solche Aluminium-Spezies werden jedoch bei der Umsetzung von Monoolen durch Ligandenaustausch regelmäßig gefunden.^[27]

Aufgrund der Dihydroxy-Funktion der eingesetzten Diolen müssen mono- bzw. trisubstituierte Aluminat-Spezies mindestens zweikernig sein. Denkbar wären Aluminate der formalen Zusammensetzung [(R'O₂)Al₂H₆]²⁻ bzw. [(R'O₂)₃Al₂H₂]²⁻. Daß höherkernige Aluminat-Spezies mit Oxo-Brücken auftreten können, zeigen Untersuchungen von A. Schlegel, aber für das dimere Alan [R-(+)-binapAlH(thf)]₂, **31**, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.^{[26b][12]} Das im ²⁷Al-NMR-Spektrum zu hohem Feld hin verschobene Signal spricht für eine dimere Struktur in Lösung. Ähnliche mehrkernige Aluminate, wie z.B. [{Li(thf)AlH(OCH₃)}₅·{Li(thf)AlH(O)(OCH₃)}₃] entstehen dagegen nur in Anwesenheit von Sauerstoff-Ionen.^[12] Obwohl höherkernige mono- und trisubstituierte Diolato-Aluminate in Lösung nicht nachgewiesen werden können, ist das Auftreten dieser Spezies, wenn auch nur intermediär notwendig, um alle der Ligandenaustauschprodukte erklären zu können. Darüber hinaus scheinen sie aber, innerhalb des beobachteten Alan- und Aluminat-Gemisches von untergeordneter Bedeutung zu sein, so daß Signale für diese Spezies in einem ²⁷Al-NMR-Spektrum, nicht detektiert werden können, weil sie z.B. von den Hauptsignalen verdeckt werden.

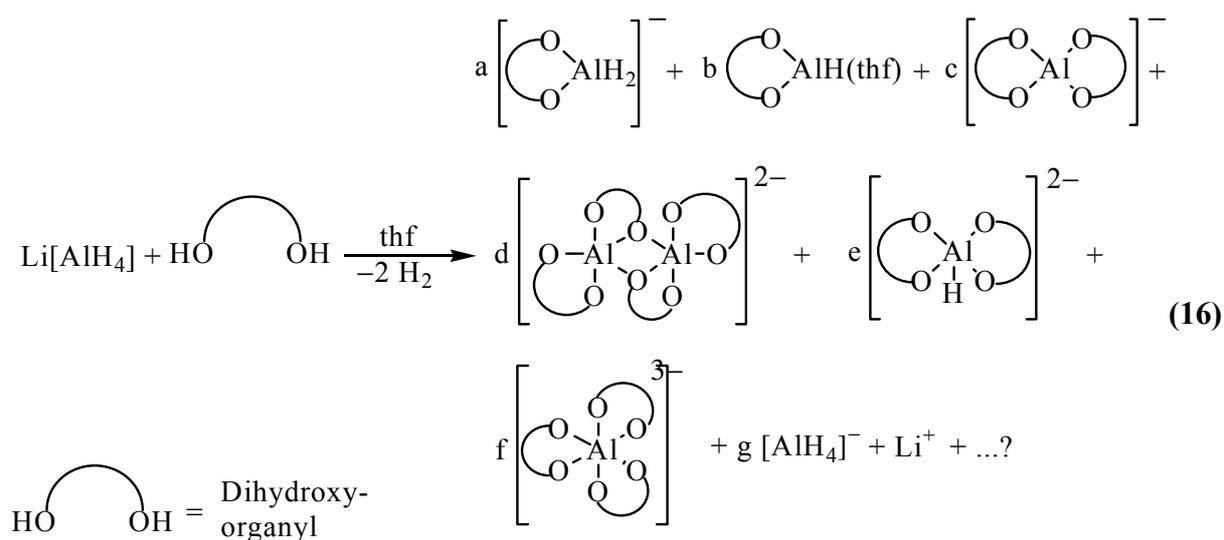
Als Hauptprodukte aller untersuchten Umsetzungen von Li[AlH₄] mit Dihydroxyorganyle ergeben sich, nach den im ²⁷Al-NMR-Spektrum gefundenen Signalen, zwei- und vierfache Sub-

stitution, sowie Tetra-, Penta- und Hexakoordination in Abhängigkeit der eingesetzten Stöchiometrie. Aluminate mit Kz = 5 und 6 wurden bei Umsetzungen von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit Alkoholen ROH nicht gefunden.

In den ^{27}Al -NMR-Spektren finden sich Hinweise darauf, daß neben den, bei einem Ligandenaustausch erwarteten Aluminaten wie, auch substituierte Organyldioxohydridoalane entstehen. Eventuell sind aber substituierte Hydridoalane an der Bildung der Verbindungen mit höheren Al-Koordinationen beteiligt. Insbesondere konnten die Butoxoalane $(^t\text{BuO})_{3-n}\text{AlH}_n$ als Nebenprodukt bei der Umsetzung nach Noyori aufgrund ihrer ^{27}Al -NMR-Verschiebungen mit großer Sicherheit identifiziert werden.^{[13][42]}

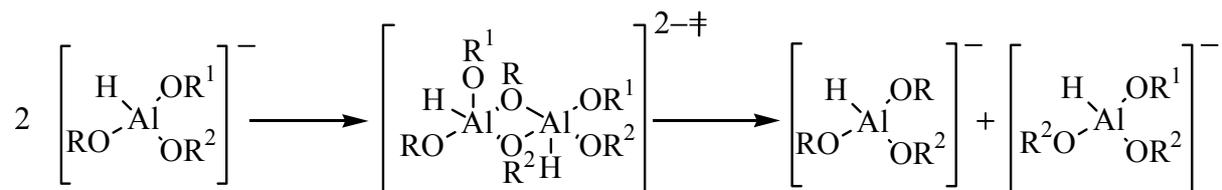
Welche Reaktionsprodukte in einer Reaktionslösung auftreten und in welchem Verhältnis die Ligandenaustauschprodukte zueinander stehen, ist für die jeweils eingesetzten Diole und Diphenole unterschiedlich und von mehreren Faktoren abhängig (Gl. (16)). So spielt unter anderem die Konzentration, eingesetzte Stöchiometrie, Reaktionstemperatur und der sterische Anspruch der Organylreste eine wichtige Rolle. Das Zusammenspiel dieser Faktoren ist nur in Ansätzen erkennbar.

Der Reaktionsmechanismus, der zu der Vielzahl von Produkten führt ist nicht vollständig geklärt. Letzlich scheinen ein dissoziativ-assoziativer-Mechanismus über ein dreifach koordiniertes Al-Zentrum mit einem assoziativ-dissoziativen-Mechanismus über ein fünfach



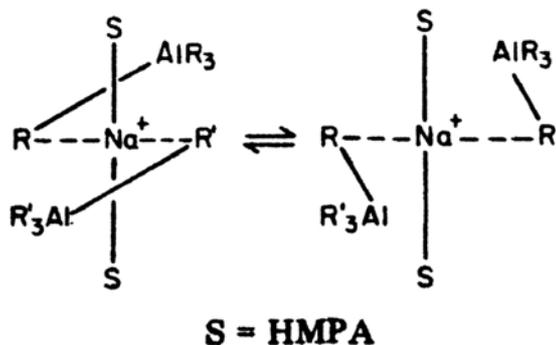
$$a+b+c+d+e+f+g=1$$

koordiniertes Al-Zentrum ohne Beteiligung des Kations zu konkurrieren. So gibt es Untersuchungen, unter anderem zu Komplexen von Lithium mit Binaphthol,^[44] die eine Beteiligung des Kations durch Bildung von LiOR-Spezies plausibel werden lassen. Auch konnte A. Schlegel durch die Isolierung von (ArO)₂AlH und LiOAr bei der Zersetzung von Li[Al(H₂)(OAr)₂] zeigen, daß die Spezies LiOR eine wichtige Rolle spielt. Dies wurde als Hinweis auf einen dissoziativ-assoziativen-Mechanismus gewertet.^[12]



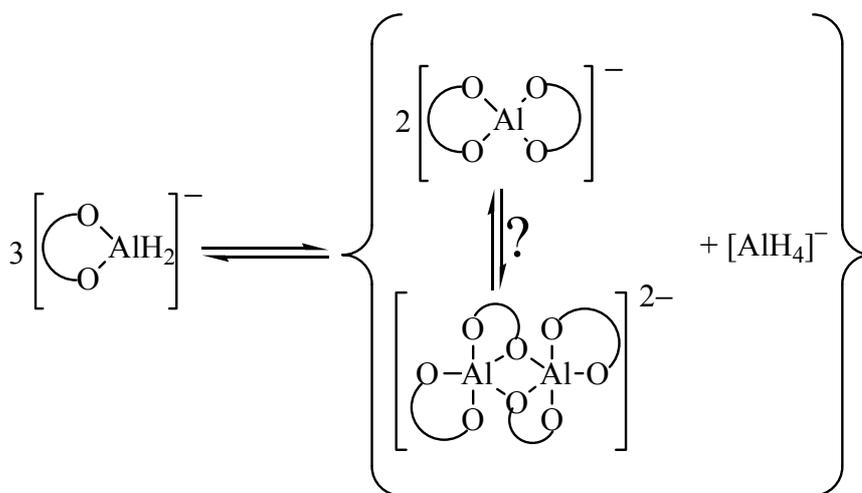
Schema 3: Möglicher Mechanismus des Ligandenaustausches über fünffach koordinierte Aluminium-Zentren ($R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$).^[12]

Eigene Untersuchungen zeigten, daß auch mit nicht koordinierenden Gegenionen wie z. B. R_4N^+ ($R = \text{Me, Et, Pr}$) ein Ligandenaustausch erfolgt. Die Wechselwirkungen zwischen dem Organyloxo-Liganden und den nicht lewis-sauren Tetraalkylammonium-Ionen dürfen als zu schwach angenommen werden, als daß ein Austausch nach einem dissoziativ-assoziativen-Mechanismus erfolgen könnte. Statt dessen muß in diesem Fall von einem assoziativ-dissoziativen-Mechanismus ausgegangen werden.^[45] Dies ist auch unter Beteiligung von lewis-sauren Kationen M^+ (Li^+, Na^+) denkbar. Hierbei würde das Kation lediglich Elektronendichte vom Al-Zentrum abziehen und damit die Bildung von höher koordinierten Aluminium-Zentren begünstigen. Bei dem Austausch von Tetraalkylaluminat-Ionen wird ein ähnlicher Mechanismus unter Na^+ -Katalyse postuliert (s. Abb. 4).^[46]



Schema 4: Na^+ -katalysierter Austausch von Alkylgruppen.^[46]

Ungeklärt ist, unter welchen Reaktionsbedingungen sich ein tetrakoordiniertes Monoaluminat und wann ein pentakoordiniertes Dialuminat bildet. Es ist aber als wahrscheinlich anzusehen, daß diese aus dem primären Reaktionsprodukt $[(\text{RO}_2)\text{AlH}_2]^-$ durch Ligandenaustausch unter Bildung von $[\text{AlH}_4]^-$ entstehen (Schema 5).



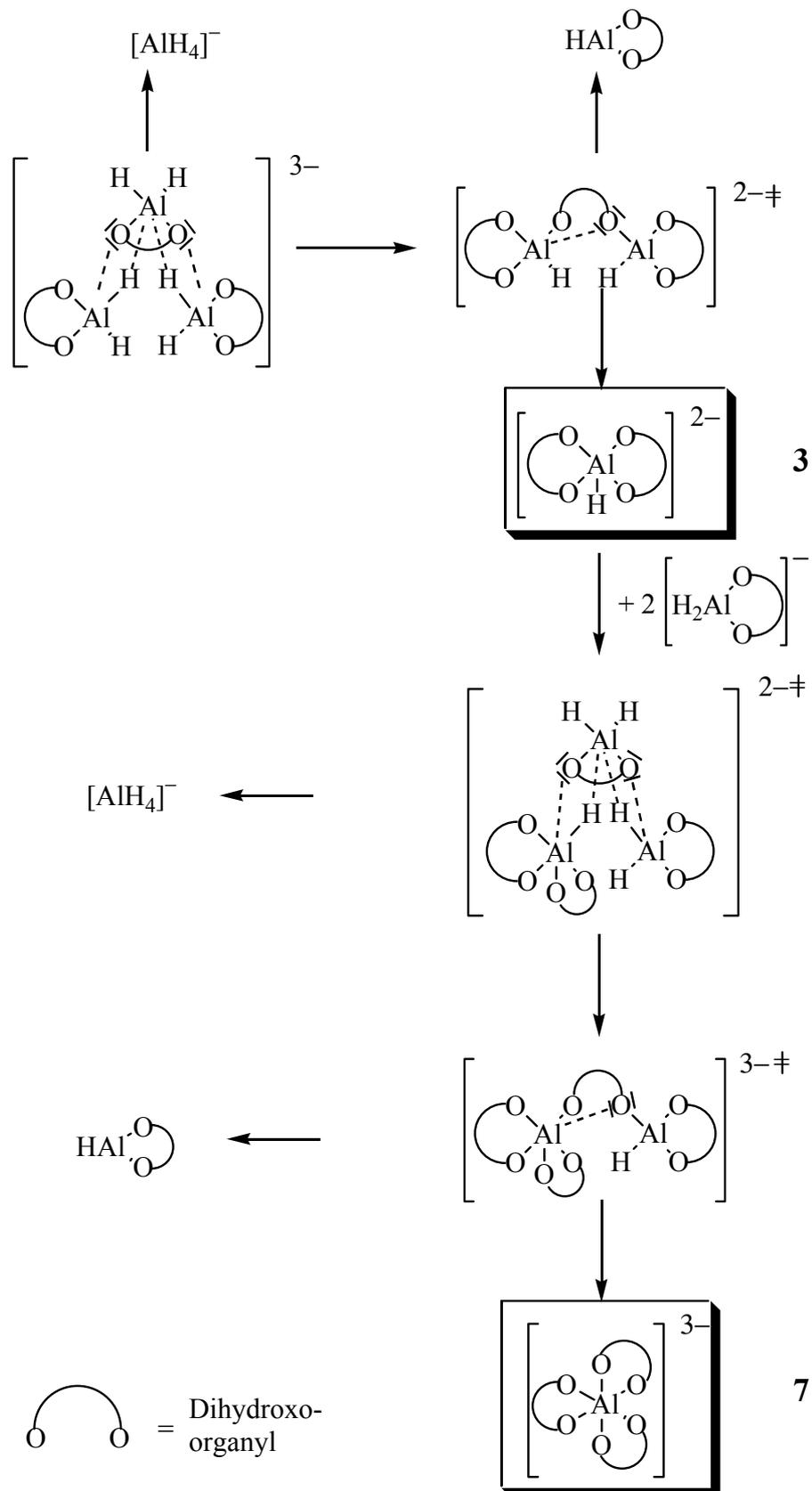
Schema 5: Ligandenaustausch von $[(\text{RO}_2)\text{AlH}_2]^-$ zu tetra- und pentakoordinierten Aluminaten.

Nicht eindeutig gelöst ist, ob die tetra- und penta koordinierten Aluminat-Spezies in einem Gleichgewicht stehen. Beobachtungen, die eindeutig für ein Gleichgewicht sprechen, konnten bisher nicht gemacht werden. Zwar bilden sich beide Aluminate bei ähnlichen Reaktionsbedingungen, so daß man in Lösung meistens beide Spezies durch ihr charakteristisches ^{27}Al -NMR-Signal detektieren kann. Beim Auflösen von einer einzeln kristallisierten Aluminat-Spezies wird aber immer nur ein Signal gefunden. Es läßt sich jedoch aufgrund der hohen Halbhöhen-

breite der Signale und der geringen Differenz der ^{27}Al -Verschiebungen nicht ausschließen, daß das Signal für die Minderkomponente verdeckt wird. Auch ist eine kinetische Kontrolle für die Gleichgewichtseinstellung denkbar. Untersuchungen über einen längeren Zeitraum sind nicht vorgenommen worden. Auch die Abhängigkeit von dem sterischen Anspruch der Organyldioxo-Liganden ist nicht untersucht worden. Der Einfluß des sterischen Anspruchs der Organyloxo-Komponente ist aber hinlänglich aus Untersuchungen zur Reaktion von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit Monoolen bekannt.^[12]

Zur Klärung des Mechanismus, der zur Bildung einer pentakoordinierten hydridischen Aluminat-Spezies, wie in den Verbindungen **3** und **19** führt, ist zu berücksichtigen, daß neben den pentakoordinierten Aluminaten auch Alane in Lösung entstehen; nachweisbar im ^{27}Al -NMR-Spektrum. Ein möglicher Reaktionsweg geht von trisubstituierten Tri(organyldioxo)dihydrodialuminaten aus. Diese können sich durch Ligandenaustausch intermediär gleichzeitig mit $[\text{AlH}_4]^-$ bilden. Anschließend ist ein Zerfall in ein Di(organyldioxo)hydridoaluminat unter Abspaltung eines Alanderivates denkbar. Folgt man diesem Gedankengang, wäre ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten eines pentakoordinierten Aluminats und einem Alanderivat hergestellt. Ein solcher Mechanismus wäre direkt an eine Dioxo-Funktion gekoppelt. Bei der Reaktion mit Organyloxoaluminaten sind demnach keine pentakoordinierten Aluminate bei gleichzeitiger Bildung von Alanen zu erwarten. Dies deckt sich mit den Untersuchungen an Organyloxohydridoaluminaten, bei denen zwar Triorganyloxohydridoaluminat, nie aber höhere Koordinationen als die Tetrakoordination des Al-Zentrums, gefunden werden.

Daß sich ein entstehendes Alan-Derivat im ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht immer zweifelsfrei detektieren läßt, kann vielfältige Ursachen haben. So konnte, wie bereits erwähnt, gezeigt werden, daß das Alan $[\text{R}-(+)\text{-binapAlH}(\text{thf})_2]$ auch in Lösung vermutlich dimer vorliegt.^[12] Das Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 51$ mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 7384$ Hz liegt genau zwischen dem, welches man für die Ligandenaustauschprodukte **4**, **5** und **6** bei $\delta^{27}\text{Al} = 70$ bis 42 erhält. In einem solchen Fall ist das Alan im ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht mehr zu detektieren, in Einklang mit den beim Noyori Reagenz gemachten Untersuchungen, bei dem diese Alan-Spezies im ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht detektiert wird.



Schema 6: Möglicher Mechanismus für die Bildung von penta- und hexakoordinierten Aluminat-Ionen.

Liegt das Alan dagegen nicht dimer, sondern als monomeres thf Addukt in Lösung vor, so würde man ein Signal weiter zu tiefem Feld verschoben erwarten, in dem Bereich der tetrakoordinierten Alan-Spezies. Genau dies beobachtet man bei der Umsetzung mit 1,2-Dihydroxybenzol, wo ein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 78$ für **20** erhalten wird.

Folgt man diesen Überlegungen, so ergibt sich, daß das auftretende hexakoordinierte Aluminat das Endprodukt der Austauschreaktion ist. In einem weiteren Schritt entsteht erneut $[\text{AlH}_4]^-$, sowie über ähnliche Zwischenprodukte, ein weiteres Alan-Derivat, sowie das hexakoordinierte Tri(organyldioxo)aluminat.

Diese stark vereinfachte Reaktionsfolge ist aber nur eine von mehreren Möglichkeiten für die Entstehung der ungewöhnlichen Koordinationsverhältnisse. Letztlich stellt dieser Reaktionsmechanismus nur den Versuch dar, die bisher nicht beobachteten hohen Koordinationszahlen am Al-Zentrum zu erklären. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen dem penta- und hexakoordinierten Aluminat hergestellt. Darüberhinaus steht er in Einklang mit dem nach bisherigen Untersuchungen favorisierten assoziativen-dissoziativen-Mechanismus des Ligandenaustauschprozesses und ist an eine Dioxo-Funktion gekoppelt.

Die ^{27}Al -NMR-Verschiebungen der neuen tetra- penta- und hexakoordinierten Aluminate stimmen gut mit der von Gavrilenko et al. vorgeschlagenen Einteilung für Organyloxohydridoaluminate überein^{[26b][27b]}. Auf Basis der sich ergänzenden Untersuchungen, zwischen der mit ^{27}Al -NMR-Spektroskopie gefundenen Verschiebungen und den Röntgenstrukturen einiger Verbindungen gelingt es, Verschiebungen einigen Aluminaten zuzuordnen. Mit dem Wissen um den Aufbau, läßt sich die unterschiedliche Verschiebungslage verstehen. Im vierfach koordinierten Aluminat $\text{thf}_2\text{Li}[\text{Al}(\text{tBuO})_2\text{binap}]$, **4**·2 thf wirken die *tert.*-Butoxo-Gruppen auf das Al-Zentrum entschirmend, so daß sich eine Verschiebung im tiefen Feld liegenden Bereich von tetrakoordinierten Aluminaten ergibt. Dagegen führt ein Austausch der beiden *tert.*-Butoxo-Gruppen durch einen zweiten Binaphthoxo-Liganden in $\text{thf}_2\text{Li}[\text{Al}(\text{binap})_2]$, **5**·2 thf zu einer Verschiebung von $\Delta\delta^{27}\text{Al} = 10$ hin zu hohem Feld. Die Ursache ist in der schwächeren Entschirmung des Al-Zentrum durch die Binaphthoxo-Gruppe im Vergleich zu den *tert.*-Butoxo-Gruppe zu suchen.

Vergleicht man die Li–O-Abstände in den verschiedenen Aluminat-Spezies, so fällt der sehr ähnliche Li–O-Abstand zwischen den Binaphthoxo-Liganden und dem koordinierenden thf auf. Für das Vorliegen einer koordinativen Li–O_{thf}-Bindung, verbunden mit einer polar kovalenten Li–O_{binap}-Bindung, würde man einen deutlich größeren Li–O-Abstand für den koordinierten Liganden thf erwarten.^[47] Die geringe und unspezifische Variation der Li–O-Abstände ist ein In-

diz für eine hohe Polarität der Bindungen. Dies ist eventuell auch ein Grund für das Auftreten von Ligandenaustausch. Ionische Bindungen sind in polaren Lösungsmitteln leichter zu brechen und können sich vergleichsweise schnell zu den unterschiedlichen Ligandenaustauschprodukten rekombinieren.

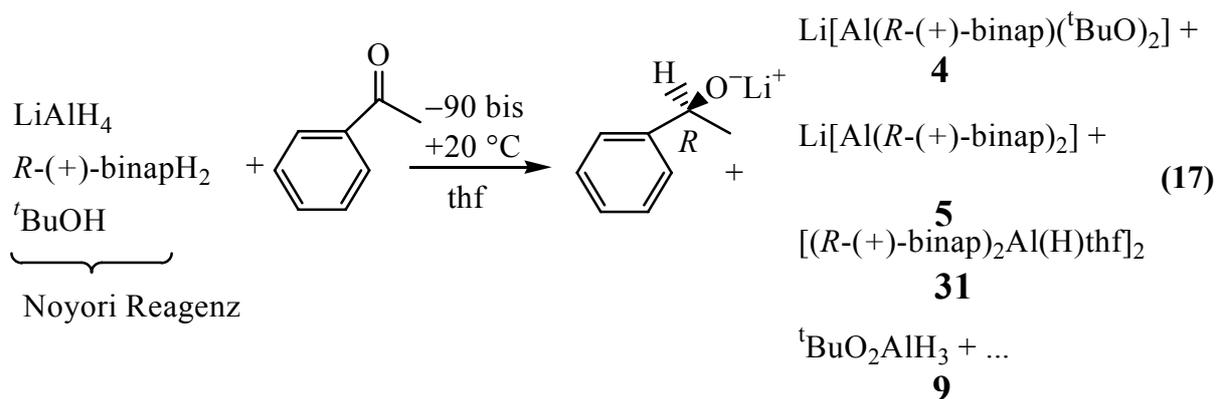
B.1.6.2. Noyori Reagenz

Trotz der intensiven Untersuchungen des Noyori Reagenz kann die Frage der tatsächlich enantioselektiv reduzierenden Spezies nicht abschließend geklärt werden. Es ergeben sich jedoch Hinweise darauf, daß es sich bei der für die enantioselektive Reduktion verantwortliche Aluminat-Spezies um die Verbindung **3** handeln könnte.

Wie bereits von Noyori untersucht, kann es sich bei der gesuchten Spezies nicht um ein Alan-derivat der Zusammensetzung $[\text{binapAlH}_2]^-$, **2**, handeln. Bei der Reduktion von Acetophenon mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ und Binaphthol wird lediglich 2% Enantiomerenüberschuß bei 85% Ausbeute erzielt.^[28]

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente führten neben einer Vielzahl von Alan- und Aluminatderivaten lediglich zur Isolation einer neuartigen potentiell enantioselektiv hydrierend wirkenden Spezies $[(R-(+)\text{-binap})_2\text{AlH}]^{2-}$, **3**. Für die Existenz der von Noyori postulierten Verbindung $[\text{Al}(\text{H})(R-(+)\text{-binap})_2^t\text{BuO}]^-$, **1**, werden dagegen keine Hinweise gefunden. Weder die ^{27}Al -NMR-Untersuchungen noch eine Untersuchung mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse an erhaltenen Einkristallen, liefern Anhaltspunkte für das Vorliegen von **1**.

Eine Reduktion mit einem Überschuß an Acetophenon mit Noyori Reagenz nach Gl. (17), liefert weitere Indizien auf einen Zusammenhang zwischen der Reduktion und dem pentakoordinierten Hydridoaluminat **3**. Insbesondere die während der Reduktion über einen Temperaturbereich von -90 bis $+20$ °C durchgeführten ^{27}Al -NMR-Untersuchungen zeigen bei tiefen Temperaturen deutlich ein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 25$. Während des Auftauens auf höhere Temperaturen, schreitet die Reduktion fort und das Signal verschwindet. Da auch vor Zugabe der zu reduzierenden Verbindung kein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 25$ detektiert werden kann, ist dies ein



starkes Indiz dafür, daß sich mit Beginn der Reduktion die Aluminat-Spezies **3** bildet. Mit fortschreitender Reduktion wird **3** dann in die Endprodukten **2**, **4**, **5**, und **9** überführt. Insbesondere handelt es sich bei dem Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 25$ nicht um das Signal für das hexakoordinierte Aluminat **7**, denn dieses liegt bei $\delta^{27}\text{Al} = 20$. Das hexakoordinierte Aluminat ist stabil und sollte durch die fortschreitende Reduktion nicht abgebaut werden, so daß das Signal auch noch bei RT zu finden sein sollte, was aber nicht der Fall ist.

Wie in Abb. 26 zu erkennen, verschiebt sich der Schwerpunkt des Hauptsignals im ^{27}Al -NMR-Spektrum, welcher bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen $\delta^{27}\text{Al} = 50\text{--}60$ liegt um etwa 10 ppm zu tiefen Feld bei $+20 \text{ }^\circ\text{C}$, verursacht durch die Überlagerung der Signale für die verschiedenen Aluminat-Spezies. Bei tiefen Temperaturen ist eine Überlagerung der Signale für das tetrasubstituierte Aluminat **5** und dem Alan **2**, welche bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$ bzw. 51 liegen, denkbar. Diese wären, neben Alanen $\text{t}^t\text{BuO}_{3-n}\text{AlH}_3$, die erwarteten Hauptprodukte zu Beginn der Reduktion. Mit fortschreitender Reduktion würde man aufgrund eines einsetzenden Ligandenaustauschs die Bildung von **3** und von Alanen sowie $[\text{AlH}_4]^-$ -Ionen erwarten. Auch wenn diese Spezies im ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht direkt nachweisbar sind, so deutet die Zunahme der Halbhöhenbreite, verbunden mit der Verschiebung des Signals zu tiefen Feld, auf das Vorhandensein von Alanderivaten $\text{t}^t\text{BuO}_{3-n}\text{AlH}_3$ und $[\text{AlH}_4]^-$ hin. Gegen Ende der Reduktion erwartet man deshalb ein Gemisch aus den Aluminaten **4** ($\delta = 60$), **5** ($\delta = 70$), sowie den Alanderivaten $\text{t}^t\text{BuO}_{3-n}\text{AlH}_3$. Dies spiegelt sich auch wieder in der Abnahme der Halbhöhenbreite auf $h_{1/2} = 1810 \text{ Hz}$ bei $+20 \text{ }^\circ\text{C}$, gegenüber einem Maximum bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($h_{1/2} = 7470 \text{ Hz}$). Auch wenn aufgrund der komplexen Gleichgewichte zwischen den eingesetzten Alkoholen binapH_2 und ROH , viele Fragen nach dem Mechanismus zur Bildung von **3** offen bleiben müssen, kann eine Bildung, ganz ähnlich wie für die Organyldioxoaluminat diskutiert, erfolgen. Hierbei müßte sich in einem Ligandenaustauschschritt unter $[\text{AlH}_4]^-$ -Bildung eine nicht nachweisbare zweikernige Zwischenstufe

bilden, die in einem weiteren Schritt in das pentakoordinierte Hydridoaluminat und ein Alanderivat zerfällt.

Schema 7 verdeutlicht die Notwendigkeit eines monofunktionalen Alkohols. So ist aufgrund des dimeren Zustandes von **31** in Lösung, eine Bildung von penta- und hexakoordinierten Aluminat bei der Umsetzung von Binaphthol und $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ohne eine Organylmonohydroxy-Verbindung erschwert.

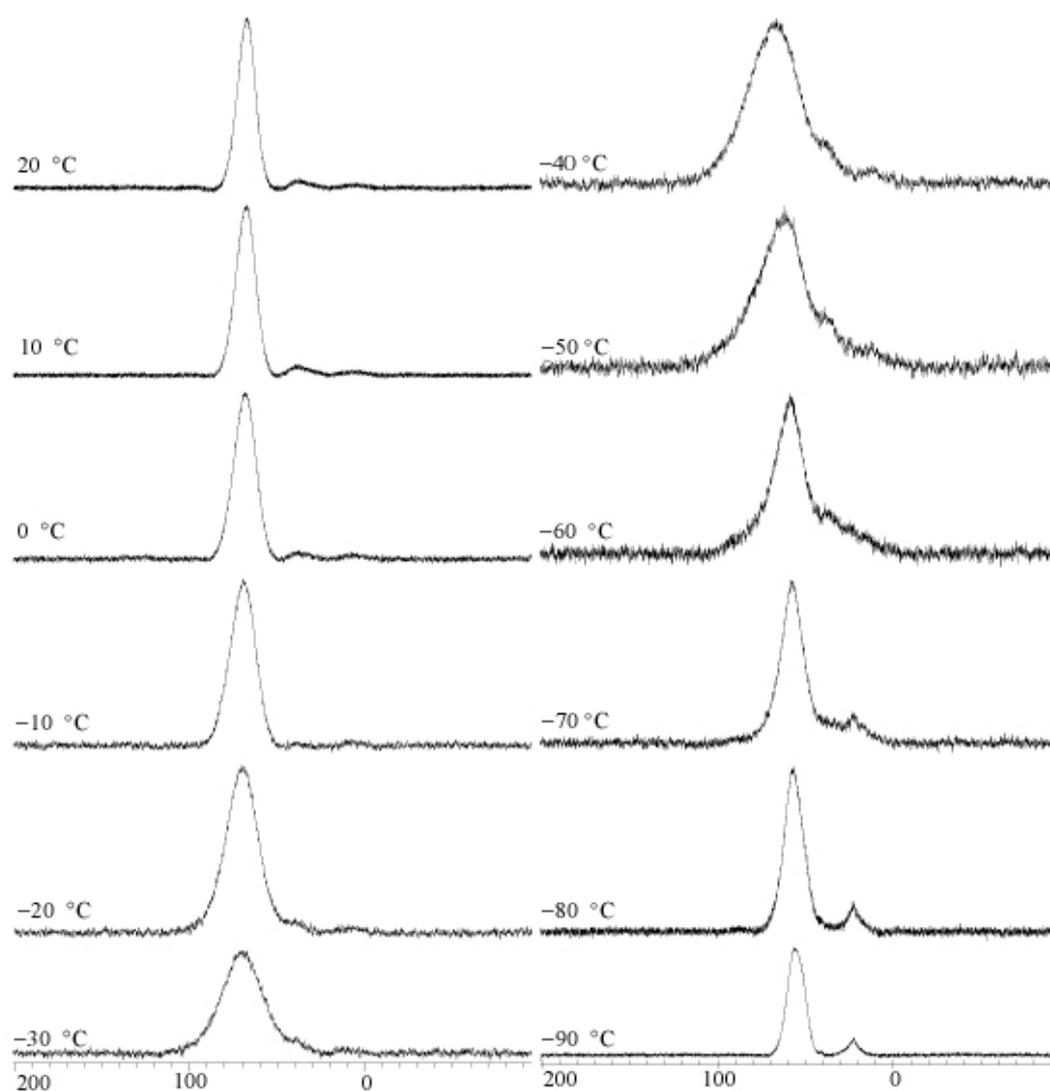


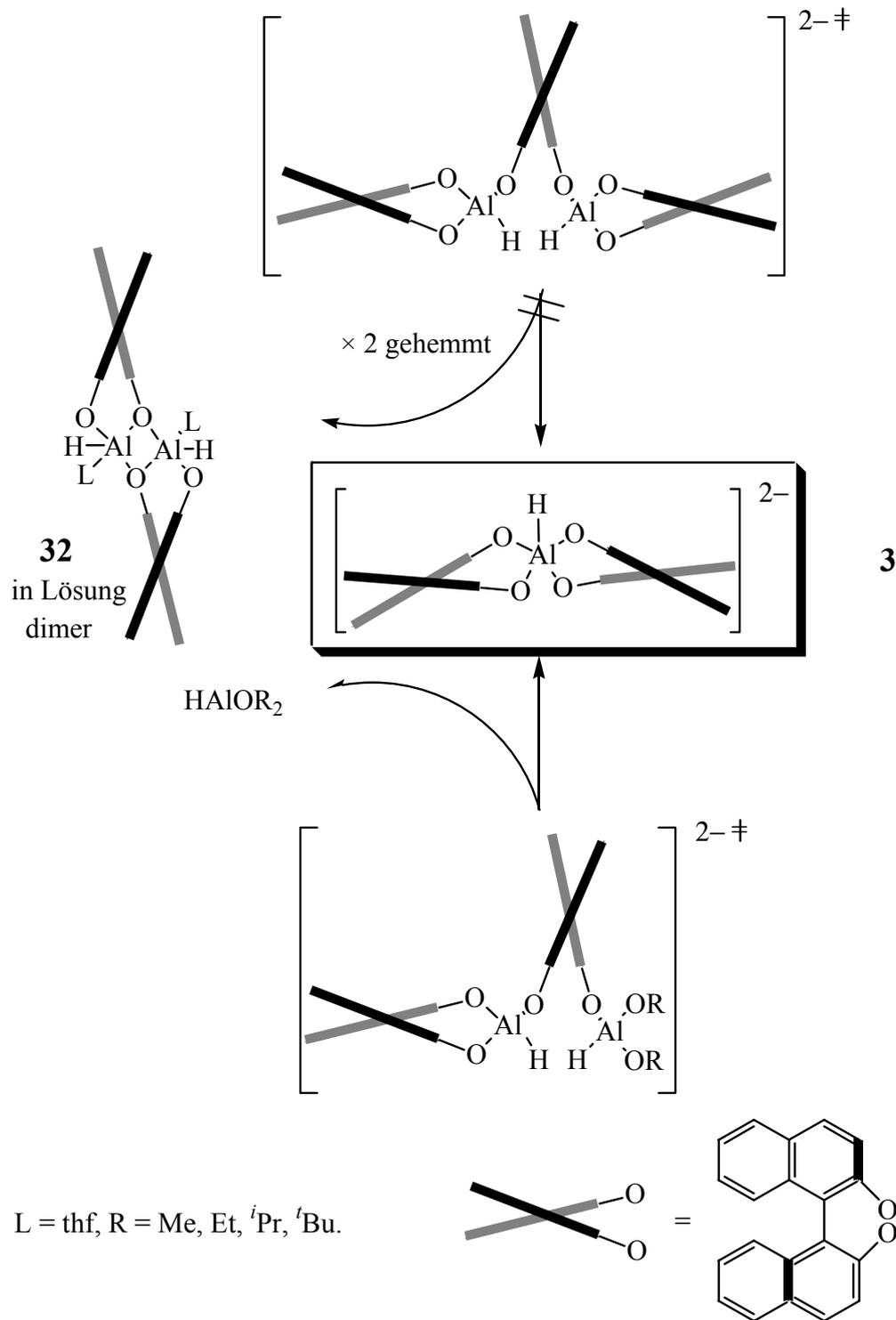
Abb. 26: ^{27}Al -NMR-Untersuchung der Reduktion von Acetophenon mit Noyori Reagenz.

Daß eine Reaktion unter Ausbildung von **31** aber auch ohne Monool möglich ist, zeigten Untersuchungen von A. Schlegel. So wird bei der Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit *R*-(+)-Binaphthol, als Nebenprodukt in geringen Mengen das hexakoordinierte Aluminat **7** erhalten. Auch mit NaAlH_4 wird dies beobachtet. Insgesamt kann aber angenommen werden, daß die kinetische Hemmung groß ist, so daß sich **3** nicht in ausreichendem Maße für eine enantioselektive Hydrierung bilden kann (siehe Schema 7). Statt dessen führen Hydrierungen mit den in Lösung vorhandenen Aluminat-Spezies zu stereochemisch unspezifischen Produkten.

Die Gegenwart von z.B. *tert.*-Butanol erlaubt dagegen die Ausbildung von Organlymonooxohydridoalanen, die in *thf*-Lösung monomer vorliegen, was die Bildung von **3** beschleunigen könnte. Eventuell ist dies gerade ausreichend um soviel pentakoordiniertes Aluminat in Lösung zu erzeugen, wie für die Hydrierung gebraucht wird.

Auf Basis eines solchen Reaktionsmechanismus läßt sich auch der unterschiedliche Einfluß der zusätzlich zugegebenen Alkohole verstehen. Der geringere sterische Anspruch der Methyl- und Ethyl-Gruppen gegenüber z.B. der *tert.*-Butyl-Gruppe begünstigt eine hohe Ligandenaustauschrate. Dies führt zur vermehrten Bildung der pentakoordinierten Aluminat-Spezies **3**. Neben der Bildung von **3**, führt eine hohe Ligandenaustauschgeschwindigkeit aber auch gleichzeitig in einem weiteren zu der Entstehung ähnlichem Schritt, zu einem verstärktem Abbau von **3**. Es entsteht das hexakoordinierte Aluminat **7**. Dieses ist als Endprodukt anzusehen und steht für eine Hydrierung nicht mehr zur Verfügung. Insbesondere läßt sich damit das Auftreten eines farblosen Niederschlags, beim Austausch von *tert.*-Butyl und *iso*-Propyl-Gruppen gegen Ethyl- und Methyl-Reste verstehen. Eine hohe Geschwindigkeit des Ligandenaustausch führt zu einer vermehrten Bildung von **3**, welches aber weiter in das als Niederschlag ausfallende Endprodukt **7** austauscht. Es scheint somit sowohl eine zu geringe, wie auch eine zu hohe Ligandenaustauschrate in Lösung nachteilig für eine Reduktion mit Noyori Reagenz zu sein. Nach den Untersuchungen von Noyori führt eine Reduktion in Gegenwart von Ethanol zu den besten Ergebnissen.

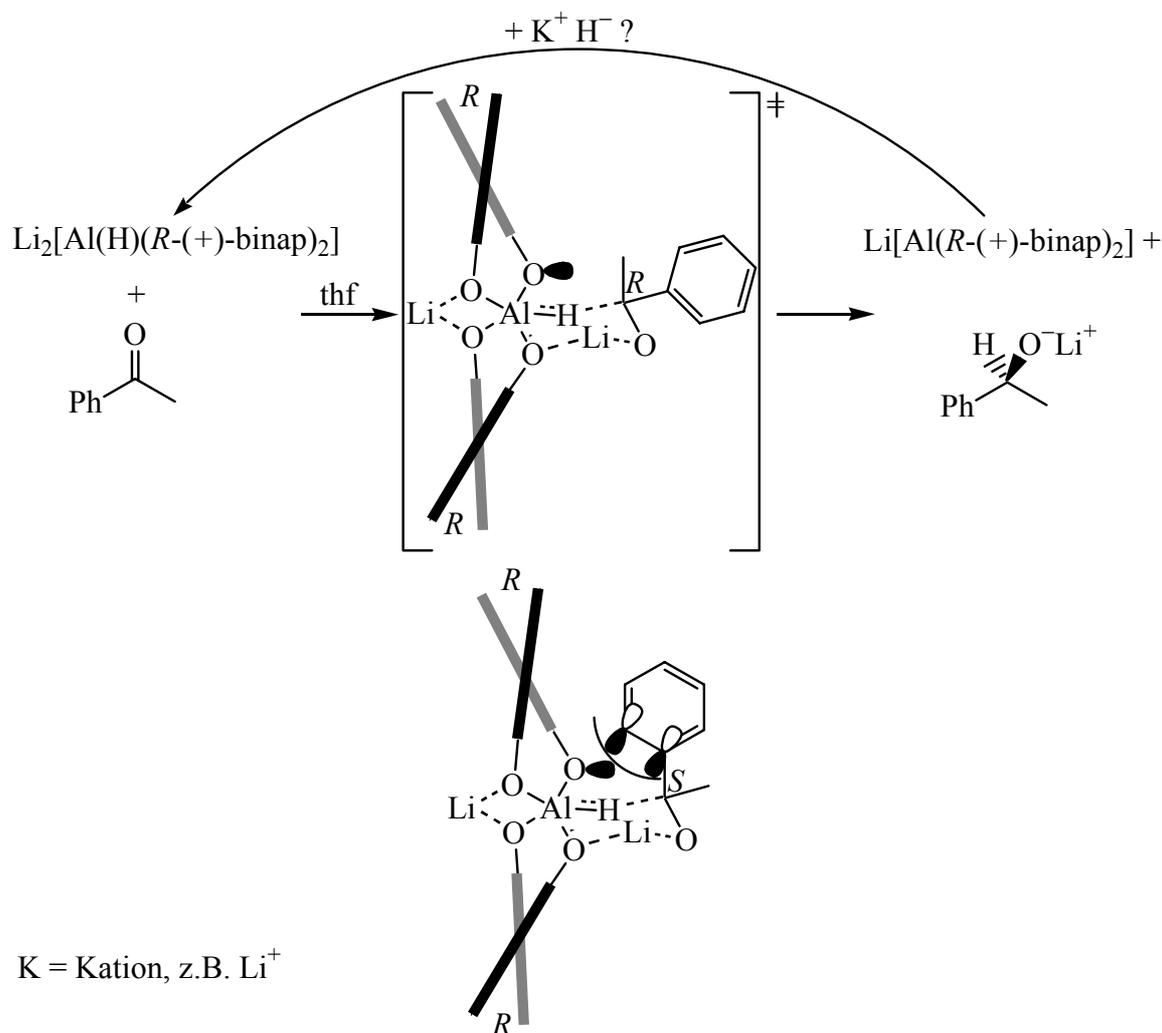
Zuletzt soll der Blick noch auf eine weitere Besonderheit des hier vorgeschlagenen Mechanismus gelenkt werden. Folgt man den in Schema 7 dargestellten Reaktionsmechanismus so müssen als Endprodukt der Hydrierung von Ketonen, neben den tetrakoordinierten Aluminaten auch hydridische Alanderivate entstehen, die im weiteren Verlauf in Ligandenaustauschschritten zur Bildung von **3** nicht mehr zur Verfügung stehen.



Schema 7: Mögliche Reaktionswege zur Bildung von 3.

Wenn auch ein exakter Nachweis einzelner Aluminat-Gruppen mittels ^{27}Al -NMR-Spektroskopie aufgrund der großen Halbhöhenbreiten nicht immer möglich ist, so konnten doch in einzelnen Fällen Alane $(\text{RO})_{3-n}\text{AlH}_n$ und Aluminate $[(\text{RO})_{4-n}\text{AlH}_n]^-$ im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Die Bildung dieser hydridischen Alane könnten die Erklärung für den bei der Hydrierung notwendigen Überschuß an Hydrierungsreagenz sein. So setzt Noyori bei den Reduktionsversuchen einen Überschuß von zwei Äquivalenten Reagenz ein.

Der Vorschlag von Noyori zum Reaktionsablauf mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{H})(^t\text{BuO})\text{binap}]$, **1**, lassen sich auf das in dieser Arbeit gefundene Hydridoaluminat **3** anwenden. So kann sich mit **3** formal ein sesselförmiger Übergangszustand ausbilden, bei dem die Konformation des Produkts von dem eingesetzten binapH_2 abhängt. In diesem Fall wäre eine abstoßende $n-\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem freien Orbital am Sauerstoff und dem π -System des Aromaten zu erwarten. Aufgrund der hohen Abschirmung des Aluminium-Zentrums sind alternative Angriffsmöglichkei-

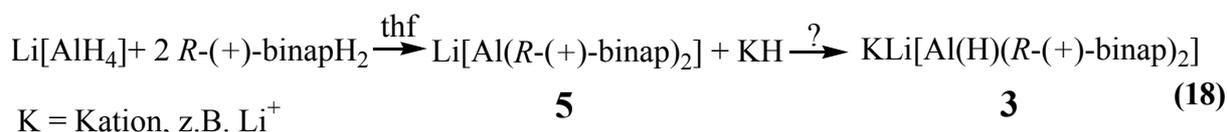


Schema 8: Möglicher Übergangszustand bei einer enantioselektiven Hydrierung mit **3**.

ten schwer vorstellbar. Die $n\text{-}\pi$ -Wechselwirkung wäre auf jeden Fall ausgeprägt, da insgesamt um das Al-Zentrum wenig freier Raum vorhanden ist. Bei Verwendung von **3** wären Reduktionsprodukte in einer dem binapH_2 entsprechenden Konfiguration in hohen Ausbeuten theoretisch möglich. Auch die mechanistischen Überlegungen zu den Ausnahmen, die zu einem R/S binapH_2 -Produkt-Verhältnis führen, sind 1:1 übertragbar.

B.1.7. Ausblick

Die Frage nach der aktiven Spezies des Noyori Reagenz bleibt nach wie vor offen – auch wenn alle durchgeführten Versuche überzeugende Hinweise für die Aktivität der pentakoordinierten Aluminat-Spezies $\text{Li}_2[\text{Al}(\text{H})(\text{binap})_2]$, **3**, liefern. Obwohl die Aluminat-Spezies $\text{Li}[\text{Al}(\text{H})(\text{tBuO})\text{binap}]$, **1**, welche von Noyori postuliert wird, nicht nachgewiesen werden konnte, war es bisher nicht möglich **3** gezielt in größerer Ausbeute herzustellen, um in Reduktionsexperimenten die alleinige Verantwortung für die enantioselektive Wirksamkeit dieser Verbindung nachzuweisen.²⁷Al-NMR-Untersuchung zeigen, daß das pentakoordinierte Hydridoaluminat in Lösung stabil ist, und bei Abwesenheit von anderen Aluminat-Spezies nicht einem Ligandenaustausch unterliegt. Eine gezielte Darstellung von **3** sollte deshalb möglich sein. Hierfür muß das Problem des Ligandenaustausches in Lösung umgangen werden, um einen Abbau von **3** zu dem hexakoordinierten Aluminat **7** in Lösung zu verhindern.



Zukünftige Synthesestrategien könnten sich dabei auf zwei Schritte konzentrieren. Im ersten Schritt müßte man das tetrakoordinierte Aluminat $[\text{binap}_2\text{Al}]\text{Li}$, **5**, synthetisieren. Dies sollte möglich sein, da es sich um ein hydrolyseunempfindliches Endprodukt der Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit binapH_2 handelt. Dessen Existenz konnte auch in den Untersuchungen zu dem Noyori Reagenz in Überschrift B.1.2 sowohl durch ²⁷Al-NMR-Spektroskopie, als auch mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Die Bildung eines dimeren disubstituierten Aluminats, wie sie bei ähnlichen Umsetzungen immer wieder beobachtet wird, muß jedoch verhindert werden.

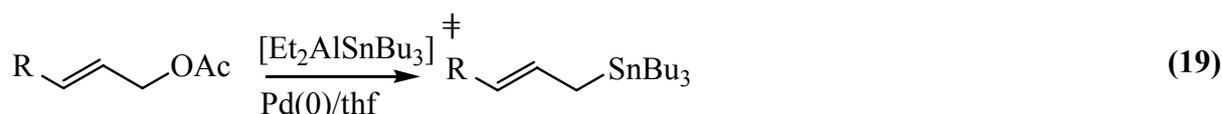
In einem zweiten Schritt sollte dann durch Zugabe von „H⁻“, z. B. aus LiH , das tetrakoordinierte Aluminat **5** in das Produkt **3** überführt werden. Unter welchen Bedingungen ein Hydridtransfer

möglich ist, und welche hydridischen Spezies dafür geeignet sind, werden zukünftige Untersuchungen zeigen. Sollte sich in Zukunft aber bestätigen, daß es sich bei **3** um die für die Enantioselektivität verantwortliche Aluminat-Spezies handelt und sollte es darüber hinaus gelingen, diese über alternative Synthesewege in größerer Ausbeute darzustellen, wäre dies ein wichtiger Schritt für die Weiterentwicklung von enantioselektiven Hydrierungsreagenzien auf Aluminium Basis. Hohe ee-Werte könnten vermutlich bei höheren Ausbeuten und kürzeren Reaktionszeiten erreicht werden. Auch eine katalytische Reaktionsführung bei der das tetrakoordinierte Aluminat in einem Kreislauf wieder mit einer geeigneten Hydrid-Transfer-Reagenz hydriert wird, wäre denkbar. Daß eine geringe Konzentration von **3** in Lösung für eine enantioselective Reduktion ausreichend sein kann, darauf weisen die bisherigen Untersuchungen hin.

B.2. Aluminium–Element(IV)-Verbindungen (E(IV) = Ge, Sn)

B.2.1. Einleitung

Bereits 1859 berichten W. Hallwachs und A. Schafarick^[11] von einer Verbindung mit Aluminium-Kohlenstoff-Bindung. Es gelang ihnen die Darstellung des Sesquialuminiumhalogenides $R_3Al_2I_3$ durch Direktsynthese aus Aluminium und Alkyliodid. Bis mit Hilfe von Aluminiumalkyl-Verbindungen ein Durchbruch in der organischen Synthese gelang, vergingen aber weitere 100 Jahre. K. Ziegler und G. Natta nutzten erstmalig Aluminiumtrialkyl-Verbindungen als Katalysatoren in der Polyolefinsynthese.^[8] In dem von Ihnen entwickelten Niederdruckverfahren gelang es, auf katalytischer Basis mit Hilfe von Triethylalan und Titanhalogeniden aus Ethylen und Propylen Polyolefine zu synthetisieren.^[8] In den folgenden Jahren sind Aluminium-Organyle ein wesentlicher Bestandteil der industriellen Synthesechemie geworden^[48], und auch die homologen Organoborane, -silane und -stannane erfreuen sich eines immer größeren Interesses. Insbesondere die Fähigkeit, neuartiger C–C-Kupplungen in Anwesenheit von geeigneten Metallkatalysatoren machen Organylelement(IV)-Verbindungen zu wertvollen Reagenzien in der organischen Synthese.^[49] Der wachsende Anspruch an Regio- und Stereoselektivität in der organischen Synthese verlangt nach neuartigen, verbesserten Metallorganyl-Systemen als Reaktionspartner. Insbesondere mehrkernige Homometall-Verbindungen mit B–B- oder Sn–Sn-Bindungen erfreuen sich dabei eines stetig wachsenden Interesses, da sie zu einer erhöhten Stereoselektivität bei Metallierungsreaktionen führen.^[14] Bei Verwendung von Heterometall-Verbindungen anstelle von Homometall-Verbindungen findet man neben einer hohen Stereoselektivität zudem häufig eine erhöhte Regioselektivität.^[17] Al–Ge und Al–Sn-Systeme haben auf dieser Basis bereits Einzug in die organische Synthese gefunden. Beispielsweise wird eine in situ hergestellte Verbindung aus Lithiumtri(*n*-butyl)stannid und $AlEt_3$ unter anderem zur Stannylierung von Alkenen verwendet. Hierbei wird als Zwischenstufe eine $(nBu)_3SnAlEt_2$ -Einheit postuliert,^[18] welche man durch Umsetzung von Et_2AlCl mit $LiSn(nBu)_3$ in situ erzeugt.

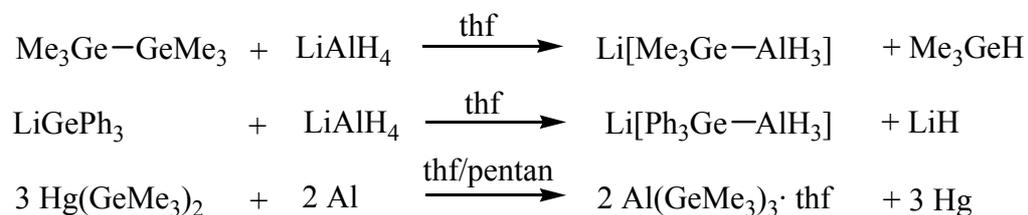


Die auf diese Weise erhaltenen Allylstannane sind aufgrund Ihrer Nucleophilie wichtige Zwischenprodukte bei der Reaktion mit Elektrophilen und finden so unter anderem in einem Teilschritt bei der Synthese von (\pm)-11,*O*(3)-Dihydropseudopterolide^[50] Anwendung. Auch bei

diastereoselektiven, intramolekularen Cyclisierungen von Allylstannanen mit Diketonen^[51] oder bei der Palladium katalysierten reduktiven Cyclisierung von Allylacetaten und Arylbromiden, werden in situ erzeugte Al–Sn-Verbindungen eingesetzt.^[52] Darüberhinaus finden Sn–Al- und Pb–Al-Zwischenstufen auch bei der Reaktion von α -Bromcarbonylen zu β -Hydroxycarbonylen Anwendung.^[53]

Die Synthese der Organylstannane aus funktionalisierten Allylsystemen in Anwesenheit von Triorganylalanen zeichnet sich durch hohe Regio- und Stereoselektivität aus.^[19] So werden in einem Überschuß eines Stannyl-Aluminium-Reagenzes keine Enon-, Keto- oder Ester-Funktionalitäten angegriffen. Statt dessen erfolgt die Stannylierung am geringst substituierten C-Atom des Allylsystems.^[54] Über die praktische Bedeutung in der organischen Synthese hinaus, gibt es bis jetzt über Al–E(IV)-Systeme (E = Ge, Sn) im Gegensatz zu Al–C-Verbindungen, kaum Untersuchungen. Al–C-Verbindungen können monomer, dimer oder oligomer vorliegen^[55], was durch die geringe Neigung des Aluminium-Atoms zur Bildung von Doppelbindungen bedingt ist. Die elektronische Sättigung des Aluminium-Zentrums erfolgt somit durch Aggregation.^[56] In jüngster Zeit treten zunehmend Aluminiumorganyle mit dreifach koordiniertem Al-Zentrum in den Vordergrund des chemischen Interesses.^[57] Ein Ersatz des Al-gebundenen Kohlenstoffs durch ein Silizium-Atom führt zu Al–Si-Verbindungen, für die es deutlich weniger Untersuchungen gibt. So sind bis jetzt nur wenig Verbindungen mit Al–Si-Bindung, wie z.B. $\text{Al}(\text{SiMe}_3)$ ^[58], $\text{tmp}_2\text{Al-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[59] und $[\text{Cl}_3\text{Al-Si}(\text{SiMe}_3)_3][\text{Lithf}_4]$ ^[60], bekannt. Für Al–Ge und Al–Sn-Verbindungen gibt es, trotz ihrer Anwendung in der organischen Synthese, kaum Informationen über ihre Konstitution und Struktur.

Die ersten Aluminium-Germanium-Verbindungen, wurden 1978 als Addukt $[\text{Ph}_3\text{GeAlH}_3]\text{Li}$ ^[61] bzw. $[\text{Me}_3\text{GeAlH}_3]\text{Li}$, sowie in Form eines Alanderivates $\text{Al}(\text{GeMe}_3)_3$ ^[62] beschrieben.



Für die Existenz einer Al–Ge-Verbindung dienten die gezielten Hydrolyseprodukte R_3GeH und $\text{Al}(\text{OH})_3$. ²⁷Al-NMR-Untersuchungen oder gar eine Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse gibt es dagegen für diese Verbindungen nicht.

Der erstmalige Nachweis einer Ge–Al-Bindung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gelang in

der Verbindung $\text{Ge}(\text{AlCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O})_4$ aus GeCp^*_2 und AlCl_3 1999 erhalten wurde. Ziel war einen zu Verbindung $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}_6^*$ analogen germaniumzentrierten Aluminiumcluster darzustellen.^[63] Kurze Zeit später konnte auch die erste Aluminat-Verbindung $(\text{Et}_2\text{O})_n\text{Li}[\text{MeAl}(\text{GePh}_3)_3]$ ^[64] mit einer Al–Ge-Bindung ausgehend von Me_2AlCl erhalten werden. Anhand von Daten der Röntgenstrukturanalyse, sowie ^{27}Al -NMR-Untersuchungen wurden Einblick in deren Struktur erhalten. Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen ergaben sich überzeugende ^{27}Al -NMR-spektroskopische Hinweise für die Existenz eines dreifachkoordinierten Aluminium-Zentrums in der Verbindung $\text{tmp}_2\text{AlGePh}_3$.^[20] Um aber Aufbau und Reaktivität von Al–Ge-Systemen beschreiben und beurteilen zu können, sind weitere Verbindungen nötig, die mit Hilfe der verschiedenen analytischen Methoden charakterisiert werden. Ergänzende Untersuchungen von IR-, Raman-, Heterokern-NMR- und Massenspektroskopie sowie, soweit dies möglich ist, durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen, sollten eine detaillierte Beschreibung der Al–Ge-Bindungssituation ermöglichen. Die experimentellen Daten an dreifach und vierfach koordinierten Al–Ge-Systemen, sollte mit theoretisch berechneten Daten an Modellsystemen zu einem Verständnis der Al–Ge-Bindung führen.

Auch Al–Sn-Verbindungen wie $\text{Li}[\text{Me}_3\text{Sn–AlMe}_3]$ ^[65], $^n\text{Bu}_3\text{Sn–AlMe}_2$ ^[50], $\text{Li}[^n\text{Bu}_3\text{Sn–AlMe}_3]$ ^[66], $^n\text{Bu}_3\text{Sn–AlEt}_2$ ^[67] und $\text{tmp}_2\text{Al–SnMe}_3$ ^[55] werden in der Literatur vereinzelt beschrieben. Bisher gibt es für diese Verbindungsklasse aber kaum Untersuchungen zum Nachweis der Al–Sn-Bindung. Lediglich für das $\text{Me}_3\text{Sn–AlMe}_3$ -Addukt gibt es ^1H -NMR-Daten. Aus den unterschiedlichen Kopplungskonstanten zu den ^{119}Sn -Kernen zwischen den an das Al-Zentrum ($^3J(^1\text{HCAI}, ^{119}\text{Sn})$) und den an das Sn-Zentrum ($^2J(^1\text{HC}, ^{119}\text{Sn})$) gebunden Methyl-Protonen wurde die Existenz der Al–Sn-Bindung belegt. Die Verbindung zersetzt sich laut Literatur oberhalb von 0°C innerhalb von 24 h zu $\text{Li}[\text{AlMe}_4]$, SnMe_4 und $\text{Li}[\text{Sn}(\text{SnMe}_3)_3]$.^[65]

Für Sn(II) kann unter Nutzung der s-Elektronen am Sn-Atom bei der Umsetzung von $[^t\text{BuNSn}]_4$ mit Al_2Cl_6 ein Addukt von Sn(II) an AlCl_3 erhalten werden. Die Röntgenstruktur der Verbindung $[^t\text{BuNSn}]_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$ zeigt eine näherungsweise kubische $[^t\text{BuNSn}]_4$ -Einheit, bei der die Sn-Atome einer Fläche durch zwei AlCl_3 -Einheiten koordiniert sind. Die Sn–Al-Abstände betragen $2.78(1) \text{ \AA}$.^[68]

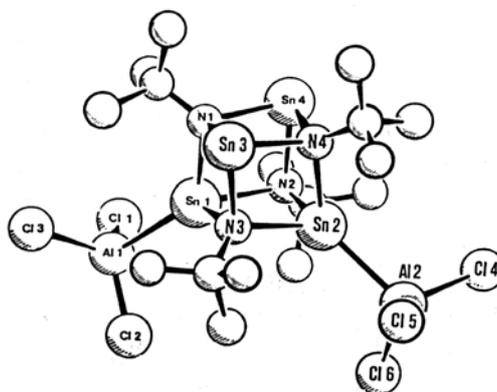


Abb. 27: Struktur von $[t\text{-BuNSn}]_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$.^[68]

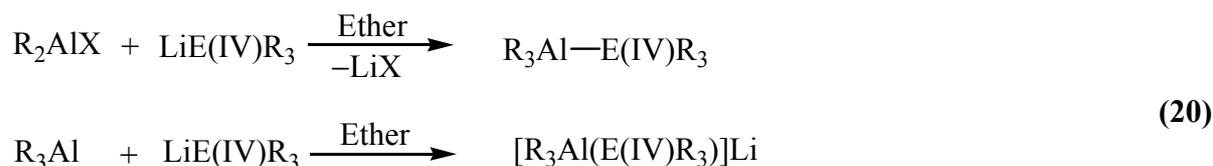
In jüngerer Zeit gelang es unter Verwendung des niederen Homologen Bor anstelle von Aluminium, eine Vielzahl von Heterometall-Verbindungen mit B–Ge, B–Sn und B–Pb-Bindungen aufzubauen und ausführlich zu charakterisieren.^[21] Die bei der Analyse der B–E(IV)-Bindungen (E = Si, Ge, Sn) beobachtete ungewöhnliche Verkürzung der Bindung bei einem Wechsel von einem dreifach zu einem vierfach koordinierten Bor-Zentrum, ist nicht vollständig verstanden. Die Daten weisen allerdings darauf hin, daß eine Korrelation zwischen der beobachteten Länge der Bindung und dem Betrag der negativen Partiaalladung am Bor-Zentrum besteht.^[20a] Um dieses Phänomen besser verstehen zu können, erschien eine Untersuchung an verwandten Al–E(IV)-Systemen (E(IV) = Si, Ge, Sn) erforderlich. Hierbei sollten neue Al–Ge-Strukturen mit einem drei- bzw. vierfach koordiniertem Al-Zentrum untersucht, sowie von Rechnungen an Modellverbindungen begleitet werden, damit Erkenntnisse über die Natur von Heterometall-Verbindungen gewonnen werden. Dies ist notwendig, um in Zukunft gezielt Al–E(IV)-Verbindungen (E(IV) = Si, Ge, Sn), die eventuell auch den hohen Anforderungen an Regio- und Stereoselektivität der organischen Synthese genügen, aufbauen zu können.

B.2.2. Darstellung von Lithiumtriorganylgermaniden und -stanniden

Eine häufig verwendete Methode zur Erzeugung von neuen Metall–Metall-Bindungen nutzt Metallaustausch-Reaktionen. Ausgehend von lithiierten E(IV)-Verbindungen lassen sich entweder in einer Salzeliminierungsreaktion oder durch Bildung Addukt-Bindung neue Al–E(IV)-Bindungen knüpfen (E = Ge, Sn)(siehe Gl. (20)).^{[69][20a]}

Die hierfür notwendigen lithiierten Verbindungen sind gut zugänglich, ihre Darstellung und

Charakterisierung wird im folgenden kurz beschrieben.

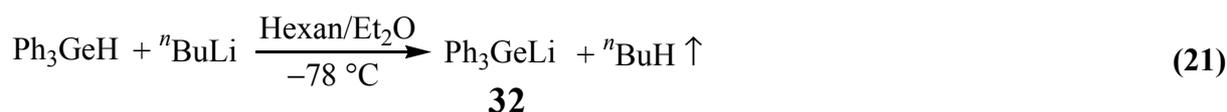


X = Br, Cl

E(IV) = Si, Ge, Sn

B.2.2.1. Darstellung von Lithiumtriphenylgermanid, 32

Lithiumtriphenylgermanid kann in einer einfachen und eleganten Synthese aus Hydridotriphenylgerman^[21] hergestellt werden. Ph₃GeH wird durch Zugabe von ⁿBuLi in Et₂O/thf quantitativ metalliert (Gl. (21)).^[70]



Bei der Reaktion nach (Gl. (21)) entstehen keine unerwünschten Nebenprodukte. Das Metallat kann in situ weiter umgesetzt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung finden sich Signale im aromatischen Bereich für die Phenyl-Gruppen, im ⁷Li-NMR-Spektrum liegt das Signal bei δ⁷Li = 1.4.

B.2.2.2. Darstellung von Lithium(dimethyl)(tri(*tert.*-butyl)silyl)germanid, 34

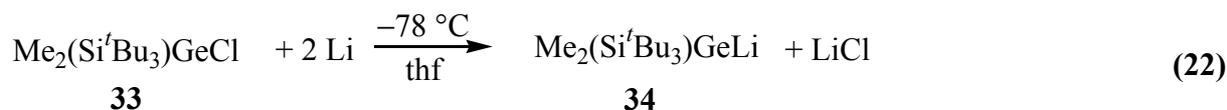
Durch die Verwendung eines Me₂(^tBu)₃Si)Ge-Fragmentes, soll durch Modifikation der elektronischen Umgebung am Ge-Atom, vor allem aber durch den großen Raumbedarf dieser Gruppen, der Aufbau eines dreifach koordinierten Alans (Me₂(^tBu)₃Si)Ge)_n-AlX_{3-n} ermöglicht werden.

Daß sich die Supersilyl-Gruppe ^tBu₃Si- zur Stabilisierung von Bindungen gut eignet, zeigen unter anderem Untersuchungen an Disilenen, bei denen ebenfalls auf die Supersilyl-Gruppe zurückgegriffen wurde.^[71]

Ein unsymmetrische Substitution am Germanium kann eventuell helfen, die Neigung zur Bildung von Einkristallen neuartiger Al-Ge-Verbindungen zu erhöhen. Um sie erstmalig auch einer Untersuchung durch Röntgenstrukturanalyse zugänglich zu machen.

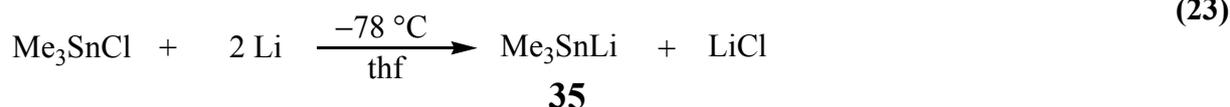
Die Verbindung Me₂(Si^tBu₃)GeLi kann nach Gl. (22) aus dem Chlorid **33** bei -78 °C dargestellt

werden.



Das erhaltene Lithiumgermanid **34** weist im ^{29}Si -NMR-Spektrum eine Verschiebung von $\Delta(\delta^{29}\text{Si}) = 1.4$ zu tiefem Feld gegenüber dem Edukt **33** auf. Diese Entschirmung des Si-Zentrums resultiert aus der veränderten Umgebung am Ge-Zentrum. Die ^7Li -NMR-Verschiebung beträgt $\delta^7\text{Li} = 3.3$ und liegt in einem Bereich, wie man es für eine Ge–Li-Bindung erwarten würde. In einer ausschließlich ionischen Li-Verbindung, wie sie z.B. im CpLi vorliegt^[69] findet man das ^7Li -NMR-Signal bei $\delta^7\text{Li} = -8$. In dem ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man einen abschirmenden Effekt, welchen die Li-Koordination auf das Ge-Zentrum bewirkt. Im Vergleich zu dem entschirmenden Effekt, der mit einer Ge–Cl-Bindung verbunden ist, beobachtet man eine Verschiebung des Signales für die Ge-Methyl-Protonen um $\Delta(\delta^1\text{H}) = 0.3$ zu hohem Feld. Die auf den ersten Blick ungewöhnlichen NMR-Verschiebungen – eine Abschirmung der an die GeC-Atome gebundenen ^1H -Atome einerseits und eine Entschirmung des an das Ge-Atom gebundenen ^{29}Si -Zentrum andererseits – lassen sich unter Zuhilfenahme von Partialladung am Germanium-Zentrum verstehen. Im Falle der GeCl-Verbindung besitzt das Germanium-Atom aufgrund des starken Elektronenzugs durch das elektronegative Chlor sowohl gegenüber den Methyl-Gruppen als auch gegenüber dem Supersilyl-Substituenten eine positive Partialladung. Ein Ersatz des Chlors gegen Lithium führt zu einer Verringerung der positiven Partialladung am Germanium-Zentrum. Liegt diese zwischen den Partialladungen der Methyl-Gruppen und der des Si-Atoms der Supersilyl-Gruppe, ist der beobachtete Effekt zu erwarten. Letztlich führt dies auch zu einer Tieffeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale für die t Butyl-Gruppen um das Si-Zentrum.

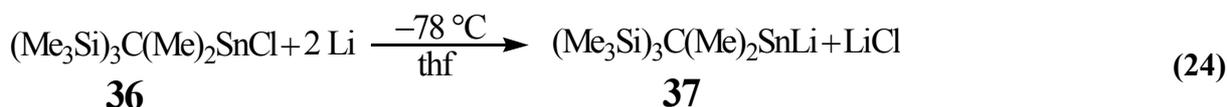
B.2.2.3. Darstellung von Lithiumtrimethylstannid, **35**^[72]



Me_3SnLi kann aus Me_3SnCl mit zwei Äquivalenten Lithium-Pulver in thf dargestellt werden. Man erhält eine schwarz-gelbe Reaktionslösung, die durch ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie untersucht wird. Ein ^{119}Sn -NMR-Signal bei $\delta^{119}\text{Sn} = -179$ zeigt eine erfolgreiche Umsetzung.^[73] Auf-

grund der geringen Stabilität^[55] der Me_3SnLi -Verbindung muß die nach Gl. (23) erhaltene Reaktionslösung innerhalb eines Tages mit den entsprechenden Aluminiumverbindungen umgesetzt werden.

B.2.2.4. Darstellung von Lithiumtris(tri(methylsilyl)methyl)di(methyl)stannid, 37



Durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}(\text{Me})_2\text{SnCl}$ mit zwei Äquivalenten Lithium wird die lithiierte Zinnverbindung **37** erhalten. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt eine charakteristische Verschiebung bei $\delta^{119}\text{Sn} = -78$. Dies entspricht einer Hochfeldverschiebung gegenüber der eingesetzten Chlorverbindung **36** von $\Delta(\delta^{119}\text{Sn}) = 107$. Das Signal liegt in einem Bereich, wie er für lithiierte Sn-Verbindungen beobachtet wird. Ein Signal bei $\delta^{119}\text{Sn} = -13$ findet man für ${}^i\text{Pr}_3\text{SnLi}$ ^{[73][74]}. Für Me_3SnLi ^[75] in thf liegt das ^{119}Sn -NMR-Signal bei $\delta^{119}\text{Sn} = -179$.^[73] Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **36** findet sich eine Verschiebung der Sn-Methyl-Protonen hin zu hohem Feld.

B.2.3. Darstellung von Aluminium-Germanium-Verbindungen

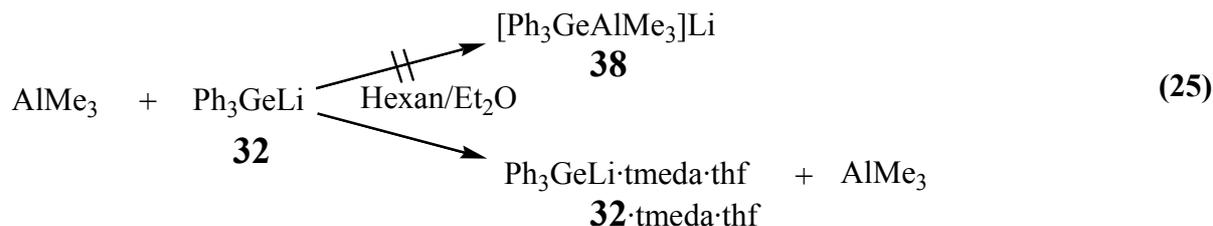
B.2.3.1. Umsetzung von Lithiumtriphenylgermanid mit Trimethylalan

Bei einer Umsetzung von Ph_3GeLi mit AlMe_3 wird ein Addukt von $[\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{AlMe}_3]^-$ erwartet, in Analogie zu der Umsetzung von AlH_3 mit Ph_3GeLi , wobei die Existenz des Aluminates $[\text{Ph}_3\text{GeAlH}_3]^-$ durch die charakteristische ^{27}Al -NMR-Verschiebung bei $\delta^{27}\text{Al} = 109$ sowie ${}^1\text{H}$ - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt wird. Aufgrund der Integrale im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann eine vielfache thf-Koordination am Li-Zentrum geschlossen werden. Das IR-Spektrum zeigt charakteristische νAlH -Valenzschwingungen bei 1727 und 1683 cm^{-1} .^[20]

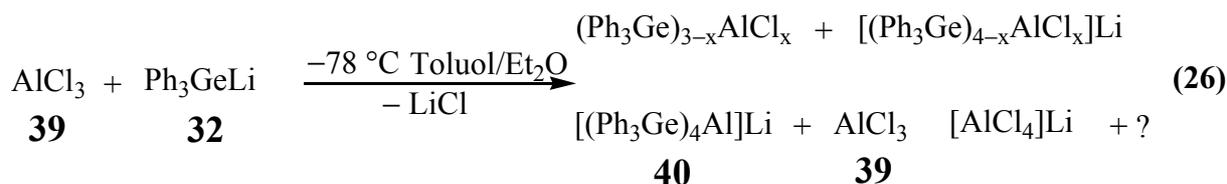
Eine verwandte Reaktion ist auch für das homologe Bor bei der Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ mit Ph_3GeLi bekannt. Das $\text{Li}[\text{Ph}_3\text{GeBH}_3]$ kann durch Zugabe von tmeda als Li-Salz $\text{tmeda} \cdot \text{Li}[\text{Ph}_3\text{GeBH}_3]$ kristallisiert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Hingegen läßt sich bei einer Umsetzung von Ph_3GeLi mit AlMe_3 keine Addukt-Bildung nachweisen. Die im ^{27}Al -NMR-Spektrum gefundene Verschiebung ist identisch mit der für AlMe_3 ($\delta^{27}\text{Al} = 157$)^{[37][76]} und liegt nicht in dem für ein tetrakoordiniertes Aluminat erwarteten Bereich. Auch die Zugabe von tmeda bewirkt keine Ge-Al-Wechselwirkung durch Komplexe-

rung des Li-Zentrums. Statt dessen kristallisieren bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle von $\text{Ph}_3\text{GeLi}\cdot\text{tmeda}\cdot\text{thf}$, **32** $\cdot\text{tmeda}\cdot\text{thf}$, aus. Eine mögliche Erklärung für die geringe Neigung von AlMe_3 zur Bildung eines Germylaluminats ist das Vorliegen von Dimeren $(\text{AlMe}_3)_2$ -Einheiten in Lösung. Das Dimer/Monomer-Gleichgewicht liegt nach $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen auf Seiten des Dimers ($\Delta H = 84\text{ kJ/mol}$). Dieser Enthalpiebetrag muß bei der Bildung einer Al-Ge-Addukt-Bindung erst aufgebracht werden. ^[69]



B.2.3.2. Umsetzung von Lithiumtriphenylgermanid mit Trichloralalan



Bei der Umsetzung von AlCl_3 mit Ph_3GeLi detektiert man im $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum neben einem scharfen Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 104$ ein breites Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 130$ und 60 . Da für Al-Ge-Verbindungen bisher nur wenig Vergleichsdaten gibt, läßt sich auf der Basis der $^{27}\text{Al-NMR}$ -Verschiebung kaum etwas über den tatsächlichen Aufbau der Al-Spezies aussagen. Die gefundene Verschiebung bei $\delta^{27}\text{Al} = 104$ liegt nahe bei der beschriebenen $^{27}\text{Al-NMR}$ -Verschiebung für das Aluminat $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$ (siehe Kapitel **B.2.4.7.**). Ein Ersatz der Me_3Sn -Gruppen gegen Ph_3Ge -Gruppen läßt keinen starken Einfluß auf die elektronische Umgebung am Al-Zentrum erwarten. Das Aluminat $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_4\text{Al}]^-$, **40**, sollte deshalb im $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum zu einem Signal mit einer sehr ähnlicher Verschiebung führen. Die geringe Halbhöhenbreite des beobachteten Signals legt nahe, daß es sich um ein symmetrisches vierfach koordiniertes Al-Zentrum handelt.

Es ist bekannt, daß in diesem Verschiebungsbereich ebenfalls das Signal für das Tetrachloraluminat $[\text{AlCl}_4]^-$, zu finden ist. Untersuchungen mit Hilfe der $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektroskopie an

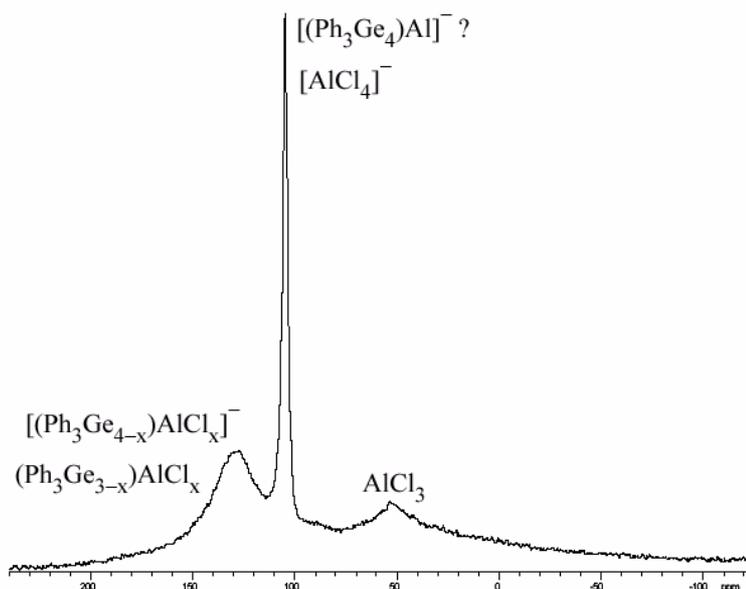


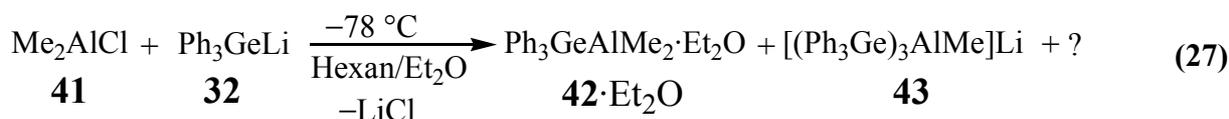
Abb. 28: ^{27}Al -NMR-Spektrum der Reaktion von AlCl_3 mit Ph_3GeLi nach Gl. (26).

Lösungen von AlCl_3 in thf zeigen, daß sich neben dem Signal für $\text{thf}\cdot\text{AlCl}_3$ bei $\delta^{27}\text{Al} = 63$ auch immer geringe Mengen des Aluminats $[\text{AlCl}_4]^-$ vorliegen, die einem Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 102$ zugeordnet werden können.^[77] In Einklang damit, läßt sich das Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 60$ dem eingesetzten Edukt $\text{thf}\cdot\text{AlCl}_3$ zuordnen, wohingegen das Hauptsignal vom Tetrachloroaluminat $[\text{AlCl}_4]^-$ stammt. Das breite Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 130$ läßt sich nicht mit Sicherheit mit einer einzigen Aluminium-Spezies verbinden. Aufgrund der Lage der Verschiebung und der Breite des Signals ist ein Gemisch aus Aluminat-Spezies der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_{4-x}\text{AlCl}_x]^-$ oder Alan-Spezies wie $(\text{Ph}_3\text{Ge})_{3-x}\text{AlCl}_x\cdot\text{thf}$ denkbar. Ob nur eine oder mehrere Spezies entstanden sind, läßt sich aus dem ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht ableiten. Jedoch zeigen bisherige Untersuchungen von Alan- und Aluminat-Verbindungen insbesondere auch mit Oxo-Substituenten, daß bei der Umsetzung von Aluminium-Verbindungen selten nur ein Produkt erhalten wird. Statt dessen entstehen Produktgemische der Zusammensetzung $\text{R}^1_{4-x}\text{AlR}^2_x^-$, und $\text{R}^1_{3-x}\text{AlR}^2_x$. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum legt auch für die Reaktion von AlCl_3 mit Ph_3GeLi nahe, daß mehrere Produkte entstanden sind.

B.2.3.3. Darstellung von Dimethyl(triphenylgermyl)alan-Diethylether, **42**· Et_2O

Setzt man Me_2AlCl mit genau einem Äquivalent Ph_3GeLi in Hexan/ Et_2O um, so erhält man in 20% Ausbeute $\text{Me}_2\text{Al}(\text{GePh}_3)$, **42**, neben dem bereits beschriebenen Lithiumtris(triphenylger-

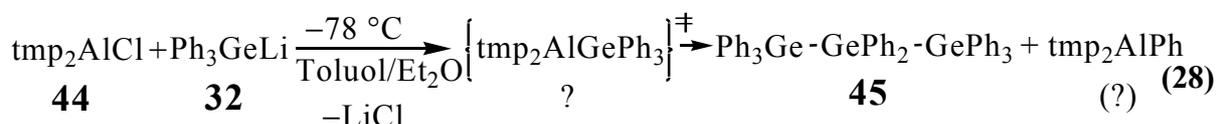
myl)aluminat, **43**. Die Verbindung **42** kristallisiert in Form von farblosen Prismen und wird mit Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



Das ²⁷Al-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt Signale bei δ²⁷Al = 189 und 160 für das Aluminat **43** und das Alan **42**. Eine exakte Zuordnung der Signale zu den Verbindungen **42** und **43** ist aufgrund eines Vergleichs mit den Werten in der Literatur für das Aluminat,^[20] sowie durch ²⁷Al-NMR-Untersuchungen an gelösten Kristallen des Alans möglich. Die Umsetzung zeigt, daß eine Reaktion nach Gl. (27) unter LiCl Abspaltung zu der monosubstituierten Alan-Spezies **42** und nicht wie bisher beschrieben ausschließlich zu dem Aluminat **43** führt. Die Bildung von **43** kann aber nicht völlig unterdrückt werden.

Dies ist ein weiteres Beispiel für die Komplexizität der Al-Ge-Chemie in der eine Vielzahl von Reaktionsprodukt entstehen, sofern der sterische Anspruch am Al-Zentrum dies ermöglicht.

B.2.3.4. Darstellung von Octaphenyldigerman, **45**

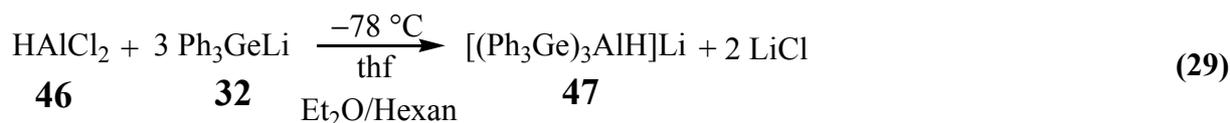


Setzt man tmp₂AlCl mit Ph₃GeLi um, werden nach mehreren Wochen farblose Kristalle der bereits literaturbekannten Verbindung (Ph₃Ge)₂GePh₂, **45**, erhalten.^[78] Die Entstehung des Trigermans ist bis jetzt nicht verstanden. Aus dem ²⁷Al-NMR-Spektrum der Reaktionslösung lassen sich keine Rückschlüsse auf zusätzliche Reaktionsprodukte gewinnen. Das ²⁷Al-NMR-Signal ist mit δ = 61 nicht von dem Signal des Eduktes tmp₂AlCl zu unterscheiden und liegt in einem Bereich, der durch ein breites Signal für die ²⁷Al-Bestandteile des Glases, der verwendeten NMR-Sonde und des NMR-Probenrohrs, überlagert wird (Glasberg im ²⁷Al-NMR-Spektrum). Aufgrund der großen Halbhöhenbreite für dreifach koordinierte Al-Zentren ist eine Detektion im ²⁷Al-NMR-Spektrum neben dem Glasberg schwierig. Eventuell führen Verunreinigungen des Eduktes **32** mit Ph₃GeH aus dem Herstellungsprozeß zu einem Abbau einer intermediären Al-Ge-Verbindung unter Ausbildung des Trigermans. Eine ähnliche Reaktion wird auch bei der Umsetzung von tmp₂AlBr mit Ph₃SnLi beobachtet. In diesem Fall wird Ph₃Sn-SnPh₃ als Produkt neben dem Dialan tmp₂Al-Altmp₂ erhalten.^[20a] Auch tmp₂Al-SnMe₃ zersetzt sich zu

tmp₂AlMe und (Me₃Sn)_x wie Untersuchungen von I. Krossing und K. Knabel zeigen.^{[20a][55]}

B.2.3.5. Darstellung von Lithiumtris(triphenylgermyl)hydridoaluminat·3 Tetrahydrofuran, 47·3 thf

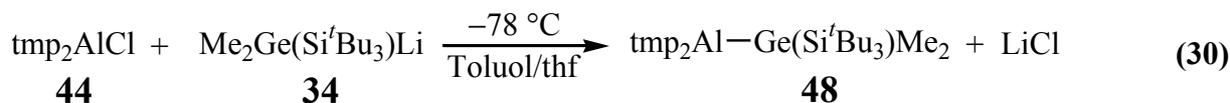
Bei der Reaktion von HAlCl₂ mit Ph₃GeLi in etherischer Lösung erhält man das Aluminat **47**·3 thf in Form von farblosen hydrolyseempfindlichen Kristallen (Gl.(29)).



Im ²⁷Al-NMR-Spektrum der aufgelösten Kristallen beobachtet man ein breites Signal bei δ²⁷Al = 71. Die Halbhöhenbreite beträgt h_{1/2} = 5350 Hz. Das ⁷Li-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei δ⁷Li = 0.1. Im Raman-Spektrum beobachtet man die charakteristische νAlH-Schwingung als Bande bei 1586 cm⁻¹. Im IR-Spektrum findet sich eine breite Bande um 1600 cm⁻¹.

B.2.3.6. Darstellung von Bis(-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)((dimethyl)(tri(-tert.-butyl)silyl)germyl)alan, 48

Bei Verwendung von Ph₃GeLi mit einem Ph₃Ge-Fragment ist es bisher nicht gelungen eine dreifach koordinierte Germylalan darzustellen und durch Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Die Substitution der Phenyl-Reste durch eine sterisch anspruchsvolle Supersilyl-Gruppe (^tBu)₃Si- und zwei Methyl-Gruppen soll die Al-Ge-Bindung sterisch abschirmen und einen Zerfall in das Digerman erschweren.



Eine Umsetzung von tmp₂AlCl mit LiGe(Me₂)(Si(^tBu)₃) führt zu der ersten gesicherten Al-Ge-Verbindung mit einem dreifach koordiniertem Al-Zentrum. Die sich aus der Reaktionslösung ausscheidende Einkristalle, konnten durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Es handelt sich um die Verbindung **48**.

Gelösten Kristalle von **48** zeigen im ²⁷Al-NMR-Spektroskopie nur ein breites Signal bei δ²⁷Al = 60. Ein dreifach koordiniertes Aluminium-Zentrum sollte aber auch zu einem breiten Signal im ²⁷Al-NMR-Spektrum führen. Charakteristisch ist die Verschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum mit δ²⁹Si = 23.3 zu tiefen Feld hin gegenüber dem Edukt **34** (δ²⁹Si = 16.6). Das Signal für das

tmp-Methyl-Proton liegt bei $\delta^1\text{H} = 1.41$ und ist geringfügig entschirmt im Vergleich zu dem Edukt tmp_2AlCl . Es liegt sehr nahe bei dem für das Alan $\text{tmp}_2\text{AlSi}(\text{SiMe}_3)_3$ gefundenen Wert ($\delta^1\text{H} = 1.49$)^[55]. Eine geringe Entschirmung kann man ebenfalls für die Methyl-Protonen am Ge-Zentrum beobachten. Die Breite des Signals für die tmp-Methylprotonen läßt eventuell auf eine eingeschränkte Rotation um die Al–N-Bindung schließen. Ähnliches wurde auch von I. Krossing bei dem Alan $\text{tmp}_2\text{AlSi}(\text{SiMe}_3)_3$ beobachtet. Die Tieftemperatur ^1H -NMR-Messung führten zu einer Aufspaltung des Signals in zwei getrennten Signalen, die ab $-15\text{ }^\circ\text{C}$ koaleszieren.^[55] Das Massenspektrum von **48** zeigt deutlich zwei Peaks für $[\text{tmp}_2\text{Al}^+]$ und $[\text{Me}_2\text{GeSi}^t\text{Bu}_3^+]$ als Fragmente mit der höchsten Molekülmasse. Letzteres läßt sich neben der exakten Masse auch aufgrund eines für Germanium typischen Isotopen-Musters eindeutig zuordnen.

B.2.4. Darstellung von Aluminium–Zinn-Verbindungen

Ein zentrales Problem bei der Umsetzung von Lithiumtriorganylstannanen mit Aluminiumverbindungen ist die geringe Stabilität der Al–Sn-Bindung. Dies ist bereits in der Literatur ausführlich diskutiert und führt zum Abbau potentieller Al–Sn-Bindungen unter Bildung von Di- und Oligostannanen^[62]. Letztlich scheinen die Homometall-Verbindungen als thermodynamische Endprodukte bevorzugt zu entstehen.

Während Ph_3GeLi leicht herstellbar ist und zu gut kristallisierenden Al–Ge-Verbindungen führt, fallen bei der Umsetzung von Ph_3SnLi mit Al-Verbindungen ausschließlich die schon bekannten Di- und Hexastannane an.^[75]

Eine denkbare Möglichkeit, die Bildung des Distannans zu verhindern und eine Al–Sn-Bindung gegen Angriffe abzuschirmen, besteht darin, den sterischen Anspruch der Substituenten beider Reaktionspartner zu erhöhen. Dies kann einerseits am Al-Zentrum mit einem sperrigen tmp-Liganden sowie, andererseits durch die Einführung von sperrigen Gruppen am Sn-Atom geschehen. Beispielsweise dient ein $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{C}$ -Fragmentes am Sn-Zentrum diesem Zweck. Wenn auch der sterische Anspruch nicht ausreicht, um die Bildung eines Distannans zu unterdrücken, so kann eventuell dessen Bildung erschwert bzw. die Stabilität der Sn–Sn-Bindung herabgesetzt werden. Ähnliche Überlegungen führten auch zu dem dreifach koordinierten Alan $\text{tmp}_2\text{AlGe}(\text{Me}_2)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$, **48**.

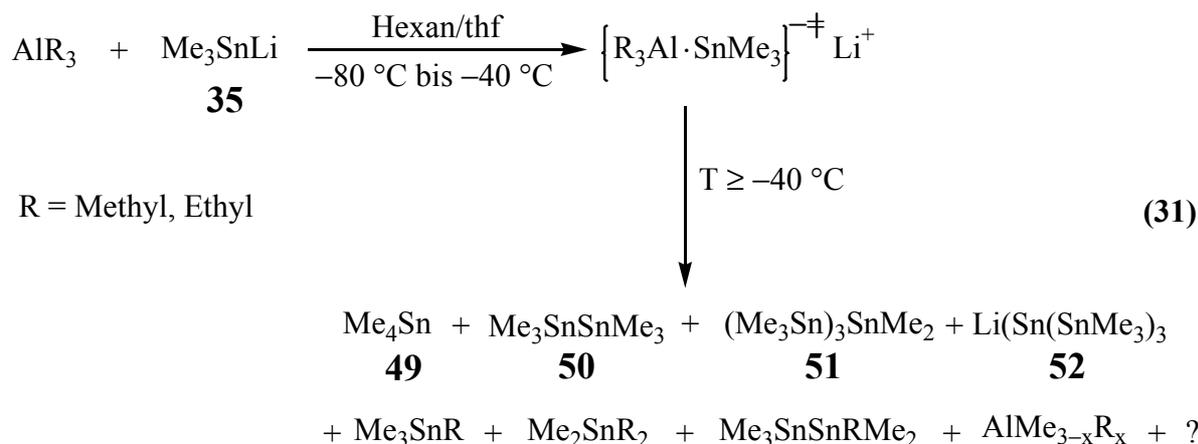
Darüberhinaus sollte eine unsymmetrische Substitution unter Verwendung einer sperrigen Gruppe und zwei kleinen Methylgruppen am Sn-Atom die Fähigkeit zur Kristallisation erhöhen.

Im Gegensatz zu der eben beschriebenen Substitution mit möglichst sperrigen Substituenten am Sn- und Al-Zentrum kann man auch den Weg eines möglichst geringen sterischen Anspruchs am Sn-Atom verfolgen. Neben der Substitutionsreaktion ist dann eine Addukt-Bildung unter Erhöhung der Koordinationszahl am Al-Zentrum denkbar. Diese kann zur Stabilisierung von Al-Sn-Verbindungen beitragen. Unter Verwendung von Me_3SnLi sind in der Literatur Beispiele wie die Aluminate $\text{Li}[\text{Me}_3\text{Sn}-\text{AlMe}_3]^{[65]}$ und $\text{Li}[\textit{n}\text{But}_3\text{Sn}-\text{AlMe}_3]^{[66]}$ bekannt. Die ausschließliche Charakterisierung dieser Verbindungen auf Basis der ^1H -NMR-Spektroskopie ist jedoch unbefriedigend. Einerseits sollte eine Untersuchung mit Hilfe der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie eine Aussage über die Koordination am Al-Zentrum ermöglichen. Aus den ^{119}Sn -NMR-Spektrum können andererseits Informationen über die bei der Zersetzung entstandenen Produkte erhalten werden. Beides sollte zu einem detaillierten Bild der Addukte-Bildung zwischen R_3SnLi und AlR_3 beitragen und helfen, die hohe Reaktivität der Al-Sn-Verbindungen zu verstehen.

B.2.4.1. Umsetzung von Lithiumtrimethylstannid mit Trimethylalan

Das in der Literatur beschriebene Addukt von Me_3SnLi und AlMe_3 ist mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht worden. Auf Basis des Verhältnisse der ^1H -NMR-Signale für die unterschiedlichen Methylprotonen, sowie mit den Kopplungen zwischen ^1H und ^{119}Sn wird die Bildung des Aluminats $\text{Li}[\text{Me}_3\text{Sn}-\text{AlMe}_3]^{[65]}$ postuliert ($^2\text{J}(^1\text{HC}, ^{119}\text{Sn}) = 17.2 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(^1\text{HCAI}, ^{119}\text{Sn}) = 29.6 \text{ Hz}$). Die NMR-Untersuchungen wurden bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Durch den Vergleich mit literaturbekannten Kopplungskonstanten, konnte die Bildung von Nebenprodukten, wie Me_6Sn_2 und SnMe_4 ausgeschlossen werden.

Eine Umsetzung von Me_3SnLi mit AlMe_3 bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wird nach Beendigung der Reaktion bis auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und bei dieser Temperatur in einem Tieftemperatur-NMR-Experiment untersucht. Es kann weder im ^{27}Al - noch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Hinweis auf die Bildung eines Adduktes gefunden werden, denn im ^{27}Al -NMR-Spektrum wird ein Signal im Bereich des eingesetzten Edukts^{[37][76]} beobachtet. Im ^{119}Sn -Spektrum findet man kein Signal für das lithiierte Edukt. Statt dessen detektiert man ^{119}Sn -NMR-Signalen für Me_4Sn , **49**, Me_3Sn_2 , **50**,^[79] $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SnMe}_2$, **51**,^[79a] sowie $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SnLi}$, **52**.^[80]



B.2.4.2. Umsetzung von Lithiumtrimethylstannid mit Triethylalan

Die entsprechende Umsetzung von Me_3SnLi mit AlEt_3 führt bei $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ zu einem ^{27}Al -NMR-Signal im Bereich des eingesetzten Edukts AlEt_3 .^[76] Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann eine Vielzahl von Signalen beobachtet werden, die sich beim Vergleich mit der Literatur einer Sn-Verbindung zuordnen lassen, wie in Abb. 29 gezeigt. Neben den bereits bei der Umsetzung mit AlMe_3 beobachteten ^{119}Sn -NMR-Signale können noch Methyl-Ethyl-substituierte Sn-Verbindungen wie, Me_2SnEt_2 ($\delta^{119}\text{Sn} = 27$)^[81], Me_3SnEt ($\delta^{119}\text{Sn} = 7$)^[81] und $\text{Me}_3\text{SnSnEtMe}_2$ ($\delta^{119}\text{Sn} = -87, -101$)^[79a] durch ihre charakteristische Verschiebung nachgewiesen werden. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum kann der Austausch von Methyl- gegen Ethyl-Gruppen aufgrund der ähnlichen Abschirmung zwischen AlMe_3 ($\delta^{27}\text{Al} = 157$) und AlEt_3 ($\delta^{27}\text{Al} = 154$) und der Halbhöhenbreite der Signale, nicht mehr aufgelöst werden.

Bei den Untersuchungen zur Bildung von Addukten aus Me_3SnLi und AlR_3 werden ab $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ keine stabilen Addukte mehr beobachtet. Dies widerspricht den in der Literatur gemachten Beobachtungen, nach dem das $\text{Li}[\text{Me}_3\text{Sn}-\text{AlMe}_3]$ -Addukt bis $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ stabil sein soll.

Der Austausch von Alkylgruppen, wie er sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum verfolgen läßt, ist ein Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen Aluminium und Sn bei noch tieferen Temperaturen. Die Heterokern-NMR-Untersuchung zeigt die hohe Reaktivität von Al-Sn-Systemen, die zu einer Vielzahl von Sn-Produkten unter Alkylgruppenwanderung führen. Hinweise auf die Bildung von $[\text{R}_4\text{Al}]^-$ -Ionen gibt es nach dem ^{27}Al -NMR-Spektrum nicht.

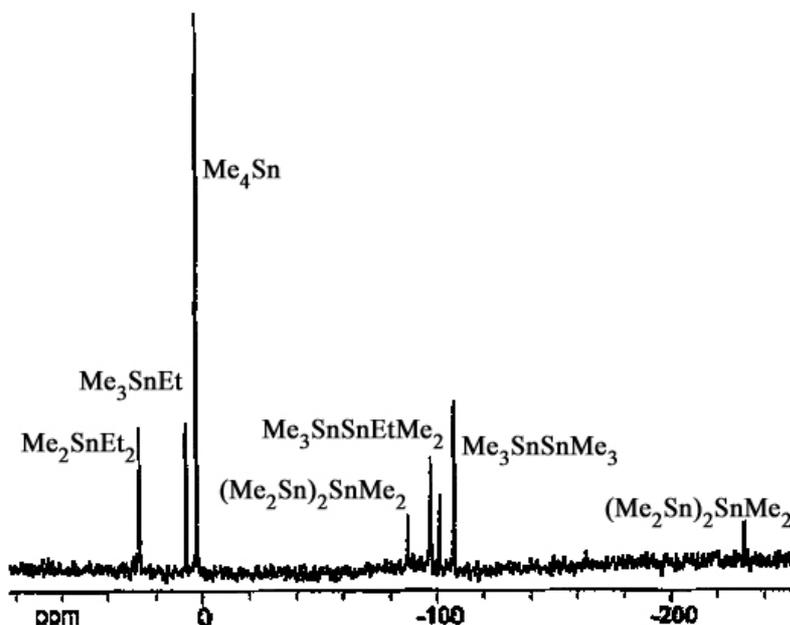
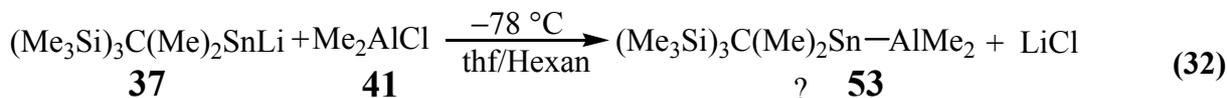


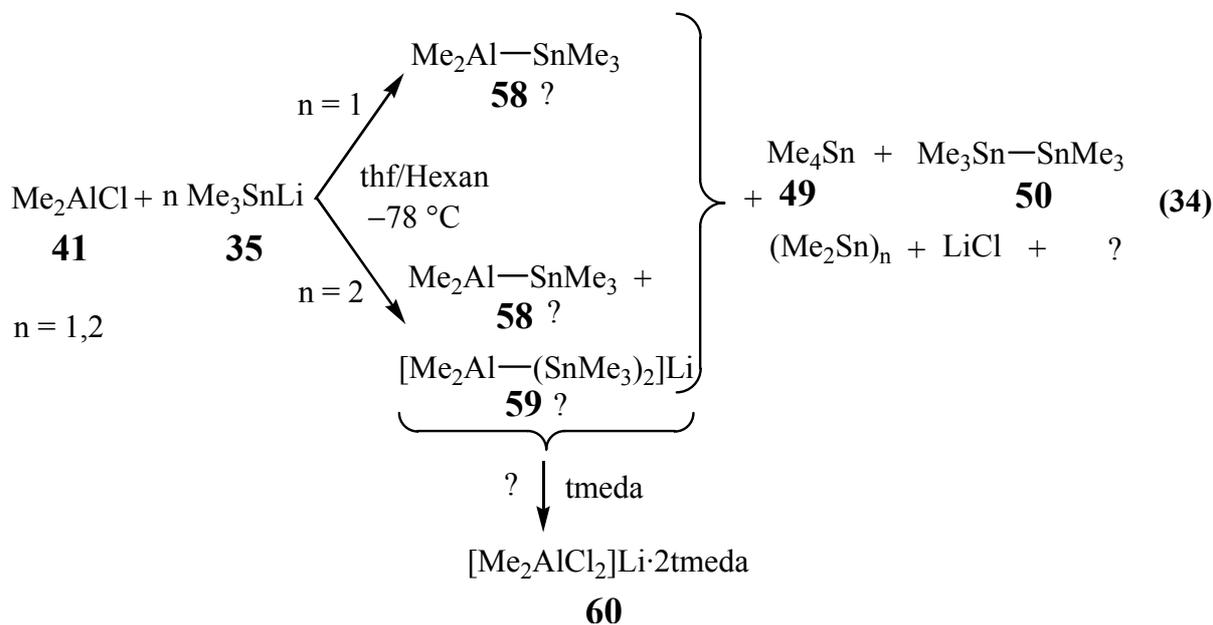
Abb. 29: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Umsetzung von AlEt_3 mit Me_3SnLi nach Gl. .

B.2.4.3. Umsetzung von Lithium(tris(trimethylsilyl)methyl)dimethylstannid mit Dimethylchloralan



Bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSnMe}_2\text{Li}$, **37**, mit Me_2AlCl , erhält man im ^{27}Al -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 50$ mit einer Schulter bei $\delta^{27}\text{Al} = 13$. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann kein Signal detektiert werden. Das Signal für die Schulter bei $\delta^{27}\text{Al} = 13$ liegt im Bereich von hexakoordiniertem Aluminium, das breite Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 50$ in einem Bereich, in dem auch die ^{27}Al -Bestandteile des Glases zu einem Signal führen (Glasberg). Da es für Al-Sn-Verbindungen bisher keine Vergleichsdaten von Al-Sn-Verbindungen mit ^{119}Sn - und ^{27}Al -NMR-Verschiebung gibt, sind die NMR-Verschiebungen wenig aussagekräftig. Insbesondere sind Vorhersagen über mögliche Reaktionsprodukte auf Basis dieser NMR-Daten nicht möglich. Im Falle eines dreifach koordinierten Al-Zentrums darf aber ein breites, unter Umständen nicht vom Glasberg zu unterscheidendes ^{27}Al -NMR-Signal erwartet werden. Ähnliches wird bei einer Vielzahl von dreifach koordinierten Alanen, wie z. B. $\text{tmp}_2\text{AlCl}^{[55]}$ oder der bereits beschriebenen Al-Ge-Verbindungen **48** beobachtet.

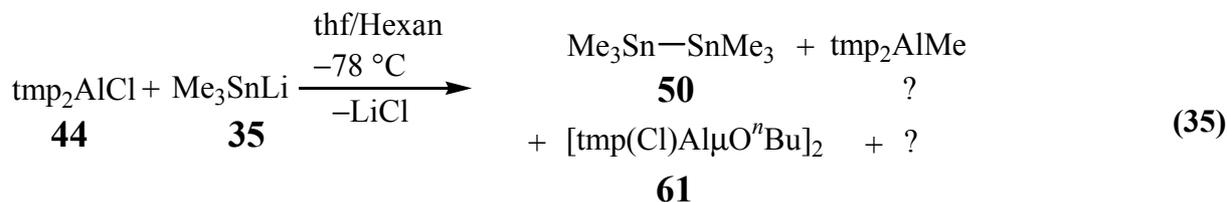
B.2.4.5. Umsetzung von Dimethylchloralalan mit Lithiumtrimethylstannid



Bei der Umsetzung von Me_2AlCl mit einem Äquivalent Me_3SnLi , erhält man im ^{27}Al -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 165$, welches zwischen dem für das Edukt **41** und AlMe_3 liegt und zu einer Verbindung $\text{Me}_2\text{AlSnMe}_3$ gehören könnte. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum findet sich kein zu dieser Verbindung passendes Signal. Statt dessen werden die Signale für Me_4Sn , $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SnMe}_2$ und $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ gefunden.

Setzt man Me_2AlCl mit zwei Äquivalenten Me_3SnLi um, kann man im ^{27}Al -NMR-Spektrum neben dem Hauptsignal ($\delta^{27}\text{Al} = 165$) eine Schulter bei hohem Feld beobachten ($\delta^{27}\text{Al} = 128$). In diesem Fall ist also eine weitere Verbindung entstanden. Dies könnte man als die Bildung eines Adduktes von Me_3SnLi und **41** unter Bildung des Aluminats **59** deuten. Die Zugabe von tmeda, um ein sich eventuell gebildetes Aluminat **59** durch Komplexierung des Li-Kations zu stabilisieren und dessen Kristallisation zu ermöglichen, führt zur Bildung von farblosen Kristallen, die als $[\text{Me}_2\text{AlCl}_2]\text{Li} \cdot \text{tmeda}$, **60**, identifiziert werden. Eine Wiederauflösung einzelner Kristalle zeigt im ^{27}Al -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta^{27}\text{Al} = 105$ mit $h_{1/2} = 35$ Hz, welches sich vor Zugabe von tmeda in der Reaktionslösung nicht detektieren ließ.

B.2.4.6. Umsetzung von Di(-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)chloralalan mit Lithiumtrimethylstannid

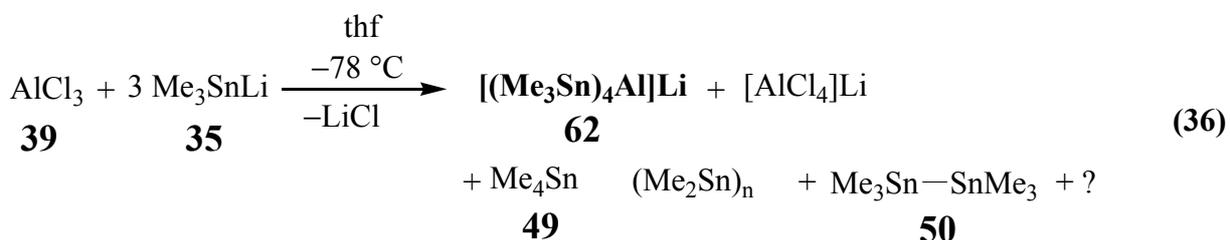


Wie auch in früheren Untersuchungen beschrieben^[55] kann bei der Umsetzung von tmp₂AlCl mit Me₃SnLi kein Signal im ²⁷Al-NMR-Spektrum detektiert werden. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum findet sich ein Signal für das Distannan Me₃Sn-SnMe₃, welches sich aus dem tmp₂AlSnMe₃ unter (Me₃Sn)₂-Abspaltung zusammen mit tmp₂AlMe über ein in der Literatur bekanntes Me-Li-thf Addukt bilden könnte.^[82]

Aus der Reaktionslösung können Einkristalle der Zusammensetzung [tmp(Cl)AlμOⁿBu]₂ isoliert werden. Diese Verbindung kann nur durch eine Etherspaltung unter Wanderung eines tmp-Restes entstanden sein und belegt erneut die hohe und komplexe Reaktivität in der Al-Sn-Chemie. Eine analoge Verbindung konnte bei der Synthese des Edukts tmp₂AlBr aus AlBr₃ in Et₂O und Hexan in Form der Verbindung [tmp(Br)AlμOEt]₂ erhalten werden.^[83]

B.2.4.7. Darstellung von Lithiumtetrakis(trimethylstannyl)aluminat, 62

Die hohe Reaktivität, sowie die geringe Stabilität von Me₃SnLi unter Zersetzung zu MeLi, Me₃Sn-SnMe₃ und (Me₂Sn)_n, führen zu nicht vorhersagbaren Reaktionen. Um die Zahl der Nebenreaktionen möglichst gering zu halten erschien es deshalb sinnvoll, ausschließlich den Aufbau von Al-Sn-Bindungen anzustreben.



Dies ist bei einer Umsetzung von AlCl₃ mit 3 Äquivalenten Me₃SnLi unter LiCl-Abspaltung möglich. Nebenreaktionen beschränken sich in diesem Fall auf die Me-Wanderungen zwischen Aluminium und Zinn. Die Untersuchung der Reaktionslösung mit ²⁷Al-NMR-Spektroskopie zeigt, daß bei einer Reaktion nach Gl. (36) tatsächlich eine stabile Al-Sn-Verbindung erhalten

wird. Es ist jedoch nicht das dreifach substituierte Alan $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Al}$, sondern statt dessen das vierfach koordinierte Aluminat $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$, **62**, entstanden. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum findet man das Hauptsignal bei $\delta^{27}\text{Al} = 97$. Darüberhinaus werden charakteristische, zu einem Dublett aufgespaltene Signale für ^{119}Sn und ^{117}Sn -Satelliten, sowie zu einem Triplet aufgespaltenes Signal verursacht durch die Kopplung von ^{27}Al mit zwei spektroskopisch aktiven Sn-Kernen am Al-Zentrum. Daneben findet man ein weiteres Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum ($\delta^{27}\text{Al} = 102$), welches eventuell von $[\text{AlCl}_4]^-$ hervorgerufen wird.^[77]

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann neben den Signalen von Me_4Sn , $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{-SnMe}$, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{-SnMe}_2$, und $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$ ein Sextett mit sechs gleichintensiven, äquidistanten Linien und einem Signalschwerpunkt bei $\delta = -84$ detektiert werden. Die $^1\text{J}(^{27}\text{Al}, ^{119}\text{Sn})$ -Kopplung beträgt 918 Hz. Dies ist ein überzeugender Hinweis auf das Vorliegen einer Al-Sn-Verbindung. Daß es sich bei der Al-Sn-Verbindung tatsächlich um das tetrakoordinierte Aluminat **62** handelt, bestätigt ein Vergleich mit dem berechneten Spektrum für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$, welches eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell Ermittelten aufweist.

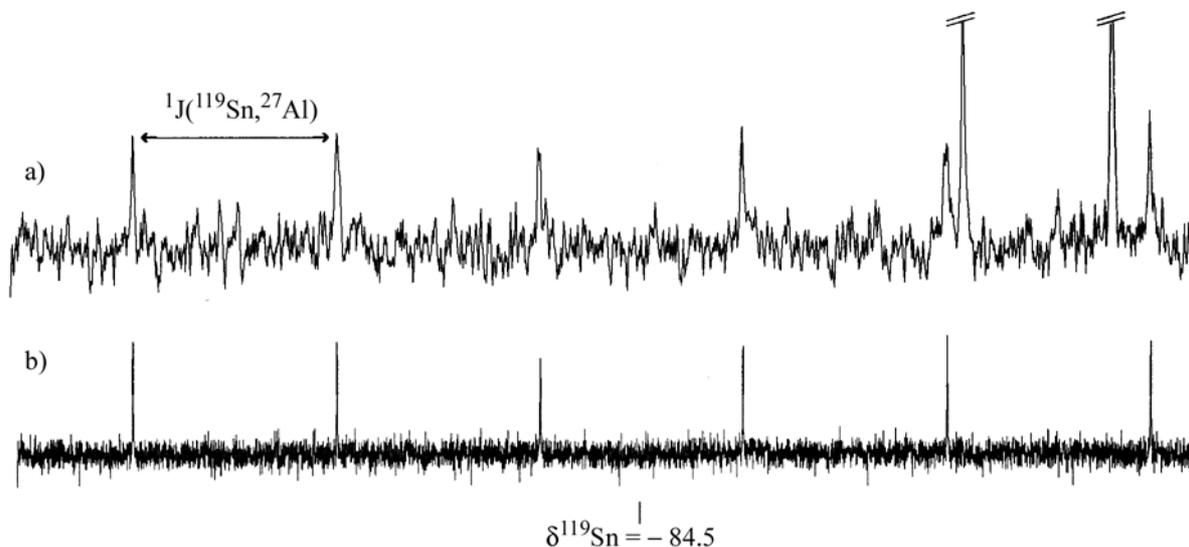


Abb. 30: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$, **62**, (ca. 0.1 M Lösung in C_6D_6 , 0.6 s Aufnahmezeit, 0.2 s Pulse Delay, 30000 Pulse): a) experimentelles Spektrum, b) mit PERCH berechnetes Spektrum; Die Spektrenanpassung wurde mit der TLS-Methode (Total Lineshape Fitting) durchgeführt und konvergierte bei $\text{RMS} = 0.007$; die Halbhöhenbreite der berechneten Linie beträgt 2.9 Hz.

B.2.5. Diskussion der Strukturen

B.2.5.1. Lithiumtriphenylgermanid·tmeda·thf, **32**·tmeda·thf

Die Verbindung **32**·tmeda·thf kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Ge–Li-Abstand ist mit 2.732(6) Å im Vergleich zu Verbindungen, wie (Me₃Si)₃GeLi·thf₃ und (Me₃Si)₃GeLi·pmdta ($d(\text{GeLi}) = 2.666(6)$ Å bzw. 2.653(9) Å), verhältnismäßig lang^[84] und identisch mit dem in Ph₃GeLi·(Et₂O)₃ gefundenen Abstand. Die Berechnungen an der Modellverbindung en·Me₂O·LiGeMe₃, **32a**, ergibt einen Ge–Li-Abstand von 2.690 Å. Der in der Rechnung gefundene Abstand liegt also nahe bei dem experimentell ermittelten Wert, weshalb der lange Ge–Li-Abstand nicht auf die sterische Umgebung am Li-Zentrum zurückzuführen ist. Die Li–N-Abstände liegen mit 2.129(7) und 2.114(8) Å relativ nahe beieinander. Der Li–O-Abstand ist mit 1.950(6) im Bereich typischer

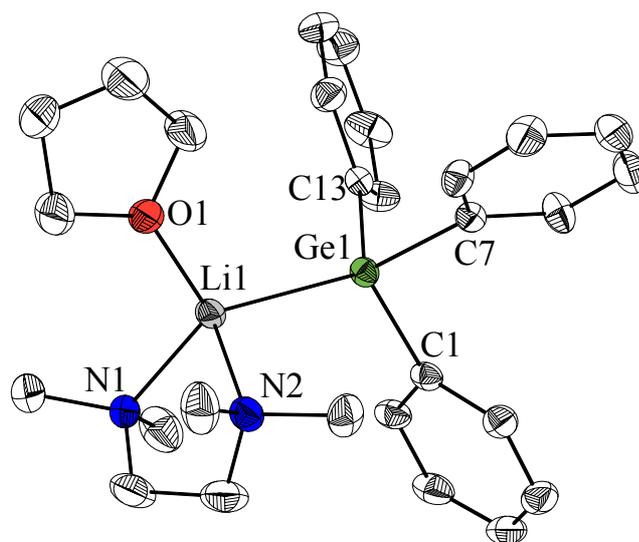


Abb. 31: Kristallstruktur der Verbindung **32**·tmeda·thf in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Ge1–Li1 2.732(6), Ge1–C1 2.010(3), Ge1–C7 2.017(3), Ge1–C13 2.017(4), Li1–O1 1.950(6), Li1–N1 2.129(7), Li1–N2 2.114(8); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): C1–Ge1–C13 101.6(2), C1–Ge1–C7 100.2(1), C13–Ge1–C7 96.8(2), C1–Ge1–Li1 115.6(2), C13–Ge1–Li1 109.1(2), C7–Ge1–Li1 118.8(2), O1–Li1–N1 114.8(3), O1–Li1–Ge1 118.3(3), O1–Li1–N2 109.7(3), N1–Li1–N2 87.0(3), N2–Li1–Ge1 106.9(2).

Werte.^[12] Die Li–N-Bindungen sind deutlich länger als die Li–O-Bindungen und liegen in der Größenordnung wie sie für Chelat-Liganden, wie tmeda und pmdta auch in den Verbindungen **4**·pmdta, **60** und in der Literatur beobachtet werden.^[85]

Die Winkel um das Li-Zentrum weichen aufgrund des starren tmeda-Gerüst von denen für eine ideale tetraedrische Koordination ab, und bewegen sich zwischen $87.0(3)^\circ$ für N1–Li1–N2 und $118.3(3)^\circ$ für O1–Li1–Ge1. Die C–Ge–C-Winkel befinden sich zwischen $96.9(1)$ und $101.6(1)^\circ$ und liegen mit durchschnittlich $99.6(1)^\circ$ sehr nahe bei denen für die Verbindung $\text{Ph}_3\text{GeLi}\cdot(\text{Et}_2\text{O})_3$ gefundenen Werten. Auch die berechneten Werte stimmen mit 98.6° für den C–Ge–C-Winkel gut mit den experimentell ermittelten überein. Die C–Ge–Li-Winkel sind deutlich größer und liegen bei durchschnittlich $118.1(2)^\circ$. Für die berechnete Struktur variieren diese Winkel deutlich und bewegen sich zwischen 112.1° (C3–Ge1–Li1) und 123.7° (C2–Ge1–Li1).

Tabelle 1 faßt die Bindungslängen und -winkel bekannter Ge–Li-Strukturen zusammen. Es zeigt sich, daß die an der Modellverbindung berechneten Werte insgesamt sehr nahe bei den ex-

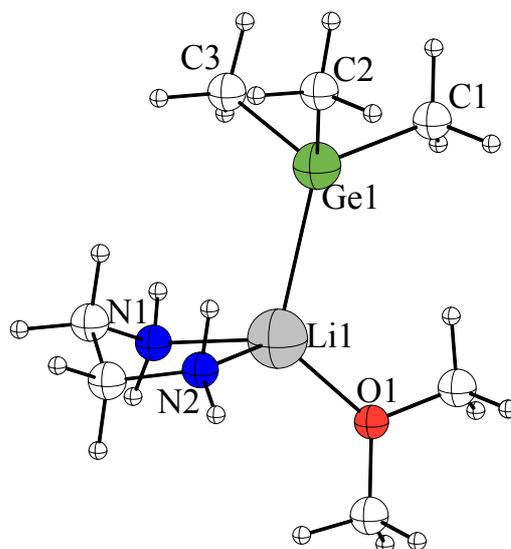


Abb. 32: Berechnete Struktur von **32a** · n·OMe₂. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Li1–Ge1 2.690, Li1–N1 2.123, Li1–N2 2.125, Li1–O1 1.977, Ge–C 2.061, Ge–C 2.050, Ge–C 2.052; – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): Li1–Ge1–C3 112.1, Li1–Ge1–C1 120.4, Li–Ge1–C2 123.6, C2–Ge1–C3 98.7, C1–Ge1–C2 98.8, C1–Ge1–C3 98.7, N1–Li1–N2 85.0, N1–Li1–O1 118.5, O1–Li1–Ge1 117.9, N2–Li1–Ge1 103.3, C3–Ge1–Li1 112.1, C2–Ge1–Li1 123.6, C1–Ge1–Li1 120.4.

perimentellen liegen. Eine Erklärung für die langen Ge–Li-Bindungen, wie sie für die Verbindungen **32**, **32a** und **64** gefunden werden ist möglicher Weise in der elektronischen Umgebung des Ge-Zentrums zu suchen. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität sollte das Ge-Atom gegenüber dem Si-Atom eine negative Partiaalladung aufweisen, gegenüber dem C-Atom dagegen eine positive (EN C: 2.5, Si 1.5, Ge 2.0).^[86] Theoretische Untersuchungen insbesondere eine NBO-Analyse könnten über die tatsächliche Verteilung der Partiaalladung Aufschluß geben. Die Differenz der Partiaalladungen zwischen den verschiedenen Ge-Zentren und dem Li-Atom könnten mit der Bindungslänge korrelieren (siehe Abb. 49, Seite 104). Darüberhinaus können aber auch sterische Gründe für die lange Ge–Li-Bindung in den Verbindungen **32**, **32a** und **64** geltend gemacht werden, da die kürzeren Ge–C-Bindungen (\varnothing 2.02 Å) im Vergleich zur Ge–Si-Bindung (\varnothing 2.372 Å)^[84] zu einer höheren Raumerfüllung durch die Phenyl-Liganden in unmittelbare Umgebung des Ge-Zentrums führen.

Ein ähnlicher Effekt kann bei den Si-Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}\cdot\text{thf}_3$ und $\text{Ph}_3\text{SiLi}\cdot\text{thf}_3$ mit identischen Bindungslängen (2.67(1) Å) nicht gefunden werden.^[87] Um dieses Phänomen abschließend klären zu können, fehlen weitere Vergleichsverbindungen und Rechnungen an verschiedenen E(IV)-Li-Systemen (E = Si, Ge, Sn). Auch sollten Packungseffekte im Einkristall als ein weiterer Faktor, der Einfluß auf die Bindungslänge nehmen kann, nicht gänzlich vernachlässigt werden. Diese werden von den Rechnungen nicht erfaßt.

Abstände in Å; Winkel in ° (\varnothing)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeLi}\cdot\text{thf}_3$ ^[84] 62	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeLi}\cdot\text{pmdta}$ ^[84] 63	$\text{Ph}_3\text{GeLi}\cdot(\text{Et}_2\text{O})_3$ ^[20a] 64	$\text{Ph}_3\text{GeLi}\cdot\text{tmeda}\cdot\text{thf}$ 32	$\text{Me}_3\text{GeLi}\cdot\text{en}\cdot\text{OMe}_2$ 32a
Li–Ge	2.666(6)	2.653(9)	2.758(8)	2.732(6)	2.690
Ge–C/Si	2.374(1)	2.371(5)	2.010(4)	2.015(3)	2.054
C–Ge–C/ Si–Ge–Si	100.89(4)	100.5(2)	98.3(2)	99.53(2)	98.7
C–Ge–Li/ Si–Ge–Li	117.1(1)	117.4(3)	119.1(2)	114.5(2)	118.7

Tabelle 1: Ge–Li-Bindungsparameter in ausgewählten Ge–Li-Verbindungen und der berechneten Verbindung **32a**. Zum Vergleich: $d(\text{SiLi}) = 2.67(1)$ Å (identisch in den Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}\cdot\text{thf}_3$ und $\text{Ph}_3\text{SiLi}\cdot\text{thf}_3$).^[87]

B.2.5.2. Dimethyl(triphenylgermyl)alan-Diethylether, $42 \cdot \text{OEt}_2$

Die Verbindung $42 \cdot \text{OEt}_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es handelt es sich um eine neutrale, vierfach koordinierte Alan-Spezies mit einem Germanium-Substituenten. Die vierte Koordinationsstelle am Aluminium-Atom wird von einem Donormolekül belegt. Der Ge–Al-Abstand beträgt $2.515(1) \text{ \AA}$ und liegt im Bereich der Germylaluminatate wie $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlMe}]^-$ mit $2.520(2) \text{ \AA}$. Der Al–Ge-Abstand ist, wie schon für das Aluminat **43** festgestellt, nur geringfügig länger als die Summe der Kovalenzradien (Al 1.25 Ge 1.22 $\Sigma = 2.47$)^[88] und liegt deutlich unter der Summe der Atomradien (Al: 1.432 Ge 1.225 $\Sigma = 2.66$).^[89] Somit unterscheidet sich der Al–Ge-Abstand kaum von der Al–Si-Bindungslänge, der etwa in der Verbindung $\text{tmp}_2\text{AlSi}(\text{SiMe}_3)_3$ $2.5136(9) \text{ \AA}$ beträgt.^[55] Die für die Verbindung $\text{Me}_3\text{GeAlMe}_2\text{OMe}_2$, **42a**, berechnete Al–Ge-Bindungslänge beträgt 2.542 \AA . Die Ge–C-

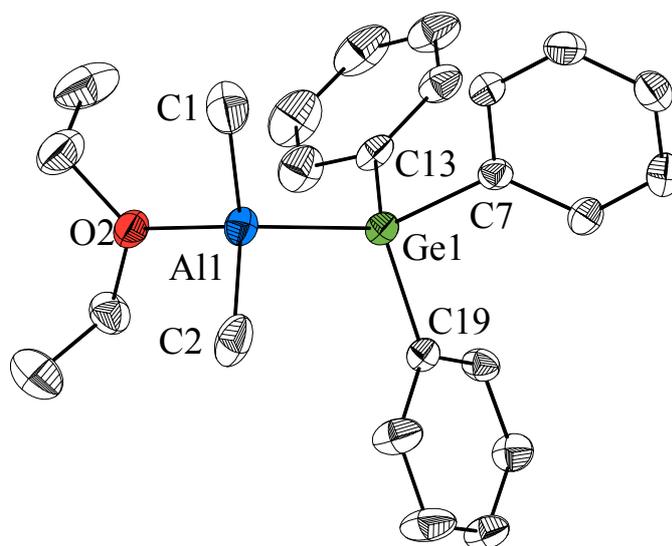


Abb. 33: Kristallstruktur der Verbindung $42 \cdot \text{OEt}_2$ in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Ge1–Al1 $2.515(1)$, Al1–C1 $1.949(4)$, Al1–C2 $1.954(4)$, Al1–O2 $1.903(2)$, Ge1–C7 $1.964(3)$, Ge1–C13 $1.970(3)$, Ge1–C19 $1.971(3)$; – Ausgewählte Bindungswinkel (in $^\circ$): C1–Al1–O2 $103.7(2)$, C2–Al1–O2 $106.2(2)$, C1–Al1–C2 $114.1(2)$, C1–Al1–Ge(1) $113.8(2)$, C2–Al1–Ge(1) $112.9(1)$, O2–Al1–Ge1 $104.7(9)$, C7–Ge1–C13 $102.13(1)$, C13–Ge1–C19 $103.2(1)$, C7–Ge1–C19 $105.2(1)$, C7–Ge1–Al1 $109.6(1)$, C13–Ge1–Al1 $118.7(1)$, C19–Ge1–Al1 $116.2(1)$.

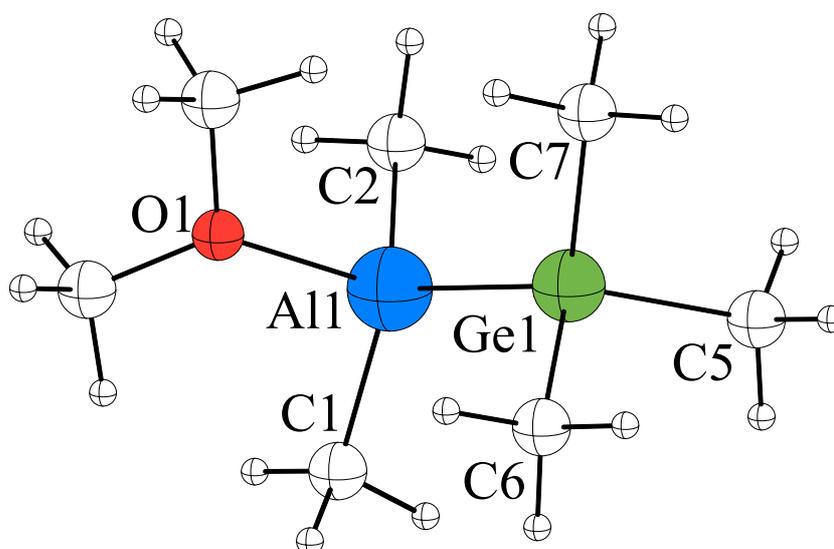


Abb. 34: Berechnete Struktur von **42a**·OMe₂. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1-Ge1 2.542, Al1-C1 1.991, Al1-C2 1.992, Al1-O1 2.071, Ge1-C7 2.018, Ge1-C5 2.012, Ge1-C6 2.012; – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): C1-Al1-C2 116.9, C1-Al1-O1 101.3, C2-Al1-O1 100.8, C1-Al1-Ge1 115.0, C2-Al1-Ge1 117.3, C5-Ge1-C6 105.1, C5-Ge1-C7 104.2, C6-Ge1-C7 104.6, C5-Ge1-Al1 1112.0, C6-Ge1-Al1 113.8, C7-Ge1-Al1 116.1.

Bindungslängen betragen durchschnittlich 1.968(3) Å und sind geringfügig kürzer als die Ge–C-Abstände für das lithiierte Edukt **32**. Die Al–C-Abstände von **42** befinden sich mit 1.95(2) Å in dem dafür typischen Bereich.^[55] Der Al1–O2-Abstand beträgt 1.903(2) Å. Insgesamt liegen diese Werte nahe bei denen, die für das Aluminat **43** gefunden wurden.^[64] Sie stimmen ferner gut mit den an dem Modellsystem **42a** berechneten überein.

Die Winkel um das Al-Zentrum liegen zwischen 103.7(2)° und 112.9(1)° (O2–Al1–C1 bzw. C2–Al1–Ge1) und weichen nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel. Die C–Ge–Al-Winkel sind im Vergleich zu den C–Ge–C-Winkeln geringfügig stumpfer. Rechnungen und Experiment korrelieren wieder gut. Insgesamt sind die Abweichung von einer idealen tetraedrischen Anordnung nicht signifikant und lassen sich durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Substituenten erklären.

Ein Vergleich der Bindungsparameter zwischen dem Alan, dem Aluminat **42**, **43** sowie der berechneten Struktur **42a** zeigt, daß die berechneten Parameter in der Größenordnung nahe bei den experimentell ermittelten Werten liegen. Berücksichtigt man die an der Modellverbindung

durchgeführten Vereinfachung, wie den Ersatz der Phenyl-Gruppen durch Methyl-Gruppen und Et₂O durch Me₂O, erhält man zwischen Experiment und Theorie gute Übereinstimmung. Auffallend ist der nur äußerst geringe Unterschied in den Al–Ge-Bindungslängen zwischen dem Aluminat **43** und dem Alan **42**. Die Al–Ge-Bindung ist für diese Verbindungen im Rahmen der Standardabweichung gleich lang.

Abstände in Å; Winkel in ° (∅)	[(Ph ₃ Ge) ₃ AlMe]Li 43	Ph ₃ GeAlMe ₂ OEt ₂ 42 ·OEt ₂	Me ₃ GeAlMe ₂ OMe ₂ 42a ·OMe ₂
Al–Ge	2.520(2)	2.515(2)	2.542
Al–C	1.982(6)	1.952(2)	1.992
Al–O	-	1.903(2)	2.071
Ge–C	-	1.968(3)	2.014
C–Al–C	-	114.1(2)	116.94
C–Al–Ge	108.6(2)	113.4(2)	116.17
C–Ge–C	-	103.5(1)	104.63

*Tabelle 2: Vergleich der Bindungsparameter zwischen dem Aluminat **43**·OEt₂, des Alan **42**·OEt₂ und der theoretisch berechneten Strukturen **42a**·OMe₂.*

B.2.5.3. Octaphenyltrigerman, **45**^[78]

Die dargestellte Verbindung **45** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe Pbca und enthält eine Trigerman-Einheit als zentrales Element. Die Ge–Ge-Abstände sind mit 2.432(1) Å im Rahmen der Standardabweichung identisch. Die Ge–C_{phenyl}-Abstände liegen mit 1.950(7)–1.976(6) Å in einem Bereich, wie er auch für die Ge–C-Abstände in Ph₃GeGePh₃ beobachtet wird. Die für (Me₃Ge)₂GeMe₂, **45a**, berechneten Abstände betragen 2.510 (d(GeGe)) und 1.997 Å (d(GeC)). Diese Werte sind geringfügig größer als die experimentell ermittelten. Die Abweichung der berechneten Bindungslängen gegenüber den, durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten, läßt sich auf die Vereinfachungen, die bei der eingesetzten Modellverbindung gemacht wurden, zurückführen. Insbesondere kann der Ersatz von Phenyl-Gruppen durch Methyl-Gruppen zu signifikanten Änderungen der Bindungsparameter führen.

So werden für die Ge–C_{methyl}-Bindungen geringfügig längere Bindungen als für Ge–C_{phenyl} er-

wartet. Ähnliches gilt für die C–C_{phenyl} und C–C_{alkyl}-Bindungen.

Die Winkel um die beiden Ge-Atome Ge1 und Ge3 liegen mit einer maximalen Abweichung von 5° sehr nahe beim Tetraeder. Im Gegensatz dazu finden sich um das zentrale Ge2-Atom Abweichungen von bis zu 10° von der Idealgeometrie. Der Ge1–Ge2–Ge3-Winkel beträgt 121.1(4)°, der C25–Ge2–Ge3-Winkel 101.9(2)°. Darin spiegelt sich die unsymmetrische Substitution am Ge2-Zentrum mit zwei Ph₃Ge-Einheiten und zwei Phenyl-Resten.

Aufgrund des sterischen Anspruchs führen die Ph₃Ge-Einheiten zu einem stumpfen Winkel zwischen Ge1–Ge2–Ge3. Bei einem Ersatz der Phenyl-Gruppen, durch Methyl-Gruppen, wie für die Verbindung **45a** geschehen, kann dieser Effekt nicht deutlich beobachtet werden. Vielmehr liegen die C–Ge–C-Winkel zwischen 107.8 (C1–Ge1–C3) und 112.6 (Ge1–Ge2–Ge3) um

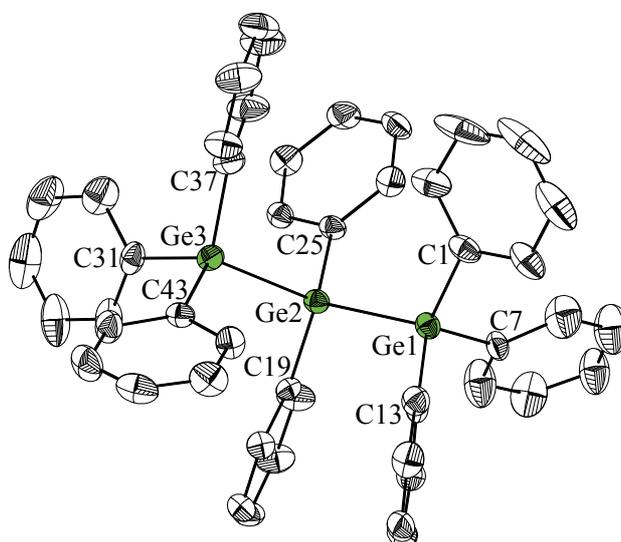


Abb. 35: Kristallstruktur^[78] der Verbindung **45** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Ge1–Ge2 2.434(1), Ge2–Ge3 2.432(1), Ge1–C1 1.950(7), Ge1–C7 1.953(6), Ge1–C13 1.963(6), Ge2–C25 1.963(6), Ge2–C19 1.975(6), Ge3–C31 1.962(7), Ge3–C37 1.950(7), Ge3–C43 1.948(6); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): C1–Ge1–C7 108.5(3), C7–Ge1–C13 110.3(3), C1–Ge1–Ge2 115.8(2), C7–Ge1–Ge2 103.8(2), C13–Ge1–Ge2 111.2(2), Ge1–Ge2–Ge3 121.1(4), Ge1–Ge2–C25 110.4(2), Ge1–Ge2–C19 107.4(2), Ge3–Ge2–C25 101.97(2), Ge3–Ge2–C19 107.3(2), C25–Ge2–C19 107.9(3), C43–Ge3–C37 108.4(3), C31–Ge3–C43 108.1(3), C31–Ge3–C37 110.6(3), C31–Ge3–Ge2 106.2(2), C37–Ge3–Ge2 109.0(2), C43–Ge3–Ge2 117.5(2).

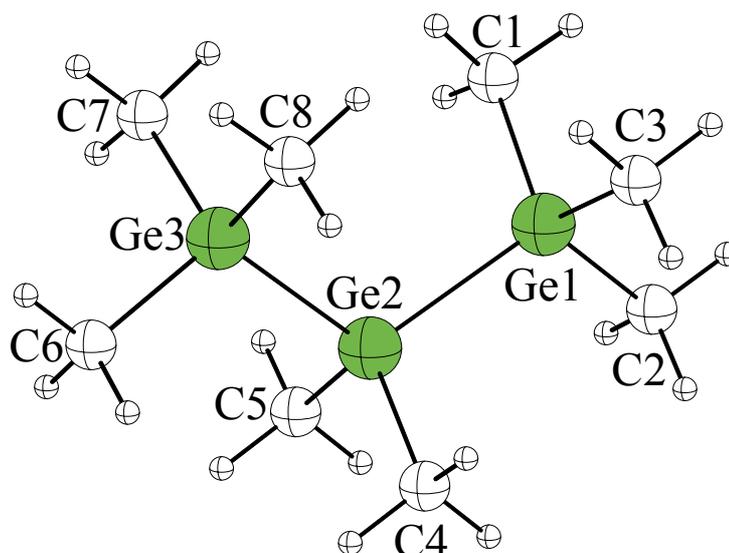


Abb. 36: Berechnete Struktur von **45a**. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Ge1–Ge2 2.510, Ge1–Ge3 2.510, Ge2–Ge3 2.510, Ge1–C1 1.997, Ge1–C3 1.997, Ge1–C2 1.999, Ge2–C4 2.009, Ge2–C5 2.009, Ge3–C6 1.999, Ge3–C7 1.997, Ge3–C8 1.997; – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): C1–Ge1–C3 107.9, C1–Ge1–C2 107.8, C2–Ge1–C3 107.8, Ge1–Ge2–Ge3 112.6, Ge1–Ge2–C4 109.3, Ge1–Ge2–C5 109.5, C4–Ge2–C5 106.5, Ge3–Ge2–C4 109.4, Ge3–Ge2–C5 109.4, Ge2–Ge3–C8 111.2, Ge2–Ge3–C7 111.1, Ge2–Ge3–C6 110.9, C6–Ge3–C7 107.8.

einer tetraedrischen Geometrie. Die Analyse der Bindungswinkel zeigt, daß die Verwendung einer vereinfachten Modellverbindung **45a**, in denen Phenyl-Gruppen durch Methyl-Gruppen ersetzt werden, nicht alle Aspekte einer Struktur erfassen kann und zu leicht abweichenden Ergebnissen gegenüber den experimentellen Werten führt. Im Umkehrschluß liefern theoretische Untersuchungen aber Hinweise darauf, worin die Ursache für die Abweichungen von einer Idealgeometrie eventuell zu suchen ist. Im sterischen Anspruch der unterschiedlichen Substitution am Ge-Zentrum,

B.2.5.4. Lithiumtris(triphenylgermyl)hydridoaluminat · 3 Tetrahydrofuran, 47·3thf

Die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierende Verbindung **47·3thf** besitzt 3 Ph_3Ge -Einheiten um das Al-Zentrum. Die Al–Ge-Abstände liegen mit durchschnittlich $2.540(2)$ Å nahe beisammen und sind geringfügig länger als die bisher beobachteten Al–Ge-Abstände (in $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlMe}]\text{Li}$, **43**, $d(\text{AlGe}) = 2.520(2)$ Å). Der für die Verbindung **47a** berechnete Al–Ge-Abstand beträgt 2.557 Å, er liegt geringfügig über dem für das Hydridoaluminat **47·3thf** bestimmten. Die Li–O-Abstände der thf-Liganden variiert im Bereich zwischen $1.90(2)$ bis

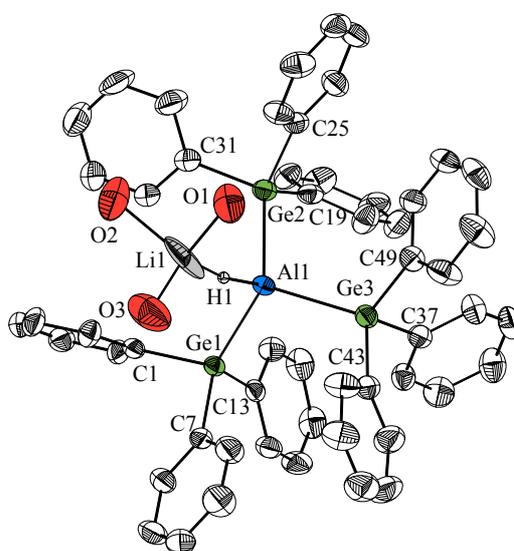


Abb. 37: Kristallstruktur der Verbindung **47·3thf** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–H1 $1.63(2)$, Al1–Ge1 $2.532(2)$, Al1–Ge2 $2.539(2)$, Al1–Ge3 $2.548(2)$, Ge1–C13 $1.959(7)$, Ge1–C1 $1.987(7)$, Ge1–C7 $1.964(6)$, Ge2–C19 $1.974(8)$, Ge2–C25 $1.987(7)$, Ge2–C3, $1.977(8)$, Ge3–C49 $1.079(8)$, Ge3–C37 $1.983(8)$, Ge3–C43 $2.005(7)$, Li1–O1 $2.09(2)$, Li1–O2 $2.13(3)$, Li1–O3 $1.90(2)$; – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): H1–Al1–Ge1 $104(2)$, H1–Al1–Ge2 $109(2)$, H1–Al1–Ge3 $108(2)$, Ge1–Al1–Ge2 $112.2(8)$, Ge1–Al1–Ge3 $110.2(8)$, Ge2–Al1–Ge3 $112.1(8)$, C7–Ge1–C13 $104.6(3)$, C1–Ge1–C13 $103.3(3)$, C1–Ge1–C7 $101.3(3)$, C1–Ge1–Al1 $115.3(2)$, C7–Ge1–Al1 $115.5(2)$, C13–Ge1–Al1 $115.0(2)$, O1–Li1–O2 $95.6(1)$, O1–Li1–O3 $101.9(1)$, O2–Li1–O3 $102.8(1)$, Al1–H1–Li1 $168.3(1)$, H1–Li1–O1 112.3 , H1–Li1–O2 120.3 , H1–Li1–O3 121.3 .

$2.13(3)^\circ$, was sich auf die Fehlordnung des Li-Atoms zurückführen läßt. Deutlich kommt dies in dem großen Thermalparameter des Li-Atoms zum Ausdruck. Entsprechend sind die gefundenen Abstände für das H-Atom mit ($d(\text{Al1H1}) = 1.63(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{Li1H1}) = 1.54(4) \text{ \AA}$) nicht verläßlich zu interpretieren. Für ähnlich aufgebaute Verbindungen, wie z.B. $\text{thf}_3\text{Li}[(\mu\text{-H}(\text{Al}(\text{OCPh}_3)_3)]$ mit einer Li–H–Al–Brücke wird ein Al–H-Abstand von $1.50(7) \text{ \AA}$ sowie ein Li–H-Abstand von $1.83(7) \text{ \AA}$ beschrieben.^{[26a][12]} Der Li–H–Al-Winkel ist in diesem Fall mit $180(4)^\circ$ linear. Im Gegensatz dazu ist der für das Aluminat **47**·3thf gefundene Li1–H1–Al1-Winkel mit $168.3(1)^\circ$ stumpf.

Die Winkel um das Al-Zentrum liegen nahe bei der Geometrie des Tetraeders, die C–Ge–Al-Winkel sind geringfügig stumpfer im Vergleich mit den C–Ge–C-Winkeln. Die Winkel um das Al-Zentrum für die theoretisch untersuchte Struktur **47a** sind als ideal tetraedrisch anzusehen. Während das Aluminat **43** als solvenssepariertes Ionenpaar betrachtet werden muß – das Al-Zentrum wird darin vollkommen durch die Methylgruppen abgeschirmt – kann das Aluminat

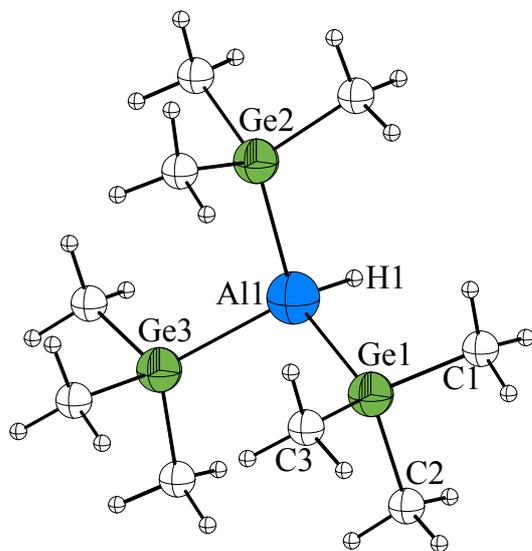


Abb. 38: Berechnete Struktur von **47a**. Ausgewählte Bindungslängen (in \AA): Al4–Ge2 2.555, Al4–Ge3 2.558, Al4–Ge1 2.557, Ge1–C3 2.024, Ge1–C2 2.027, Ge1–C1 2.026, Al4–H 1.626; – Ausgewählte Bindungswinkel (in $^\circ$): Ge1–Al4–Ge3 109.3, Ge1–Al4–Ge2 109.6, Ge3–Al4–Ge2 109.9, Ge1–Al4–H 109.4, Ge3–Al4–H 109.3, Ge2–Al4–H 109.4, C1–Ge1–C 102.9, C1–Ge1–C2 102.6, C1–Ge1–Al4 115.4, C2–Ge1–Al4 115.1, C2–Ge1–C3 103.0, C3–Ge1–Al4 116.1.

47·3thf zumindest in der Festkörperstruktur als Kontaktionenpaar mit einer hydridischen Brücke gesehen werden.

B.2.5.5. Bis(-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)((dimethyl)(tri(-tert.-butyl)silyl)germyl)alan, **48**

Die Verbindung **48** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle und einem dreifach koordinierten Al-Zentrum. Das Al-Zentrum ist dabei von zwei Stickstoff-Liganden und einem Germyl-Liganden umgeben. Die Al-Ge-Bindung ist mit 2.545(2) Å (bzw. 2.550(2) Å in dem nicht abgebildeten Molekül) die bisher

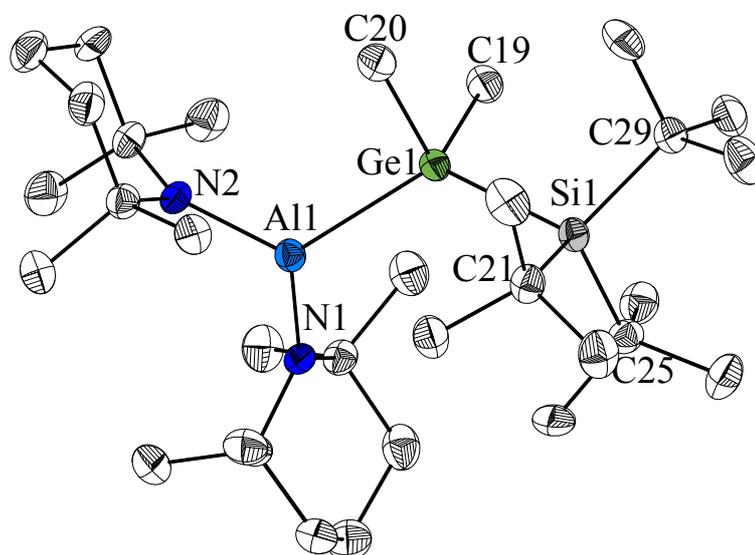


Abb. 39: Kristallstruktur der Verbindung **48** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–Ge1 2.545(1), Al1–N1 1.833(4), Al1–N2 1.830(4), Ge1–C20 1.987(5), Ge1–C19 1.994(5), Ge1–Si1 2.461(1), Si1–C21 1.949(4), Si1–C25 1.933(5), Si1–C29 1.954(5); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): N1–Al1–Ge1 123.8(1), N1–Al1–N2 123.8(1), N2–Al1–Ge1 112.0(1), C19–Ge1–C20 98.5(2), C19–Ge1–Al1 106.5(1), C19–Ge1–Si1 108.1(1), C20–Ge1–Al1 104.0(1), C20–Ge1–Si1 109.4(1), Si1–Ge1–Al1 126.5(5).

längste beobachtete Al–Ge-Bindung, wobei die Unterschiede zu den betrachteten Aluminat-Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlMe}]^-$, **43**, und $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlH}]^-$, **47**, gering sind. Die für das Alan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlGe}(\text{Me})\text{SiMe}_3$, **48a**, berechnete Al–Ge-Bindungslänge führt zu einem geringfügig kürzeren Al–Ge-Abstand von 2.516 Å. Dieser Wert liegt in der Größenordnung, wie er experimentell für das Alan **42** und das Aluminat **43** gefunden wird. Die Al1–N-Abstände sind im Rahmen der Standardabweichung identisch und betragen 1.830(4) Å. Dies entspricht den in tmp_2AlCl gefundenen ($d(\text{AlN}) = 1.830(2)$ Å).^[90] Gleiches beobachtet man für die Ge–C-Abstände mit 1.979(5) Å. Der Ge1–Si1-Abstand liegt bei 2.461(1) Å, die Si–C-Abstände entsprechen der Erwartung ($\text{Ød}(\text{SiC}) = 1.945$ Å).^[91] Der N1–Al1–N2-Winkel beträgt $123.8(2)^\circ$, der N–Al1–Ge1-Winkel liegt bei $112.0(1)^\circ$ (N2) bzw. $123.8(1)^\circ$ (N1). Die Winkelsumme um das zentrale Al-Atom beträgt $359.7(2)^\circ$, womit ein trigonalplanar koordiniertes Al-Zentrum vorliegt, bei dem alle Substituenten im Rahmen der Standardabweichung in einer Ebene liegen. Ähnliches wird für andere dreifachkoordinierte Al-Zentren beschrieben.^[55] Der Si1–Ge1–Al1-Winkel ist mit $126.5(3)^\circ$ als stumpf zu bezeichnen, wohingegen der C–Ge–C-Winkel mit $98.5(2)^\circ$ verhältnismäßig spitz ist. Dies läßt sich ohne weiteres durch den sterischen Anspruch des tmp-Liganden am Al-Zentrum und des Supersilyl-Fragmentes zurückführen: dieser führt zu einer Aufweitung des Si–Ge–Al-Winkels. Die Werte für die übrigen Winkel am Ge-Zentrum bewegen sich um den Tetraederwinkel. Auch die Winkel um das Si-Atom weichen davon mit max 2° nur minimal ab.

Ein Vergleich mit den berechneten Bindungsparameter in der Verbindung **48a** zeigt Abweichungen. Die berechneten Strukturparameter führen, bei Ersatz des tmp-Liganden durch einen Me_2N -Liganden und der Supersilyl-Gruppe durch eine H_3Si -Gruppe am Ge-Zentrum zu Winkeln in der Nähe des Tetraeders (106.6 und 114.4°). Auch die Winkel am Al-Zentrum liegen deutlich näher beieinander (118.8 und 121.75°). Die Winkelsumme um das Al-Zentrum beträgt für die berechnete Struktur **48a** 359.9° .

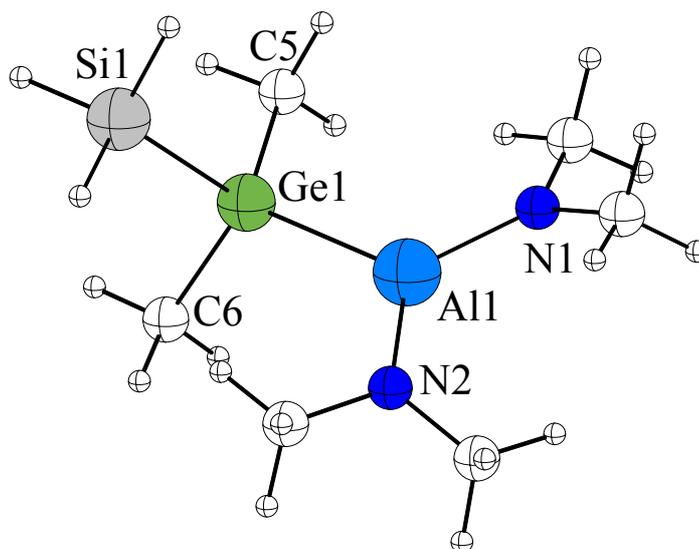


Abb. 40: Berechnete Struktur von **48a**. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–Ge1 2.516, Al1–N1 1.804, Al1–N2 1.804, Ge1–C5 2.009, Ge1–C6 2.010, Ge1–Si1 2.433; – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): N1–Al1–N2 119.4, N1–Al1–Ge1 121.8, N2–Al1–Ge1 118.8, C5–Ge1–C6 106.6, Si1–Ge1–C5 106.26, Si1–Ge1–C6 106.9, Si1–Ge1–Al1 110.1, C5–Ge1–Al1 114.4.

B.2.5.6. Dimethyltris((trimethylsilyl)methyl)distannan, **56**

Das Distannan **56** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Sn–Sn-Abstand ist mit 2.8929(7) Å nicht ungewöhnlich lang. So findet sich für ein vergleichbar sperrig substituiertes Distannan $t\text{Bu}_3\text{SnSn}t\text{Bu}_3$ eine s Sn–Sn-Bindungslänge von 2.894(2) Å. Für Verbindungen mit weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten wie $\text{Ph}_3\text{Sn–SnPh}_3$ oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SnSn}(\text{SiMe}_3)_2$ beträgt der Sn–Sn-Abstand 2.7553(5)^[92] bzw. 2.79(4) Å^[93]. Wie erwartet, ist die C1–Sn1-Bindung mit 2.246(4) Å deutlich länger als die C_{methyl}–Sn1-Bindungen mit durchschnittlich 2.167(4) Å. Weniger ausgeprägt ist der Unterschied bei den C–Si-Bindungen. Die C1–Si-Bindung ist nur geringfügig länger als die Si–C_{methyl}-Bindungen. Die Winkel um das Sn-Atom variieren von 103.4(2) bis 119.5(1)° und sind zwischen C1–Sn1–Sn1a aufgrund der sperrigen Substitution am C1 relativ stumpf. Entsprechend findet sich ein vergleichsweise spitzer Winkel zwischen C11–Sn1–C12. Die übrigen Winkel am Sn-Atom liegen nahe beim Tetraeder. Mit ei-

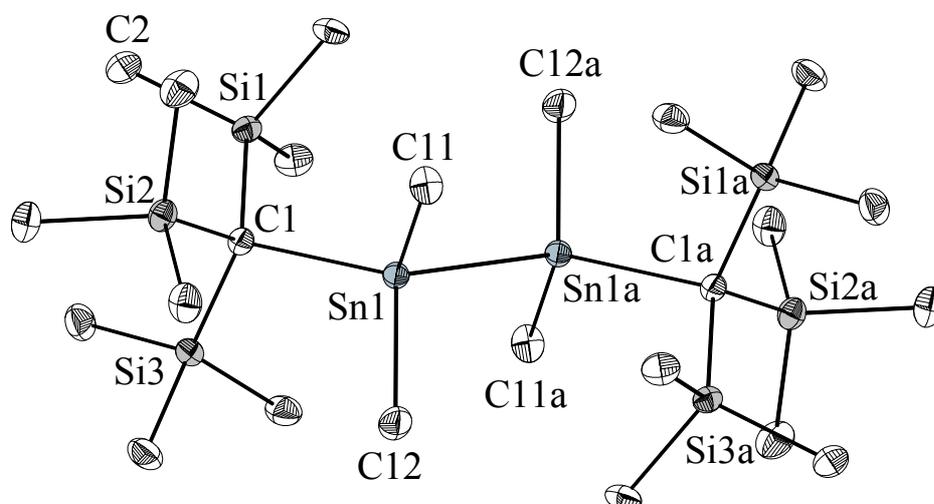


Abb. 41: Kristallstruktur der Verbindung **56** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Sn1–Sn1a 2.8929(7), Sn1–C1 2.246(4), Sn1–C11 2.165(4), Sn1–C12 2.168(4), Si1–C12 1.886(4), C1–Si1 1.899(4), C1–Si2 1.907(4), C1–Si3 1.904(4); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): C1–Sn1–Sn1a 119.5(1), C11–Sn1–Sn1a 108.3(1), C12–Sn1–Sn1a 109.6(1), C11–Sn1–C12 103.4(1), C11–Sn1–C1 107.3(1), C12–Sn1–C1 107.3(1), Si1–C1–Sn1 107.7(2), Si1–C1–Si2 110.7(1), Si1–C1–Si3 111.4(2), Si2–C1–Sn1 108.3(2), Si1–C1–Si3 108.7(2).

ner maximalen Abweichung von 2° findet man auch um das C1-Atom Winkel beim Tetraeder. Der Diederwinkel C1–Sn1–Sn1a–C1a beträgt 180°. Dies folgt direkt aus dem Inversionszentrum in der Mitte der Sn1–Sn1a-Verbindungsachse und ist sicherlich als eine optimale Anordnung der sperrigen (Me₃Si)₃C-Gruppen zu sehen.

B.2.5.7. Lithium(dichlordimethylaluminat)-2 tmeda, **60**·2 tmeda

Die Verbindung **60**·2 tmeda kristallisiert als Nebenprodukt in Form von farblosen Prismen in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Wie in Abb. 42 zu erkennen, liegt ein Aluminat mit einem durch zwei tmeda-Liganden koordiniertes Lithium-Atom als Gegenion vor. Die Al–Cl-Abstände betragen durchschnittlich 2.191(1) Å, die Al–C-Abstände sind im Rahmen der Standardabweichung mit 1.966(3) Å identisch und liegen in dem für Aluminate typischen Bereich.^[94] Die

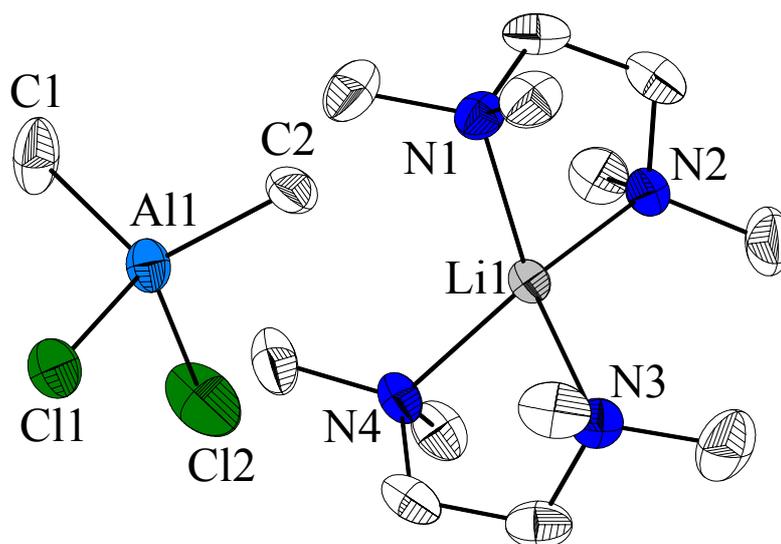


Abb. 42: Kristallstruktur der Verbindung **60** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–C11 2.1997(7), Al1–C12 2.183(1), Al1–C1 1.966(3), Al1–C2 1.968(2), Li1–N1 2.125(4), Li1–N2 2.108(4), Li1–N3 2.127(4), Li1–N4 2.104(4); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): C1–Al1–C2 114.5(1), C11–Al1–C12 103.30(4), C1–Al1–C11 109.80(9), C1–Al1–C12 109.12(1), C2–Al1–C11 110.52(8), C2–Al1–C12 108.94(9), N1–Li1–N2 88.8(1), N1–Li1–N3 123.2(2), N1–Li1–N4 120.9(2), N2–Li1–N3 118.3(1), N2–Li1–N4 120.9(2), N3–Li1–N4 88.1(1).

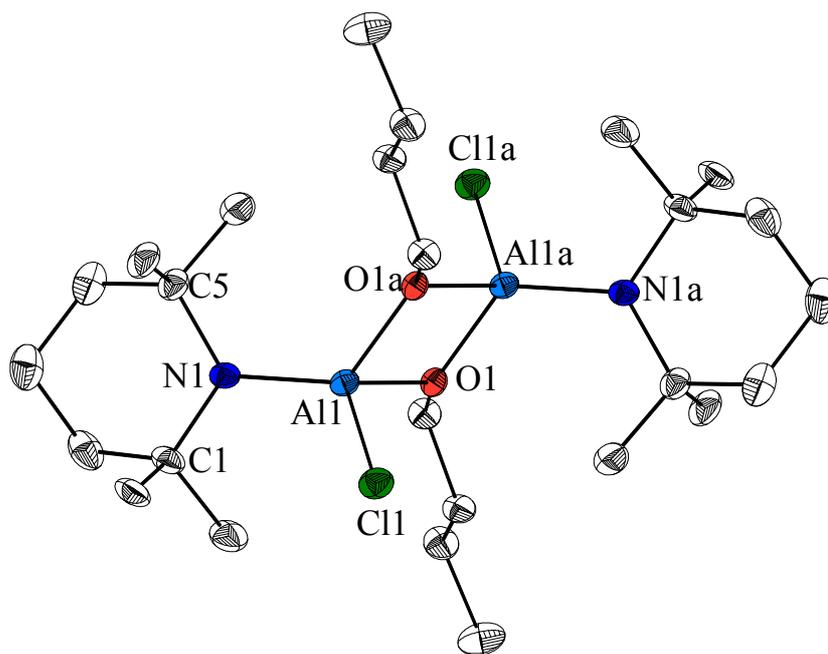
Li–N-Abstände liegen mit durchschnittlich 2.116(4) Å ebenfalls nahe beieinander und sind in dem für Li·tmeda-Koordination typischen Bereich und wie sie sich auch für $[\text{tmeda}_2\text{Li}]^+$ $[\text{AlH}_4]^-$ finden.^[43]

Die Al-Umgebung in **60** ist nahezu tetraedrisch. Lediglich der C11–Al1–C1-Winkel ist geringfügig spitzer, wohingegen der C1–Al1–C2-Winkel entsprechend stumpfer ist. Die Koordination um das Li-Atom ist durch das tmeda-Gerüst geprägt. So finden sich N1–Li1-Winkel innerhalb eines tmeda-Liganden bei durchschnittlich 88.5(1)°, wohingegen zwischen den tmeda-Liganden die N–Li–N-Winkel zwischen 118.3(2)° und 123.2(2)° variieren. Insgesamt entspricht die beobachtete Geometrie den Erwartungen für Aluminate und tmeda koordinierte Li-Zentren.

B.2.5.8. Di(-2,2,6,6-tetramethylpiperidylchlorodi(- μ -ⁿbutoxo)alan), 61

Die durch Etherspaltung erhaltene Verbindung **61** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem planaren kristallographisch zentrosymmetrischen Al_2O_2 -Vierring und zwei terminalen tmp-Liganden. Der $Al1-Al1a$ -Abstand beträgt 2.803(6) Å, der $Al1-O1$ -Abstand liegt bei 1.842(6) Å und unterscheidet sich kaum von [tmp(Br)AlOEt] mit 1.827(6) Å.^[83] Vergleichbare Bindungsparameter finden sich auch bei substituierten Hydridoalanen mit verbrückenden Sauerstoffatomen, wie z.B. $[H_2Al(\mu-O^tBu)_2]_2$ mit einem $Al-O$ -Abstand von 1.810(3) bzw. 1.815(3) Å.^[42] Der $Al-N$ -Abstand ist relativ kurz, liegt jedoch in einem Bereich, wie er auch für andere terminale Amidliganden am vierfach koordinierten Al -Zentrum gefunden wird. Für die dimere Verbindung $Al(NC_4H_8)_3$ mit terminalen Pyrrolidin-Liganden werden Abstände von 1.793(2) bzw. 1.800(2) Å berichtet.^[95] Der $O1-Al1-O1a$ -Winkel im O_2Al_2 -Vierring von **61** ist mit 81.3(2)° spitz. Dies ist aber nicht ungewöhnlich für oxo-verbrückte Systeme mit einem O_2Al_2 -Vierring. Die übrigen Winkel am Al -Zentrum sind relativ stumpf. Lediglich der $O1a-Al1-C11$ -Winkel liegt mit 100.3(2)° unter dem Tetraederwinkel. Der Winkel zwischen $O1a-Al1-N1$ beträgt 125.2(3)°. Die Winkelsumme um die O-Atome beträgt 353.2°. Damit ist die Umgebung um das O-Atom nicht mehr als coplanar zu beschreiben. Vielmehr stehen die ⁿBuO-Gruppen in einem Winkel von 152° zu der Al_2O_2 -Ebene.

Der hohe sterische Anspruch des tmp-Liganden spiegelt sich in dem stumpfen $N1-Al1-C11$ -Winkel wider. Die tmp-Liganden stehen mit einem Diederwinkel $N1-Al1-Al1a-N2$ von 180° trans zueinander. Dies folgt auch direkt aus der kristallographischen Zentrosymmetrie des Al_2O_2 -Vierrings. Die Winkelsumme an den N-Atomen beträgt 357.4°, was auf eine annähernd planare Umgebung der N-Atome hindeutet. Dies wird für terminalkoordinierte Amidliganden häufig beobachtet und ist in der Strukturchemie der Aminoalane weit verbreitet.^[96] Insgesamt zeigt die Struktur große Ähnlichkeit mit der Verbindung [tmp(Br)AlOEt]₂.^[83] Die gefundenen Abweichungen lassen sich leicht auf den Ersatz des Br-Atoms durch ein Cl-Atom zurückführen.



Kristallstruktur der Verbindung **61** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1-Al1a 2.803(6), Al1-N1 2.158(4), Al1-O1 1.834(6), Al1-N1 1.824(8); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): N1-Al1-O1 117.2(3), N1-Al1-O1a 125.2(3), O1-Al1-O1a 81.0(3), O1-Al1-Cl1 110.3(2), N1-Al1-O1a 116.9(3), O1a-Al1-Cl1 100.3(2), Cl1-N11-C5 117.4(7), Cl1-N11-Al1 119.5(6), C5-N11-O1a 120.5(6), Al1-O1-C10 127.06(2), Al1-O1-C10 127.25(1), Al1-O1-Al1 99.05(1).

B.2.6. Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Eine weitere wichtige Methode zur Beschreibung von Al–Ge-Verbindungen stellt die IR- und Raman-Spektroskopie dar. Diese eignen sich besonders zum Nachweis von charakteristischen Al-Substitutionen aufgrund von unverwechselbaren Schwingungsbanden. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf den Aufbau der Struktur gewinnen. Bei einer sich ergänzenden Untersuchung mit Hilfe der IR- und Raman-Spektroskopie können auch Hinweise auf die, der untersuchten Verbindung zugrundeliegende Symmetrie erhalten werden. Auswahlregeln spielen hierfür eine wichtige Rolle. Bei der IR-Spektroskopie tritt das Dipolmoment mit dem Vektor des einstrahlten Lichtes in Wechselwirkung. Um dagegen einen Raman Effekt beobachten zu können, muß sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändern.

Aufgrund der geringen Zahl in der Literatur beschriebenen Al–Ge-Verbindungen^[97] gibt es bisher keine systematische Untersuchung der Al–Ge-Schwingungsbanden mittels IR- und Raman-Spektroskopie. Für homologe E–E-Verbindungen wie Ge–Ge- und Sn–Sn-Verbindungen und Heterometall-Verbindungen mit Ge–Sn-Bindungen sind einige Untersuchungen bekannt. Eingehend sind dabei $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{GeMe}$ mit Ge–Ge-Valenzschwingungen bei $\nu_{\text{as}} = 300$ und $\nu_{\text{s}} = 243 \text{ cm}^{-1}$ ^[98], Cyclo– $\text{Ge}_5\text{Me}_{10}$ (367 cm^{-1})^[99] und Ge_2Me_6 (273 cm^{-1})^[100], $\text{H}_3\text{Ge–GeMe}_3$ mit einer Schwingungsbande bei 270 cm^{-1} ^[101], $(\text{Ph}_3\text{Sn})_4\text{Sn}$ (159 und 103 cm^{-1})^[102], Sn_2Me_6 (192 cm^{-1})^[100], sowie für die Heterometall-Verbindung $\text{Me}_3\text{Ge–SnMe}_3$ mit einer Ge–Sn-Schwingungsbande bei 240 cm^{-1} ^[103] in der Literatur beschrieben.

Die für die Charakterisierung interessanten E–E und E–C-Valenzschwingungen (E = Al, Ge) werden in dem als Fingerprintbereich bezeichneten Teil des Raman und IR-Spektrums erwartet. Aufgrund der Phenyl-Substitution am Ge-Zentrum und Methyl-Substitutionen am Al-Atom ist es schwierig den experimentell ermittelten IR und Raman-Banden eine Valenz- oder Deformationsschwingung zuzuordnen. Eine charakteristische Gruppenfrequenz, wie sie für CN und CO bekannt sind, kann im Fingerprintbereich des IR- und Raman-Spektrums nicht mehr erwartet werden. Statt dessen sind die im folgenden als Valenz- und Deformationsschwingungen bezeichneten Frequenzen als Näherungen zu verstehen, die lediglich den wesentlichen Anteil der Schwingung beschreiben sollen.

Um die erhaltenen Daten der IR- und Raman-Spektren wenigstens ansatzweise diskutieren zu können, ist es hilfreich, einige charakteristische E–C und E–E-Schwingungen (E = Al, Ge), wie sie sich aus den theoretisch ermittelten Strukturen **31a**, **45a**, **47a**, **48a** und **42a** ergeben, darzu-

stellen. Wenn auch ein Vergleich der absoluten Zahlen nicht möglich ist so kann aufgrund der relativen Lage der Banden zumindest ein Bereich für die E–C-Valenz- und Deformationsschwingungen, sowie der Bereich der E–E-Valenzschwingung abgeschätzt werden (E = Al, Ge). Nicht sinnvoll erscheint es – wie in der Literatur häufig angeführt – eine Korrektur der Anharmonizität für die theoretisch berechnete Schwingung durch einen empirischen Faktor einzuführen. Der Ersatz der Phenyl-Gruppen durch Methyl-Gruppen für die berechneten Strukturen führt zu vereinfachten, nicht gekoppelten Schwingungen ohne Berücksichtigung von C-C-Valenz- und Deformationsschwingungen. Diese lassen sich nicht empirisch korrigieren und können in Form von z.B. Gruppenschwingungen einen erheblichen Einfluß auf die tatsächlich beobachtete Frequenz haben.

Aus der Rechnung ergaben sich bei $\nu_s = 236$ bzw. $\nu_{as} = 272 \text{ cm}^{-1}$ Werte für die Schwingungs-

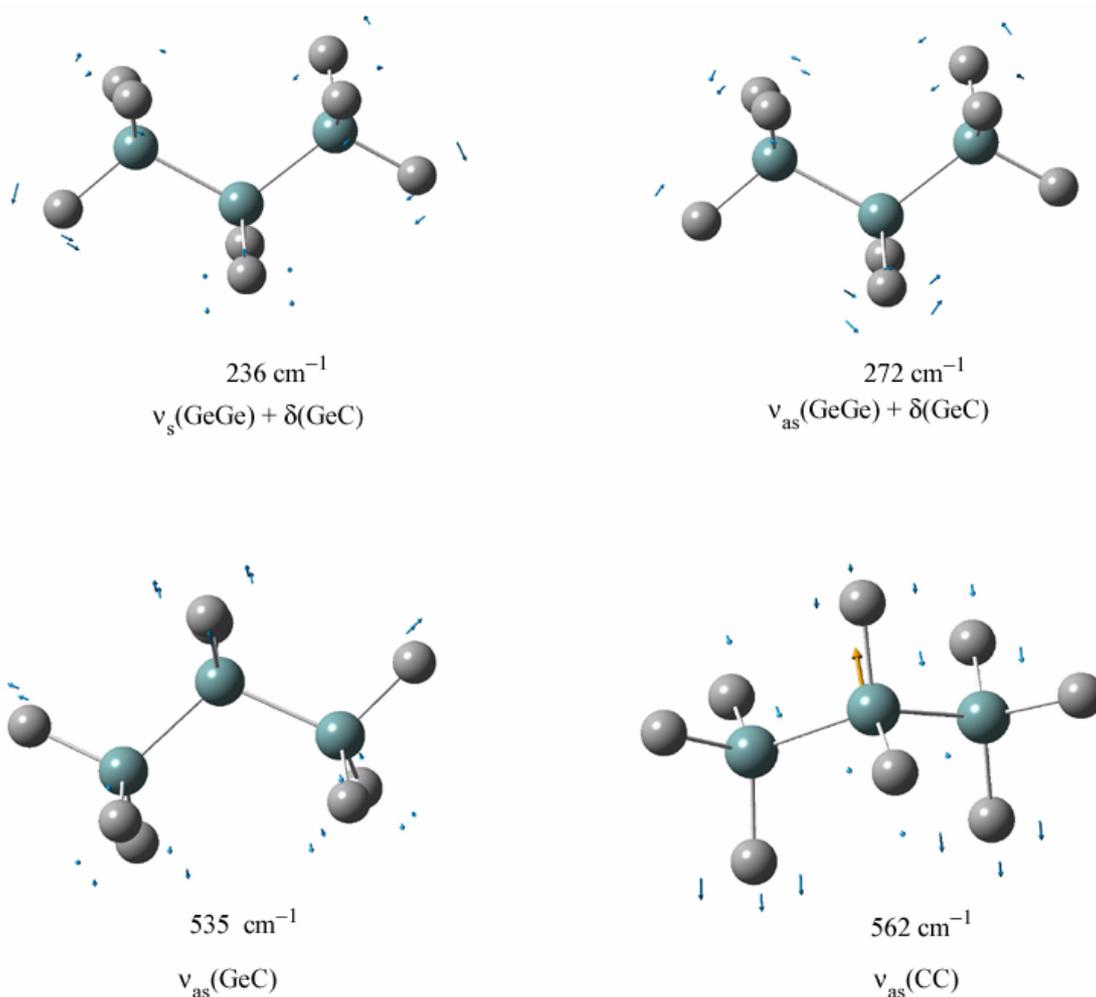


Abb. 44: Ausgewählte Ge–Ge und Ge–C-Valenz- und Deformationsschwingungen in dem berechneten Trigerman **45a**.

frequenz der Valenzschwingung der Ge–Ge-Bindung. Im Raman-Spektrum werden Linien bei 224 bzw. 236 cm^{-1} detektiert, die eventuell zu einer dieser Schwingungsmoden gehören könnten. Abb. 44 zeigt eine Auswahl von Ge–Ge- und Ge–C-Schwingungen, die in guter Näherung als Valenz- bzw. Deformationsschwingungen bezeichnet werden können. Deutlich zu erkennen ist eine starke Kopplung der Ge–Ge-Valenzschwingungen mit Ge–C-Schwingungen.

Eine Analyse der berechneten Schwingungsmoden zeigt, daß die Ge–C-Valenzschwingungen im Falle einer Ge-Auslenkung in einem Bereich zwischen 547 und 562 cm^{-1} zu finden sind. Betrachtet man dagegen in erster Linie die Auslenkung des C-Atoms, so findet man C–Ge-Schwingungsfrequenzen zwischen 1256 und 1284 cm^{-1} . Die Vielzahl der Deformations- und Torsionsschwingungen liegen bei Wellenzahlen zwischen 708 und 848 cm^{-1} . Eine genauere Auswertung der Schwingungsmoden zeigt, daß die einfache Beschreibung einer Ge–C-Valenz- oder Deformationsschwingung nicht zutreffend ist. Statt dessen beobachtet man immer auch eine Kopplung zwischen den Ge–C- und Ge–Ge-Schwingungen.

In den experimentell erhaltenen Spektren finden sich IR-Banden und Raman-Banden zwischen

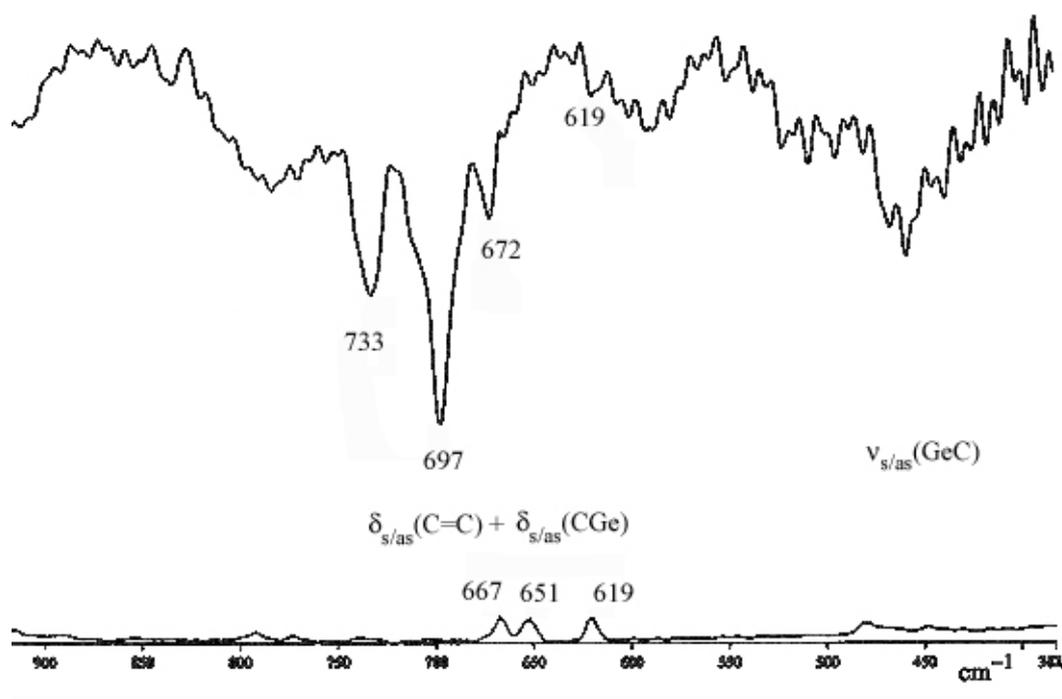


Abb. 45: IR- und Raman-Spektrum der Verbindung Ph_3GeLi , **32**, -tmeda-thf im Bereich von charakteristischen Ge–C-Valenz- und Deformationsschwingungen.

547 und 562 cm^{-1} , die näherungsweise von einer Ge–C-Valenzschwingung, mit einem Schwerpunkt der Auslenkung der Ge-Atome stammen könnten. Die Ge–C-Deformationsschwingungen sind über einen Bereich von 619 bis 810 cm^{-1} verteilt und überschneiden sich mit den C–H-Deformationsschwingungen monosubstituierter Aromaten (zwei Banden zwischen 770–735 und 710–685 cm^{-1}).^[105] Die C–Ge-Valenzschwingungen mit einer Auslenkung der C-Atome, die in einem Bereich oberhalb von 1200 cm^{-1} erwartet werden, können experimentell nicht von den C=C-Valenzschwingungen für die Phenyl-Substituenten unterschieden werden.

Ganz ähnlich kann man für die Verbindung Ph_3GeLi durch einen Vergleich mit den, für die Verbindung **32a** berechneten Schwingungsfrequenzen, einen Hinweis über die Ge–C-Schwingungen erhalten. Man kann damit die C–Ge–C-Deformationsschwingungen zwischen 656 cm^{-1} und 803 cm^{-1} einordnen. Die Ge–C-Valenzschwingungen führen zu deutlichen Auslenkungen der C-Atome in einem Bereich zwischen 1220 und 1238 cm^{-1} . Die Auslenkung des Ge-Zentrums erfolgt dagegen, aufgrund der höheren Masse des Ge-Atoms bei deutlich geringeren Wellenzahlen. Abb. 45 zeigt eine Auswahl von Schwingungen, wie sie auch experimentell beobachtet werden. Die Ge–C-Deformationsschwingungen führen in allen untersuchten IR- und Raman-Spektren zu Banden in einem Bereich zwischen 619 und 804 cm^{-1} , wobei die ausgeprägte Bande bei 733 und 697 cm^{-1} vermutlich durch die $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{–H}$ -Valenzschwingungen verursacht wird.^[105]

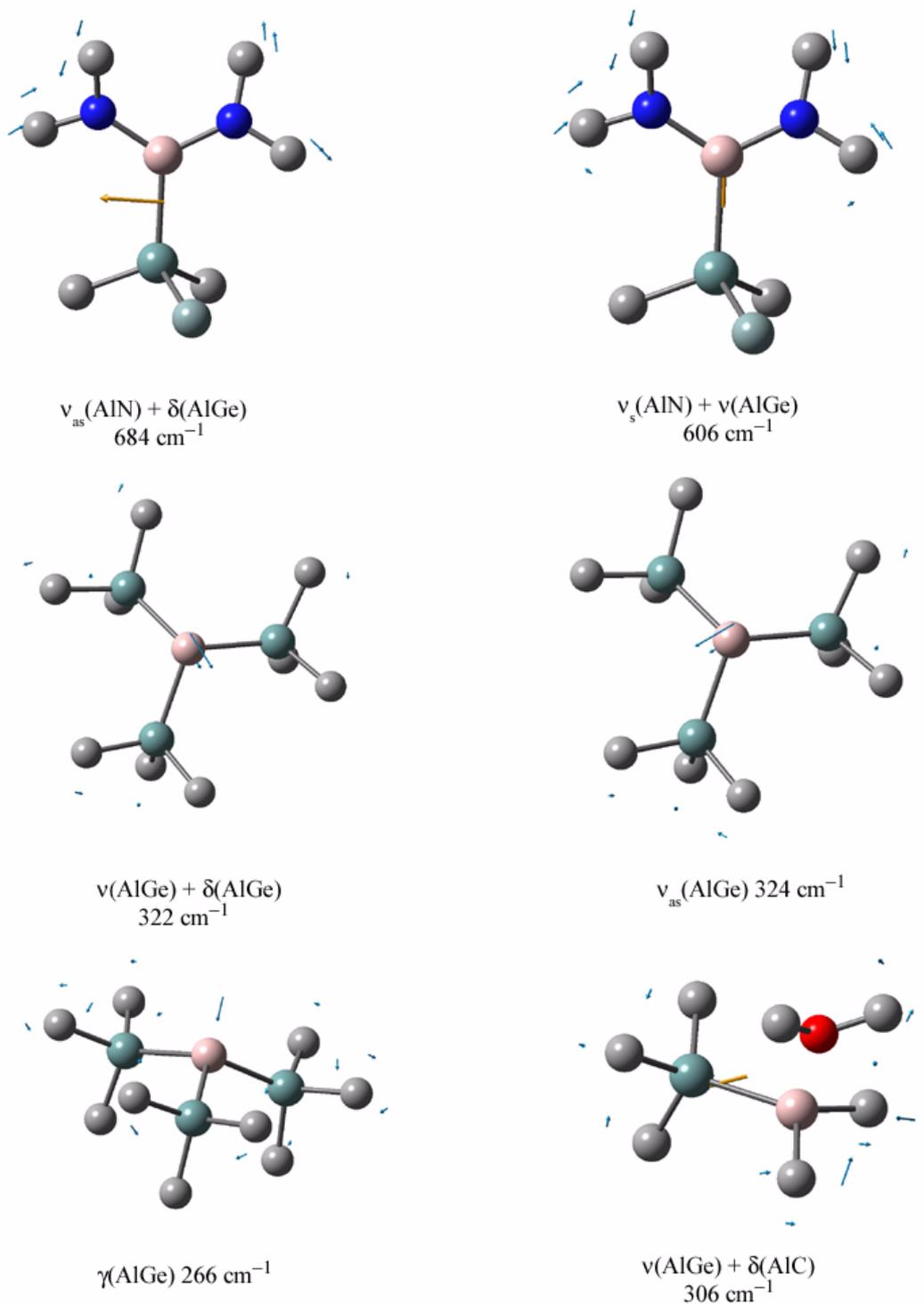


Abb. 46: Ausgewählte Al–Ge- und Al–N-Valenz- und Deformationsschwingungen für die berechneten Verbindungen 48a, 47a und 42a.

Von Interesse sind in erster Linie ein Vergleich der experimentell ermittelten Ge–Al-Schwingungsfrequenzen mit den berechneten Werten. Für die Ge–C-Valenz- und Deformationsschwingungen werden ähnliche Schwingungsfrequenzen, wie in den eben beschriebenen Verbindungen, erwartet. Darüberhinaus sollten charakteristische Ge–Al-, Al–C- und Ge–Si-Schwingungsfrequenzen zu beobachten sein. Abb. 46 zeigt eine Auswahl an Al–Ge- und Al–N-Schwingungen, wie sie sich aus den Rechnungen ergeben. Eine Zuordnung dieser Schwingungen zu den experimentell bestimmten Werten ist aber nicht für alle mit Sicherheit möglich.

Ein Vergleich zwischen den relativen Lagen der berechneten Schwingungsfrequenzen ermöglicht es, neben den charakteristischen Ge–C-Deformations- und Valenzschwingungen auch Al–C-Deformationsschwingungen, wie sie für das Alan **42** zu erwarten sind, einen experimentellen Wert zu zuordnen. Diese Schwingung sollte nach der theoretischen Untersuchung gegenüber den Ge–C-Deformationsschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben sein, da die Al–C-Schwingung relativ stark an eine Al–Ge-Schwingung gekoppelt ist. Genau dies beobachtet man im Raman-Spektrum bei 569 cm^{-1} . Auch die Al–H-Bande für die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlH}]^-$ führt nach der Rechnung zu einer charakteristischen Banden bei 1732 cm^{-1} .

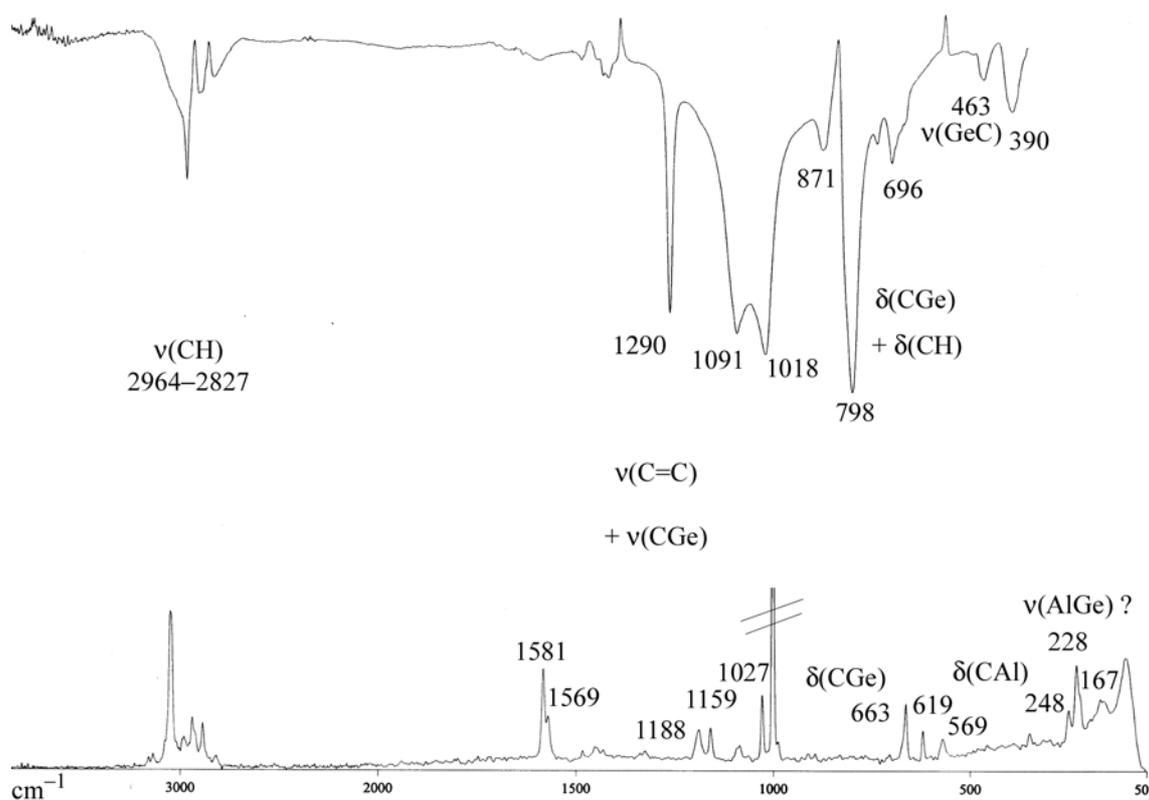


Abb. 47: IR- und Ramanspektrum der Verbindung $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{AlGePh}_3$, **42**· OEt_2 .

Experimentell wird eine breite Bande zwischen 1580–1620 cm^{-1} im IR-Spektrum beobachtet. Es ist allerdings zu bedenken, daß der Einfluß des Li-Ions in der Rechnung nicht berücksichtigt wird, wohingegen die Röntgenstrukturanalyse zeigt, das es eine Li–H-Wechselwirkung gibt. Dies sollte sich signifikant in der Al–H-Schwingungsfrequenz niederschlagen und erklärt die bei niedriger Wellenzahl liegende AlH-Schwingungsbande.

Für das dreifach koordinierte Alan **48a** ergeben theoretische Untersuchungen für die Al–N-Valenzschwingung Schwingungsfrequenzen bei 606 (δ_s) und 684 (δ_{as}) cm^{-1} . Experimentell beobachtet man, sowohl im IR- wie auch im Ramanspektrum ausgeprägte Banden bei 577 und 546 cm^{-1} , die eventuell zu der Al–N-Valenzschwingung mit einer Auslenkung des Al-Zentrums gehören.

Darüber hinausgehend sind für die Al–Ge-Verbindungen **48**, **47**, und **42** keine Zuordnung von charakteristischen Banden und Linien möglich. Insbesondere kann die sich aus der Rechnung ergebenden Ge–Si-Valenzschwingungen bei 324 cm^{-1} nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. Auch eine Al–N-Deformationsschwingungen in Verbindung **48** kann nicht mehr von den N–C- und O–C-Valenzschwingungen unterschieden werden. Eine Zuordnung der experimentellen Daten in dem Bereich um 1000 cm^{-1} ist nicht exakt möglich.

B.2.7. Diskussion der Ergebnisse

B.2.7.1. Die Aluminium–Germanium-Bindung

Die Verkürzung der Bindung beim Übergang von einem dreifach koordinierten Boran bzw. Alan zu einem vierfach koordinierten Borat bzw. Aluminat, für B–E(IV)- (E = Si, Ge, Sn) und Al–Si-Verbindungen, ist bis jetzt noch nicht vollständig verstanden. Daß es sich dabei tatsächlich um eine eher ungewöhnliche Beobachtung handelt, zeigt der Vergleich mit einer Vielzahl bekannter drei- und vierfach koordinierten Systemen. So findet man für Kohlenwasserstoffverbindungen beim Carbenium-Ion eine verhältnismäßig kurze C–C-Bindung^[106], für ein vierfach koordiniertes quartäres C-Atom findet sich eine deutlich längere Bindung.^[91] Üblicherweise erfolgt eine Zunahme der Bindungslänge bei Erhöhung der Koordination. Dies trifft auch auf Bor- und Aluminium-Verbindungen zu, wenn elektronegative Gruppen an diese Atome gebunden sind. So wird ein B–Cl-Abstand von 1.732 Å in BCl₃ durch Elektronenbeugung ermittelt.^[107] In dem tetrakoordinierten Pyridinaddukt von BCl₃ ist die B–Cl-Bindung ($d(\text{BCl}) = 1.837 \text{ Å}$) 0.105 Å länger.^[108] Eine ebenfalls signifikant längere Bindung beobachtet man beim Wechsel

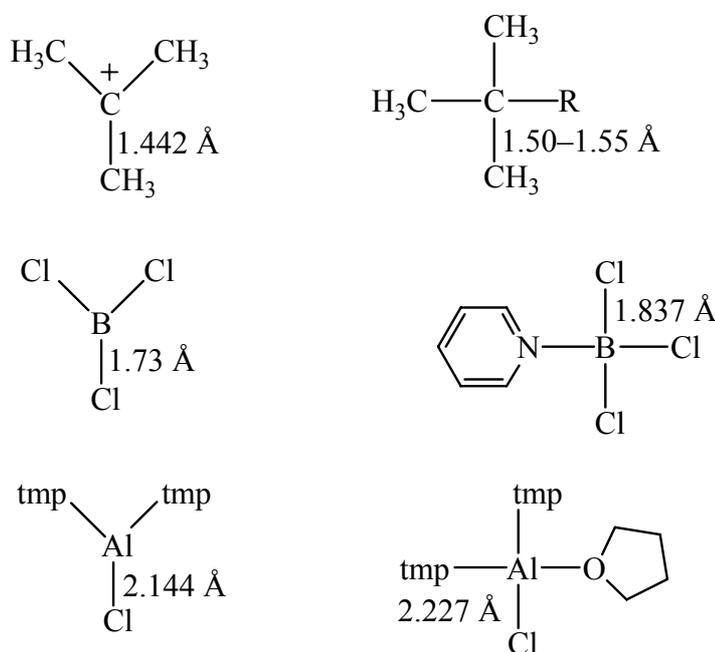


Abb. 48: Drei- und vierfache Koordination für Verbindungen mit Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe. Einfluß der Koordination auf die Bindungslänge.

von einer dreifachen zu einer vierfachen Koordination, für die Al-Verbindungen tmp_2AlCl ($d(\text{AlCl}) = 2.144(2) \text{ \AA}$)^[90] und $\text{tmp}_2\text{AlCl}\cdot\text{thf}$ ($d(\text{AlCl}) = 2.220(1) \text{ \AA}$) bzw. $\text{tmp}_2\text{AlCl}\cdot\text{Ic}$ ($d(\text{AlCl}) = 2.227(3) \text{ \AA}$)^[109] (siehe Abb. 48). Diesen Beispielen stehen die von T. Haberer beschriebenen^[60] Bindungsverkürzungen beim Wechsel von einem E(IV)-Boran zu einem E(IV)-Borat (E(IV) = Si, Ge, Sn) gegenüber. Ein analoges Phänomen kann, wenn auch wenig ausgeprägt bei Al-Si-Verbindungen beobachtet werden. Für das dreifach koordinierte $\text{tmp}_2\text{AlSi}(\text{SiMe}_3)$ ($d(\text{AlSi}) = 2.5136(9) \text{ \AA}$) wird eine geringfügig längere Bindung als für das Aluminat $\text{thf}_4\text{Li}[\text{AlCl}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ ($d(\text{AlCl}) = 2.4461(2) \text{ \AA}$) beschrieben.^[55]

Auf der Basis der wenigen in der Literatur bekannten Al-E(IV)-Verbindungen (E = Si, Ge, Sn) war bisher kein Vergleich zwischen den unterschiedlichen Al-E(IV)-Bindungen möglich. Die Verbindungen **42**, **43**, **47** und **48** erlauben erstmalig einen Vergleich zwischen substituierten Alanen und Aluminaten mit drei- und vierfach koordinierten Al-Zentrum. Die Tabelle 3 faßt die bisher bekannten experimentell und theoretisch ermittelten Al-Ge-Bindungslängen zusammen.

$[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlMe}] \text{Li}$ 43	$\text{Ph}_3\text{GeAlMe}_2\cdot\text{OEt}_2$ 42 $\cdot\text{OEt}_2$	$[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlH}] \text{Li}$ 47	$\text{tmp}_2\text{AlGeMe}_2\text{Si}(\text{tBu})_3$ 48
2.520(2)	2.515(2)	2.540(2)	2.545(1)
$\text{Ge}(\text{AlCl}_2\cdot\text{OEt}_2)_4$	$\text{Me}_3\text{GeAlMe}_2\cdot\text{OMe}_2$ 42a $\cdot\text{OMe}_2$	$(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{AlH}$ 47a	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlGeMe}_2\text{SiH}$ 3 48a
2.449(4)	2.542	2.510	2.516

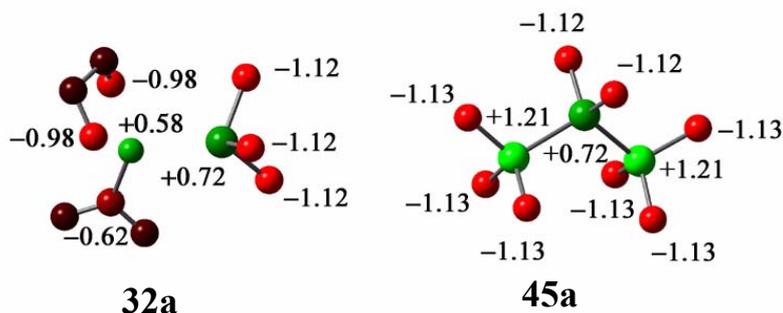
Tabelle 3: Al-Ge-Bindungslängen bisher bekannter und berechneter Verbindungen (in Å). Bei den Verbindungen **42a**, **47a** und **48a** handelt es sich um theoretisch bestimmte Strukturparameter.

Die kürzeste experimentell ermittelte Al-Ge-Bindung findet man für die Verbindung $\text{Ge}(\text{AlCl}_2\cdot\text{OEt}_2)_4$ mit $2.449(4) \text{ \AA}$, die längste für das dreifach koordinierte Alan **48** mit $2.545(1) \text{ \AA}$. Insgesamt liegen experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Werte mit einer maximalen Abweichung von 0.03 \AA nahe beieinander. Die Differenz der Al-Ge-Bindungslänge zwischen den experimentell und theoretisch beschriebenen Aluminaten **48** und **48a** zeigt, daß für die mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Al-Ge-Bindungslängen offenbar sterische Effekte eine Rolle spielen.

Beim ausschließlichen Betrachten der berechneten Bindungslängen kann man beim Übergang vom Aluminat **42a** zum Alan **48a** eine Bindungsverkürzung beobachten. Dies deckt sich mit der Mehrzahl der bisher beschriebenen Al-E-Bindungen (E = z.B. Cl, Br), bei denen beim einem Wechsel zu einer niedrigeren Koordination auch eine kürzere Bindung beobachtet wird.

Eine ausschließliche Betrachtung der experimentell ermittelten Bindungslängen zeigt keinen eindeutigen Trend. So liegt im dreifach koordinierten Alan **48** mit 2.545(1) Å die bisher längste Al-Ge-Bindung vor.

Um die Systematik der Beschreibung einer Bindung, insbesondere deren experimentell ermittelte Länge, in Abhängigkeit von der Koordination besser verstehen zu können, ist es hilfreich sich theoretischer Untersuchungen zu bedienen, um die Bindungssituation zu analysieren. Auf Basis der optimierten Strukturen (für die verwendeten Methoden siehe auch unter D.1.8. Quantenchemische Rechnungen) wird eine NBO-Analyse durchgeführt, sowie die NPA-Partialladungen für die beteiligten Atome bestimmt. Diese Methode erlaubt es, die zu untersuchende Bindung formal in einen kovalenten Bindungsanteil und einen auf Coulombkräfte beruhenden ionischen Anteil zu unterteilen. Darüberhinaus erhält man Aussagen über die Polarität der Bindung und die Größe der Beiträge von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zur Stabilisierung. Betrachten wir zunächst die Situation an den Ge-Zentren im Falle einer Homometall Ge-Ge-Bindung. Diese Situation ist für Verbindung **45a** gegeben. Aus der NBO Analyse wird eine mittlere NLMO Ge-Ge-Bindungsordnung von 0.95 ermittelt. Die Ge-C-Bindungsordnung liegt bei 0.59. Die Ge-Atome tragen eine positive Partialladung zwischen +0.72 (zentrales Ge-Atom) und +1.21. Für die C-Atome finden sich negative Partialladungen zwischen -1.14 bzw. -1.12. Eine Analyse der $\sigma(\text{GeGe})$ -Bindungen zeigt eine geringfügige Polarisierung, hin zum zentralen Ge-Atom (51% der Ladungsdichte der unpolar-kovalenten Bindung), wohingegen die $\sigma(\text{GeC})$ -Bindungen deutlich polarisiert sind (70% der Ladungsdichte am C-Atom). Insgesamt findet man also eine als kovalent und gering polarisiert zu beschreibende Ge-Ge- σ -Bindung. Die Ge-C- σ -Bindungen kann dagegen als Summe einer stark polarisierten kovalenten σ -Bindung und einer ionischen Bindung mit Coulomb-Wechselwirkungen beschrieben werden. Die Rechnung ergibt keine stabilisierende Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, die über 40 kJ/mol liegen.



$$\varphi(\sigma\text{-Bindung}) = c_{\text{Ge}}h_{\text{Ge}} + c_{\text{E}}h_{\text{E}}$$

$\text{Me}_3\text{GeGeMe}_2\text{GeMe}_3$, **45a**.

E = Ge: 0.69 0.71 ($h_{\text{Ge}} = \text{sp}^{3.21}$ $h_{\text{Ge}} = \text{sp}^{3.09}$) BO = 0.95
 C: 0.54 0.84 ($h_{\text{Ge}} = \text{sp}^{2.91}$ $h_{\text{C}} = \text{sp}^{2.89}$) BO = 0.59

$\text{Me}_3\text{GeLi}\cdot\text{en}\cdot\text{OMe}_2$, **32a**.

E = Li: 0.95 0.32 ($h_{\text{Ge}} = \text{sp}^{2.47}$ $h_{\text{Li}} = \text{sp}^{0.06}$) BO = 0.17
 C: 0.52 0.85 ($h_{\text{Ge}} = \text{sp}^{3.28}$ $h_{\text{C}} = \text{sp}^{2.70}$) BO = 0.54

Abb. 49: Verteilung der NPA-Partiellladungen in den Verbindungen **32a** und **45a**.

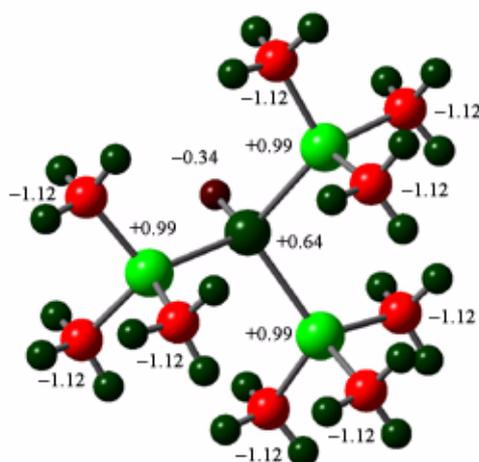
Beschreibung der Bindung durch lokalisierte σ -Bindungen (NBOs) und deren Bindungsordnung. H-Atome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

Bei der Untersuchung des Lithiumgermanids **32a** resultieren für die Ge–C-Bindungen ähnliche Bindungsordnungen und Ladungsverteilungen. Für die Ge–Li-Bindung findet man eine BO von 0.17. Eine genauere Analyse der Bindung zeigt, daß der kovalente Bindungsanteil mit fast 90% der Elektronendichte am Ge-Zentrum gering ist, d. h. als stark polar zu beschreiben ist. Die Ge–Li-Bindung ist daher am ehesten als ionische Bindung mit einem geringen stark polarisierten kovalenten Bindungsanteil zu verstehen. Die Hybridisierung des Li-Zentrum beträgt $\text{sp}^{0.08}$. Das Li-AO ist damit in guter Näherung ein s-Orbital. Die Wechselwirkungen zwischen Li und O bzw. N sind ausschließlich elektrostatischer Natur. Die gefundenen Bindungsordnungen liegen unter 0.03 bzw. 0.02. Hohe $\sigma^*(\text{Ge–C})/\sigma(\text{Ge–Li})$ -Wechselwirkungen (230 kJ/mol) erhöhen die Ladungsdichte am Ge-Zentrum und verstärken die Coulomb-Kräfte zwischen Germanium und

Lithium. Die gefundene kovalente Bindungsordnung kann aufgrund dieses Effektes eventuell als etwas zu groß angesehen werden

Dies deckt sich weitgehend mit der Erwartung einer in erster Linie ionischen Wechselwirkung zwischen Ge und Li. Der gefundene kovalente Bindungsanteil ist jedoch mit fast 20% überraschend groß und nicht vollkommen vernachlässigbar bei einer Beschreibung der Ge–Li-Bindung.

Die, sowohl am Ge- wie am Li-Zentrum lokalisierte positive Partialladung ist aufgrund ihrer Abstoßenden Wirkung eine mögliche Erklärung für die verhältnismäßig lange Ge–Li-Bindung, ein Phänomen auf welches bereits bei der Diskussion der Röntgenstruktur ausführlich einge-



$$\varphi(\sigma\text{-Bindung}) = c_{E1}h_{E1} + c_{E2}h_{E2}$$

E1 = Al

E2 = Ge: 0.80 0.59 $(h_{Al} = sp^{1.98} \quad h_{Ge} = sp^{3.13})$ BO = 0.71

H: 0.57 0.83 $(h_{Al} = sp^{2.59} \quad h_H = s)$ BO = 0.63

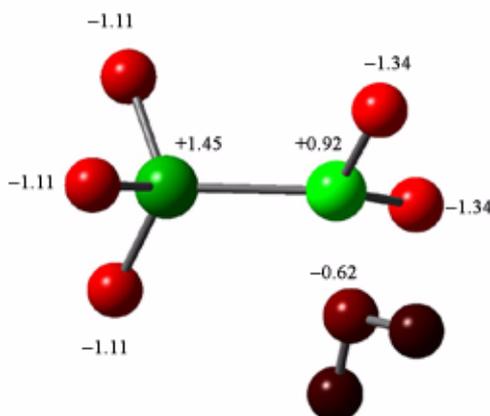
E1 = Ge

E2 = C: 0.53 0.84 $(h_{Ge} = sp^{3.47} \quad h_C = sp^{2.76})$ BO = 0.65

Abb. 50: Verteilung der NPA-Partialladungen in dem Aluminat 47a. Beschreibung der Bindung durch lokalisierte σ -Bindungen (NBOs) und deren Bindungsordnung.

gangen wurde (siehe B.2.5.1). Die negative Partiaalladung verteilt sich gleichmäßig über alle C-Atome.

Auf ganz analoge Weise führt eine Analyse der berechneten Verbindung **47a** zu einer detaillierten Beschreibung der Al-Ge-Bindung. Für das Aluminat **47a** mit 3 Me₃Ge-Fragmenten um das Al-Zentrum ergibt sich eine Al-Ge-Bindungsordnung von 0.71. Die Al-H Bindungsordnung beträgt 0.63. Eine Betrachtung des kovalenten Bindungsanteils zeigt, daß es sich um eine verhältnismäßig polare Bindung mit fast 65% der Elektronendichte um das Ge-Zentrum handelt. Mit 68% der Elektronendichte am H-Atom ist die Al-H-Bindung ähnlich polarisiert. Die Ge-



$$\varphi(\sigma\text{-Bindung}) = c_{E1}h_{E1} + c_{E2}h_{E2}$$

E1 = Al

E2 =	Ge: 0.82 0.57	($h_{Al} = sp^{2.39}$ $h_{Ge} = sp^{2.82}$)	BO = 0.64
	C: 0.41 0.91	($h_{Al} = sp^{2.29}$ $h_C = sp^{2.15}$)	BO = 0.35
	O: 0.22 0.84	($h_{Al} = sp^{3.28}$ $h_O = sp^{2.80}$)	BO = 0.09

E1 = Ge

E2 =	C: 0.54 0.84	($h_{Ge} = sp^{3.22}$ $h_C = sp^{2.84}$)	BO = 0.65
------	--------------	--	-----------

*Abb. 51: Verteilung der NPA-Partiaalladungen in dem Aluminat **42a**. Beschreibung der Bindung durch lokalisierte σ -Bindungen (NBOs) und deren Bindungsordnung. H-Atome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.*

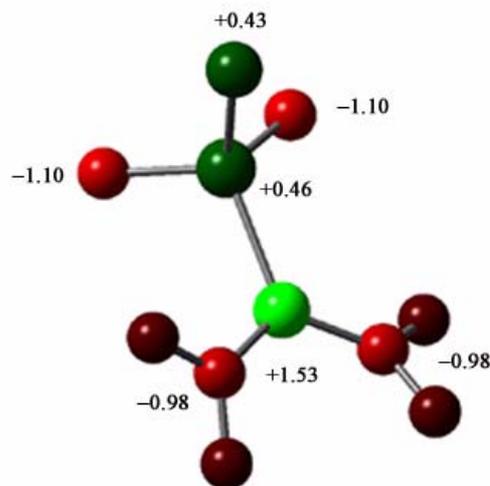
C-Bindungen sind vergleichbar zu den bisher beschriebenen Bindungen zwischen Germanium und Kohlenstoff und sind zu den C-Atomen hin polarisiert. Eine kovalente Bindungsordnung von 0.65 verlangt einen gewissen ionischen Anteil für die Beschreibung der Ge–C-Bindung.

Die Partialladungen am Ge und Al sind beide positiv. Das Al-Zentrum ist jedoch gegenüber dem Ge-Zentrum mit $\Delta(\delta\text{Al}-\delta\text{Ge}) = -0.35$ negativ geladen. Dies widerspricht einer Ableitung der Ladungsverteilung aus den Elektronegativitäten, nach denen man eine positive Partialladung am Al-Zentrum gegenüber dem Ge-Zentrum erwarten dürfte (EN Al 1.5 Ge 2.0).^[86] In diesem Fall scheint die dreifache Substitution des Al-Zentrums durch Fragmente mit positiv geladenen Ge-Zentrum zu einer Umkehr der Ladungsverteilung zu führen. Die negativen Partialladungen verteilen sich über das hydridische H- und die C-Atome.

Ein Vergleich zwischen dem vierfach koordinierten Aluminat **47a** mit dem vierfach koordinierten Alan **42a** zeigt für die Al–Ge-Bindung, eine ähnliche Bindungssituation. Die NLMO-Bindungsordnung ist mit 0.66 in etwa gleich und auch die Polarität der kovalenten Bindung entspricht mit 67% der Elektronendichte am Ge-Zentrum einer gleichen Größenordnung. Die Ge–C-Bindungen sind vergleichbar mit den bisher beschriebenen, die Al–C-Bindung ist jedoch mit einem geringen kovalenten Bindungsanteil (BO = 0.35) und einem ionischen Anteil am besten zu beschreiben. Die vierte Koordination durch den Sauerstoff des Dimethylethers ist als elektrostatische Wechselwirkung zu verstehen (BO < 0.09). Das Alan **42a** besitzt eine deutlich positivere Partialladung am Al-Zentrum als das Aluminat **47a**. Dies ist im wesentlichen durch die Substitution mit – gegenüber dem Al-Zentrum – elektronegativen Resten, wie den Methylgruppen und der Koordination durch den Dimethylether zu erklären. Die C-Atome ziehen Elektronendichte vom Al-Zentrum ab, so daß das Al-Zentrum gegenüber dem Ge-Zentrum eine positive Partialladung aufweist ($\Delta = (\delta\text{Al}-\delta\text{Ge}) = +0.53$).

Für die Verbindung **48** findet man eine kovalente Bindungsordnung von 0.70 zwischen dem Al- und Ge-Zentrum. Die Polarität der Al–Ge-Bindung ist mit einer Ladungsdichte von etwa 66% um das Ge-Atom mit den bisher beschriebenen Bindungen vergleichbar. Auch die Ge–C-Bindungen lassen sich durch einen kovalenten und einen verhältnismäßig hohen ionischen Anteil beschreiben. Die Ge–Si-Bindung ist mit einer Bindungsordnung von 0.98 „erwartungsgemäß“ ausschließlich kovalent. Zwischen N und Al findet man neben einer stark polarisierten kovalenten σ -Bindung (89% der Ladungsdichte am N-Atom), eine ebenfalls stark polarisierte π -Bindung mit einer Ladungsdichte von etwa 93% in der Nähe des N-Zentrums. Die gesamte Al–N-Bindungsordnung beträgt lediglich 0.34.

Dies bestätigt frühere Untersuchungen von I. Krossing zur Al–N-Bindung, die einen hohen ionischen Bindungsanteil in der Al–N Bindung nahelegten. Die für das Alan **48** berechnete Bindungsordnung ist aber deutlich geringer, als sie für die $(\text{H}_2\text{N})_2\text{AlX}$ -Systeme berechnet wurden. (BO(AlN) zwischen 0.56–0.60).^[55]



$$\varphi(\sigma\text{-Bindung}) = c_{E1}h_{E1} + c_{E2}h_{E2}$$

E1 = Al

$$\begin{array}{ll} \text{E2 = Ge: } 0.81 \ 0.58 & (h_{\text{Al}} = \text{sp}^{2.85} \ h_{\text{Ge}} = \text{sp}^{2.73}) \quad \text{BO} = 0.70 \\ \text{N: } 0.33 \ 0.95 & (h_{\text{Al}} = \text{sp}^{1.93} \ h_{\text{N}} = \text{sp}^{1.72}) \end{array}$$

E1 = Ge

$$\begin{array}{ll} \text{E2 = Si: } 0.70 \ 0.72 & (h_{\text{Ge}} = \text{sp}^{3.38} \ h_{\text{Si}} = \text{sp}^{2.73}) \quad \text{BO} = 0.98 \\ \text{C: } 0.56 \ 0.83 & (h_{\text{Ge}} = \text{sp}^{2.86} \ h_{\text{C}} = \text{sp}^{2.91}) \quad \text{BO} = 0.62 \end{array}$$

$$\varphi(\pi\text{-Bindung}) = c_{E1}h_{E1} + c_{E2}h_{E2}$$

E1 = Al

$$\text{E2 = N: } 0.27 \ 0.96 \quad (h_{\text{Al}} = \text{p} \ h_{\text{N}} = \text{sp}^{1.00}) \quad \text{BO}(\sigma \text{ und } \pi) = 0.34$$

*Abb. 52: Verteilung der NPA-Partiellladungen in dem Alan **48a**. Beschreibung der Bindung durch lokalisierte σ - und π -Bindungen (NBOs) und deren Bindungsordnung.*

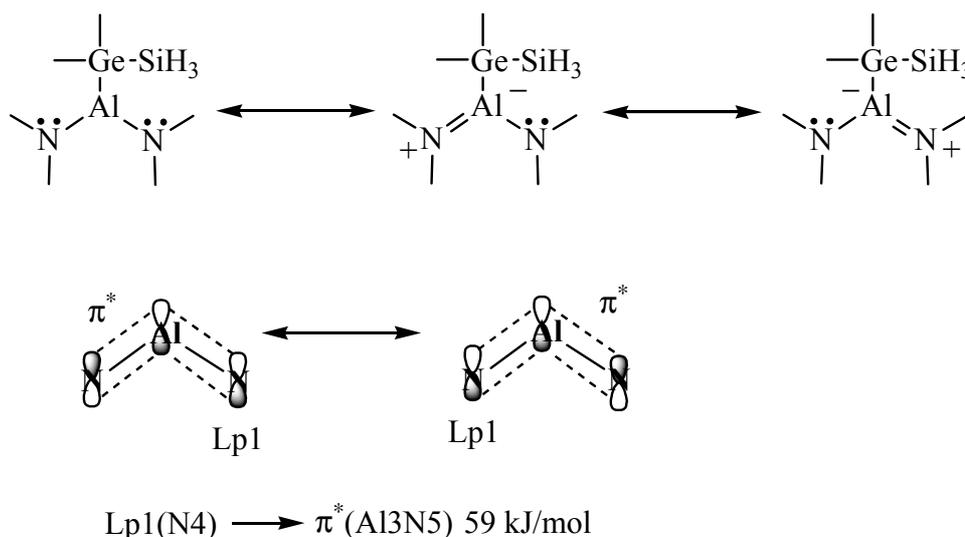


Abb. 53: Delokalisierung der π -Al-N-Bindung im Bild lokalisierter Bindungsorbitale (Donor-Acceptor-Wechselwirkung).

Die Al-N-Bindung ist zu 2/3 ionischer Natur. Der kovalente Anteil setzt sich aus einem stark polarisierten σ -(AlN) und π -(AlN)-Bindungsanteil zusammen. Für die π (AlN)-Bindung wird eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen dem lone-pair (LP1) des einen Stickstoffs mit dem π^* -Orbital der Al-N-Bindung gefunden (Stabilisierungsenergie = 59 kJ/mol). Formal kann man dies mit Mesomeriestabilisierung der verschiedenen Lewis-Grenzformel beschreiben (siehe Abb. 53).

Tabelle 4 faßt die elektronischen Parameter der Al-Ge-Bindung nochmals für die verschieden-kooordinierten Aluminium-Zentren zusammen. Man erkennt, daß der kovalente Bindungsanteil, wiedergegeben durch die berechnete BO, für alle Verbindungen ähnlich ist und keiner systematischen Änderung unterliegt. Vielmehr ist die BO für ein vierfach koordiniertes Aluminat und ein dreifach koordiniertes Alan nahezu identisch. Gleiches kann man für die Koeffizienten c_{Al} beobachten. Diese sind ein Maß für die Polarität der kovalenten Bindung am Al-Zentrum. Diese führt immer zu etwa 33% der Elektronendichte um das Al-Zentrum.

Um die gefundenen, wenn auch geringen Unterschiede, der Al-Ge-Bindung der Germylalane erklären zu können, muß man die Differenz der Partialladungen zwischen Aluminium und Germanium näher betrachten. Soweit man auf der Basis von 3 Rechnungen eine Aussage treffen darf, korreliert die berechnete Bindungslänge in etwa mit dem Betrag der Differenz der Partialladungen zwischen Al und Ge. Die Ergebnisse legen nahe, daß die Coulomb-Wechselwirkungen in Form einer ionischen Bindungsbeschreibung eine wesentliche Rolle für die zu

beobachtende Bindungslänge spielen. Dies wird auch als Erklärung bei der Boran/Borat-Bindungsverkürzung und den ungewöhnlich langen Ge–Li-Abständen in den Verbindungen **32**, **32a**, und **64** als Erklärung heran gezogen.

Ausgewählte Bindungsparameter	$[(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{AlH}]^-$ 47a	$\text{Me}_3\text{GeAlMe}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 42a	$\text{H}_3\text{Si}(\text{Me}_2)\text{GeAl}(\text{NMe}_2)_2$ 48a
BO(AlGe)	0.71	0.64	0.70
Polarität der Bindung am Al-Zentrum (c_{Al}) ²	0.35	0.33	0.34
Ladungsdifferenz $\Delta = (\delta_{\text{Al}} - \delta_{\text{Ge}})$	-0.35	+0.53	+1.07
d(AlGe) (in Å)	2.557	2.542	2.516

Tabelle 4: Theoretische Bindungsparameter für drei- und vierfach koordinierte Alane und Aluminate. Differenz der Partialladungen zwischen den Al- und Ge-Zentren.

Vieles deutet darauf hin, daß die in erster Linie kovalente Bindungsbeschreibung bei Elementen unterschiedlicher Perioden und Gruppen, wie es bei den hier untersuchten Heterometall-Verbindungen gegeben ist, um einen ionischen Bindungsanteil ergänzt werden muß. Deutlich tritt dies für die Beschreibung der Ge–C- und Al–C Bindungen hervor. Diese sind polar und weisen Bindungsordnungen von 0.55 und 0.35 für die kovalente Bindung auf. Der ionische Bindungsanteil darf in diesem Fall bei der Beschreibung nicht fehlen und überwiegt den kovalenten Anteil – zumindest in der theoretischen Untersuchung – bei der Al–C-Bindung.

Mit zunehmendem Einfluß der Coulombkraft wird eine Abschätzung der Bindungslänge schwieriger, da die an den Elementen zu beobachtenden Partialladungen entscheidend von den Substituenten abhängen. Um einen exakten Vergleich zwischen der Koordination am Al-Zentrum und der Bindungslänge zu erhalten, müßten identische Substituenten verwendet werden. Dies aber ist gerade nicht möglich, da man zur Stabilisierung des dreifach koordinierten Alanderivates sperrige Substituenten wie den tmp-Liganden braucht. In diesem Fall ist jedoch eine vierfache Koordination nahezu ausgeschlossen. Betrachtet man dagegen das Hydridoaluminat **47**, so ist nicht zu erwarten, daß dieses als dreifach koordiniertes Alan zu beobachten ist.

Es scheint deshalb sinnvoll, für die Abschätzung der Bindungslänge bei Bindungen mit hohem ionischen Anteil die Differenz der Partialladungen – eine wesentliche Ursache für die

Coulombanziehung des ionischen Bindungsanteils – stärker in die Beschreibung der Bindung einzubinden.

Bei Verbindungen mit Elementen ähnlicher Elektronegativität, können die Partialladungen stark variieren. Dies zeigen theoretische Untersuchungen, sowohl bei B–E(IV)-Verbindungen (E(IV) = Ge, Sn),^[20a] wie auch für Al–Ge-Verbindungen, in denen die beobachteten Partialladungen entscheidend von der Substitution an den Al- und E(IV)-Zentren (E(IV) = Ge, Sn) abhängig sind.

Nach diesen Untersuchungen ist die Berücksichtigung des ionischen Bindungsanteils sogar essentiell um eine verlässliche Beschreibung der Bindungslänge zu erhalten. Neben der Koordination am Al-Zentrum ist der Einfluß der unterschiedlichen Substituenten an den beteiligten Atomen ein wichtiger Faktor, kann dieser doch sogar zu einer Umkehrung der Polarität zwischen den beteiligten Atomen führen. Die Summe beider Einflüsse kann die beobachtete Bindungslänge bisher am besten erklären.

Letztlich entscheidend ist aber nicht die absolute Partialladung an einem zentralen Al-Zentrum, sondern die Differenz der Partialladungen entlang der betrachteten Bindung. So werden für die Verbindungen **47a** und **42a** ähnliche Al–Ge-Bindungslängen gefunden, bei unterschiedlichen absoluten Beträgen für die Partialladung am Al-Zentrum (siehe Tabelle 4).

Für viele Verbindungen mit elektronegativen Substituenten führt eine Abschätzung der Bindungslänge auf Basis der Koordination zu guten Ergebnissen. Für Verbindungen zwischen Elementen mit nahe beieinander liegenden Elektronegativitäten darf die tatsächlich zu beobachtende Partialladung nicht mehr allein aus der Koordination hergeleitet werden.

Bei allen theoretischen Untersuchungen sollte nicht vergessen werden, daß im Kristallgitter Packungseffekte auftreten können. Darüberhinaus berücksichtigen die berechneten Strukturen keine sterische Abstoßung der Substituenten, wie man sie für die experimentell ermittelten Verbindungen erwarten darf. Deutlich zeigt sich dies bei dem Vergleich der Bindungslängen zwischen dem experimentell untersuchten Alanderivat **48** und den berechneten Bindungsparametern für das Alan **48a**. Statt der theoretisch bestimmten Bindungsverkürzung wird, aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der tmp-Liganden und der Si(^tBu)₃-Gruppe, für das Alan die längste Al–Ge-Bindung beobachtet. Der hohe sterische Anspruch der Si(^tBu)₃-Gruppe kommt auch in der relativ langen Sn–Sn-Bindung, wie sie für das Distannan **56** gefunden wird, zum Ausdruck.

B.2.7.2. Aluminium–Zinn Verbindungen

Für die Al–Sn-Verbindungen besteht die Möglichkeit eine Alan/Aluminat-Bindungsverkürzung zu beobachten, wie bereits für Al und Si beobachtet. Gleiche Elektronegativitäten zwischen Si und Sn ($EN_{Si} = EN_{Sn} = 1.7$)^[86] lassen einen ähnlichen Einfluß auf die Partialladungen am Al-Zentrum erwarten.

Tatsächlich führen aber Reaktionen zwischen lithiierten Sn-Verbindungen und Al-Verbindungen zu keinen stabilen Al–Sn-Verbindungen. Vielmehr bilden sich eine Vielzahl von Mono-, Di- und Oligo-Organylstannane. Dabei kann auch die Wanderung von Alkylgruppen vom Al-Zentrum zum Sn-Zentrum beobachtet werden. Dies sind Hinweise, daß Al–Sn-Bindungen intermediär entstehen. Gemäß Literatur sind Al–Sn-Verbindungen nur unterhalb von 0 °C nachweisbar.

Bisher ist es nicht gelungen, durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs sowohl am Al-Zentrum als auch am Sn-Zentrum die Al–Sn-Bindung gegen Angriffe wirkungsvoll abzuschirmen. Eventuell entstehende Al–Sn-Verbindungen zersetzen sich innerhalb weniger Tage zu einer Vielzahl von Al- und Sn-Produkten, die sich spektroskopisch nur teilweise nachweisen lassen. Daß es aber tatsächlich möglich ist, auch bei RT stabile Sn(IV)-Al-Verbindungen zu synthetisieren, zeigt das Aluminat $[(Me_3Sn)_4Al]^-$, **62**. In diesem Fall scheint die symmetrische vierfache Koordination des Al-Zentrums durch einen Me_3Sn -Liganden die Al–Sn-Bindung kinetisch zu stabilisieren.

Aufgrund der vermutlich ideal tetraedrischen Anordnung der Liganden in **62** konnten erstmalig bei Heterokern-NMR-Untersuchungen, sowohl im ^{27}Al - als auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ^{27}Al - ^{119}Sn -Kopplungen beobachtet werden. Wie in Abb. 54 dargestellt sieht man im ^{27}Al -NMR-Spektrum Kopplungen zwischen den ^{119}Sn - und ^{27}Al -Kernen ($^1J(^{119}Sn, ^{27}Al) = 918$ Hz), ^{117}Sn - und ^{27}Al -Kernen ($^1J(^{117}Sn, ^{27}Al) = 879$ Hz), sowie angedeutet zwischen den ^{115}Sn - und ^{27}Al -Kernen ($^1J(^{115}Sn, ^{27}Al) = 810$ Hz). Darüberhinaus finden sich charakteristisch aufgespaltene Signale, wie man sie für zwei spektroskopisch aktive Sn-Isotope um ein ^{27}Al -Zentrum erwarten würde. Für die Kopplung mit zwei magnetisch äquivalenten Kernen findet man ein Triplett ($^1J(^{119}Sn, ^{119}Sn, ^{27}Al) = 918$ Hz, $^1J(^{117}Sn, ^{117}Sn, ^{27}Al) = 890$ Hz). Für die Kopplung zwischen dem ^{27}Al -Kern mit einem ^{119}Sn - und einem ^{117}Sn -Isotop wird ein zu einem Dublett von Dubletts aufgespaltenes Signal beobachtet. Die zentralen Linien sind dabei vom Hauptsignal überlagert, so daß nur eine mittlere Aufspaltung bestimmt werden kann ($^1J(^{117}Sn, ^{119}Sn, ^{27}Al) = 900$ Hz).

Kopplungen zu 3 bzw. 4 spektroskopisch aktiven Sn-Isotopen mit einem ^{27}Al -Kern wurden auch bei langen Pulszeiten nicht beobachtet.

Daß es sich aber tatsächlich um das Aluminat $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$ handeln muß, zeigt ein Vergleich der erwarteten Intensität des jeweiligen Spinsystems aufgrund der statistischen Verteilung mit der experimentell beobachteten Intensität. Berücksichtigt man dabei, daß die Hälfte der Intensität des zu einem Triplett bzw. Dublett von Dubletts aufgespaltenen Signals mit dem Hauptsignal zusammen fällt, muß man die Intensität des Hauptsignals korrigieren. Es ergeben sich experimentell ermittelte Intensitäten, die sehr nahe bei der theoretischen Intensitäts-Verteilung der Spinsysteme liegen. So wird nach der Rechnung für ein A-Spinsystem mit nicht spektroskopisch aktiven Sn-Isotopen das Hauptsignal mit einer statistischen Häufigkeit von 48.56% erwartet. Experimentell beträgt die Intensität nach Korrektur 49.1 an relativer Intensität. Für alle AX-Spinsysteme kann ein statistischer Anteil von 38.42% berechnet werden, tatsächlich kann man experimentell 36.4 an relativer Intensität ermitteln. Tabelle 5 faßt die Kopplungen, Spinsysteme und die statistischen Erwartungswerte zusammen. Die hohe Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentell ermittelten Werten für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$ ist ein starker Hinweis, daß dieses Aluminat **62** vorliegt. Mit Hilfe der Statistik läßt sich auch die beobachtete unterschiedliche Intensität der AX_2 -Spinsysteme gegenüber dem AMX-Spinsystem verstehen. Aufgrund der nicht unterscheidbaren Sn-Isotopen im AX_2 -System (zwei ^{119}Sn bzw. ^{117}Sn -Kerne) gegenüber einem ^{119}Sn und ^{117}Sn -Isotop im AMX-Spinsystem, wird eine um etwa den Faktor 2 geringere Intensität als, für ein AX_2 -Spinsysteme erwartet. Genau dies wird beobachtet. Darüberhinaus kann, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Häufigkeit der ^{119}Sn und ^{117}Sn -Kerne zwischen den AX_2 -Systemen mit ^{119}Sn - und ^{117}Sn -Isotopen, auf Basis der gemessenen Intensität, unterschieden werden. Alle experimentell ermittelten Intensitäten liegen sehr nahe bei den statistischen Werten für die betreffenden Spinsysteme.

Daß die Quartett-Aufspaltung für ein AX_3 -Spinsystem mit 3 äquivalenten spektroskopisch aktiven Sn-Isotopen am Al-Zentrum nicht beobachtet wird, ist aufgrund der geringen statistischen Häufigkeit nicht überraschend. Für ein ABMX-Spinsystem mit einer ^{115}Sn -, ^{117}Sn -, ^{119}Sn - Substitution liegt die statistische Erwartung bei lediglich 1.41%. Die Intensität des Signals verteilt sich auf 8 Linien und ist auch bei langen Pulszeiten nicht mehr zuverlässig vom Rauschen des Untergrundes zu unterscheiden. Für ein AX_3 -Spinsystem liegt die statistische Erwartung mit maximal 0.21% für das ^{119}Sn -Isotop noch darunter.

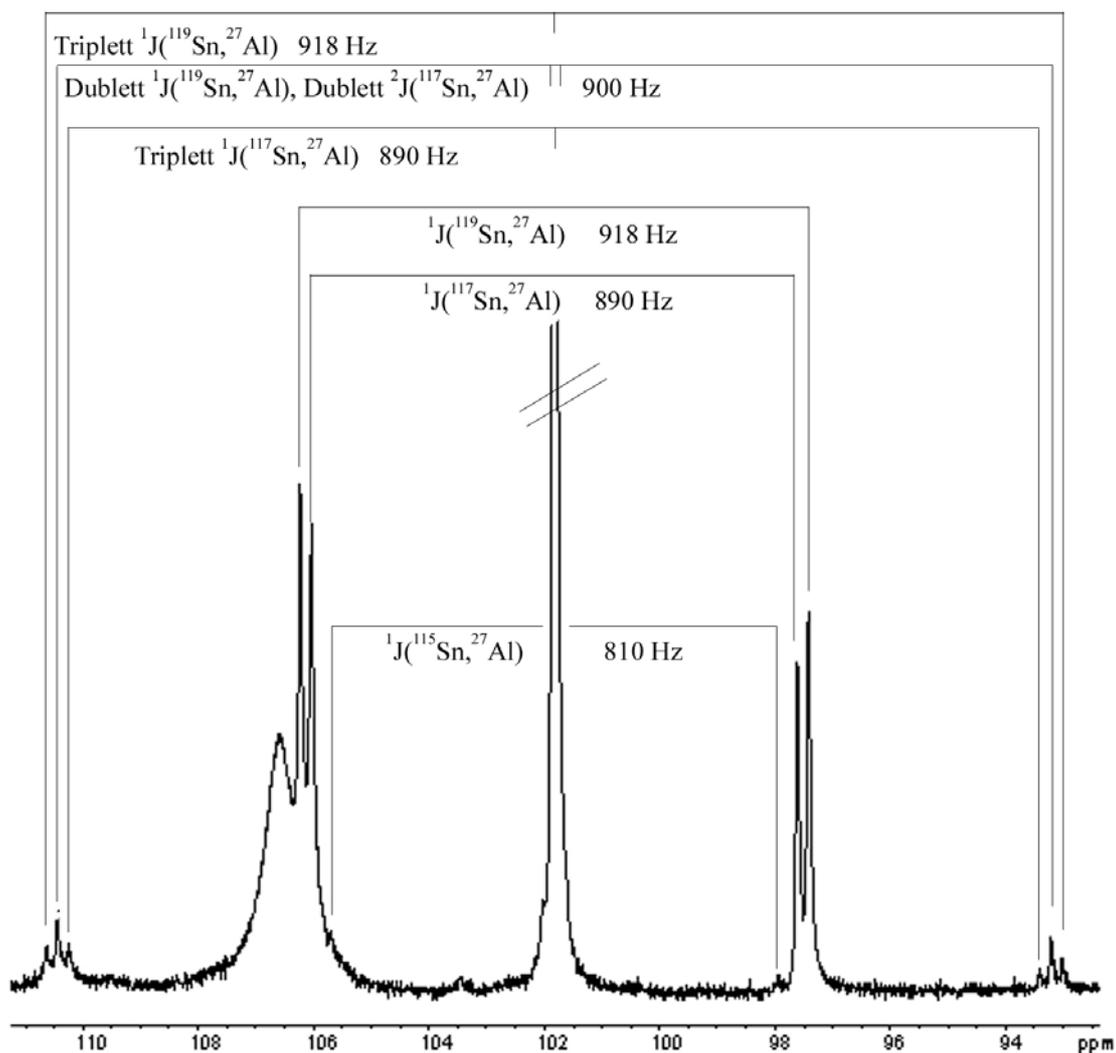


Abb. 54: ^{27}Al -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$, **62**, mit charakteristischen Kopplungen zu den Sn-Isotopen ^{119}Sn , ^{117}Sn und ^{115}Sn .

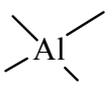
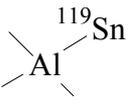
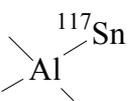
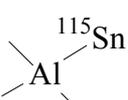
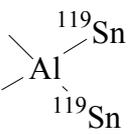
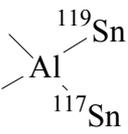
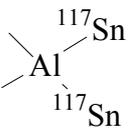
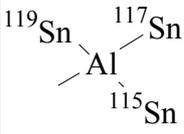
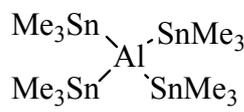
	Spinsystem	berechnete Häufigkeit in %	experimentell ermittelte Intensität	² J(Sn, ²⁷ Al) in Hz
	A	48.56	49.1	-
	AX	19.91	$\Sigma = 36.4$ ¹	d, 918
	AX	17.70		d, 879
	AX	0.81		d, 809
	AX ₂	3.06	3.4	t, 918
	AMX	5.45	5.4	dd, 900 (mittlere Kopplung)
	AX ₂	2.42	2.2	t, 879
	ABMX	1.41	-	-

Tabelle 5: Auswahl einer experimentell und theoretisch bestimmten Isotopenverteilung innerhalb des Aluminates $[(Me_3Sn)_4Al]^-$, 62.

¹ Als Standard zur relativen Bestimmung der Intensitäten festgelegt.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann man neben den Nebenprodukten wie Me_4Sn und $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ die Kopplung zum ^{27}Al -Kern in Form eines Sextetts mit sechs gleich intensiven, äquidistanten Linien beobachten. Eine Berechnung des ^{119}Sn -NMR-Spektrums führt zu einem, dem experimentellen sehr ähnlichen Spektrum, mit einem Signalschwerpunkt bei $\delta^{119}\text{Sn} = -84.5$ und einer Kopplungskonstante von $^1J(^{27}\text{Al}, ^{119}\text{Sn}) = 918 \text{ Hz}$. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß es sich bei der Al-Sn-Verbindung um das Aluminat $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$, **62**, handelt.

	^{119}Sn :	$I = 1/2$	rel. Häufigkeit 8.56%
	^{117}Sn :	$I = 1/2$	rel. Häufigkeit 7.61%
	^{115}Sn :	$I = 1/2$	rel. Häufigkeit 0.35%
	^{27}Al :	$I = 5/2$	rel. Häufigkeit 100% ^[110]

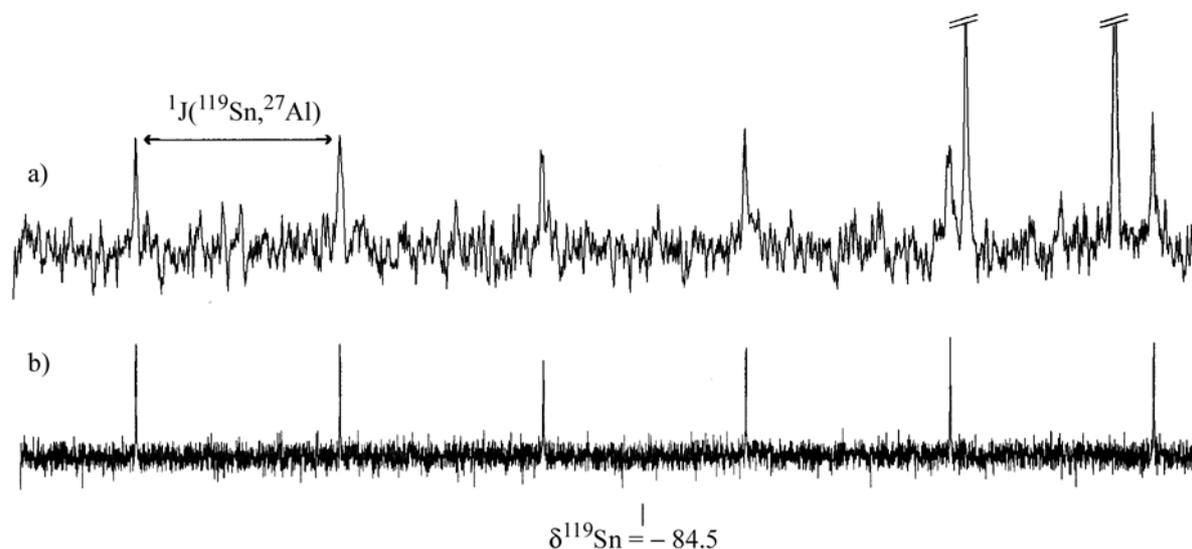


Abb. 55: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$, **62**, (ca. 0.1 M Lösung in C_6D_6 , 0.6 s Aufnahmezeit, 0.2 s Pulse Delay, 30000 Pulse): a) experimentelles Spektrum, b) mit PERCH berechnetes Spektrum; Die Spektrenanpassung wurde mit der TLS-Methode (Total Lineshape Fitting) durchgeführt und konvergierte bei $\text{RMS} = 0.007$; die Halbhöhenbreite der berechneten Linie beträgt 2.9 Hz.

Eine Berechnung der Struktur von **62** führte zu einem Energieminimum bei tetraedrischer Anordnung der Me_3Sn -Gruppen um das Al-Zentrum. Die berechneten Al–Sn-Abstände liegen mit 2.729 Å in der Größenordnung, wie sie im bisher einzigen experimentell charakterisierte Sn(II)–Al-Addukt $[\text{tBuNSn}]_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$ ($d(\text{AlSn(II)}) = 2.781 \text{ Å}$)^[68] gefunden wurden. Die Bindungslängen liegen nur geringfügig unter dem aus den Atomradien der Elemente (Atomradius Al 1.432 Å, Sn 1.405 Å)^[88] folgenden Al–Sn-Abstand von 2.837 Å.

Die Al–Sn-Winkel sind mit durchschnittlich 109.52° als ideal tetraedrisch zu beschreiben. Die C–Sn–C-Winkel sind demgegenüber mit etwa 102.57° etwas spitzer, konsequenterweise sind die C–Sn–Al-Winkel mit 115.71° stumpf.

Eine nähere Untersuchung der Al–Sn-Bindungssituation mit Hilfe der NBO-Bindungsanalyse zeigt, daß die Al–Sn-Bindung durch eine σ -Bindung mit hohem kovalenten Anteil ($\text{BO} = 0.87$) und einer geringen Polarisierung beschrieben werden muß. Eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung wird erwartungsgemäß nicht gefunden. Für das Aluminium-Zentrum berechnet sich eine negative Partiaalladung. An den Sn-Atomen finden sich positive Partiaalladungen. Da es bis auf das Sn(II)–Al-Addukt $[\text{tBuNSn}]_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$ ^[68] keine experimentellen Vergleichsdaten gibt, ist es nicht möglich die berechneten Bindungslängen zu beurteilen. Insgesamt erscheint eine Bindungslänge von 2.729 Å jedoch relativ lang. Sie liegt auch deutlich über dem, sich aus der Sum-

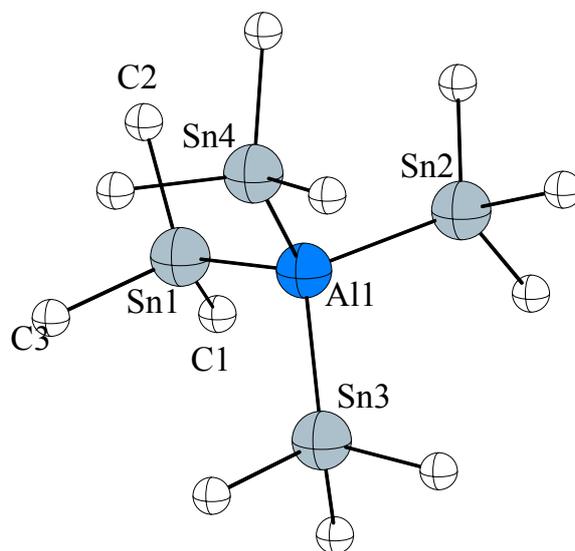
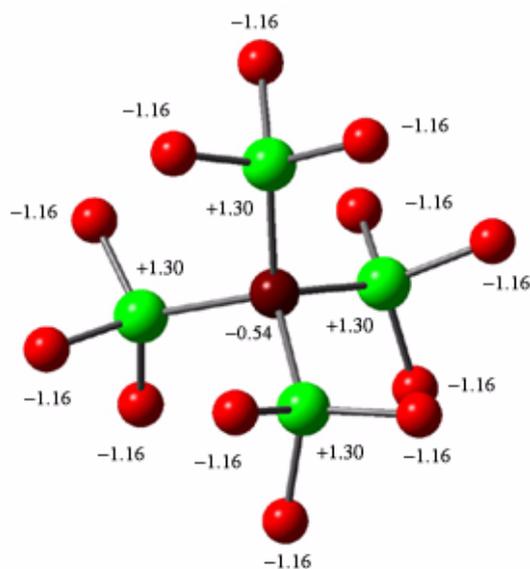


Abb. 56: Berechnete Struktur **62**. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Al1–Sn 2.729, Sn1–C 2.214; – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): Sn1–Al1–Sn4 109.52 , C2–Sn1–C3 102.57 , C2–Sn1–Al1 115.71 .

me der Kovalenzradien für Einfachbindungen ergebenden Abstand, von 2.65 Å. (Kovalenzradius Al: 1.25 Å, Sn 1.40 Å).^[89]



$$\varphi(\sigma\text{-Bindung}) = c_{E1}h_{E1} + c_{E2}h_{E2}$$

E1 = Sn

E2 = Al: 0.74 0.67 $(h_{\text{Sn}} = sp^{1.98} h_{\text{Al}} = sp^{2.75})$ BO = 0.89

C: 0.51 0.74 $(h_{\text{Sn}} = sp^{3.52} h_{\text{C}} = sp^{3.12})$ BO = 0.51

Abb. 57: Verteilung der NPA-Partialladungen in $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$, 62. Beschreibung der Bindung durch lokalisierte σ -Bindungen (NBOs) und deren Bindungsordnung.

B.2.8. Zusammenfassung und Ausblick

Untersuchungen zum Aufbau der Al–Ge-Bindungen führten zu einer Reihe von neuen Verbindungen. Ihre Strukturen wurden durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt. MO-Rechnungen auf DFT-Niveau gaben Auskunft über die Bindungsverhältnisse. So wurde erstmals vierfach koordinierte Germylaluminat, vierfach koordinierte Germylalane und dreifach koordinierte Germylane mit Al–Ge-Bindung ausführlich charakterisiert. Ein Trend die Al–Ge-Bindungslänge mit der Koordinationszahl am Al-Zentrum zu korrelieren ist nicht erkennbar, denn neben elektronischen beeinflussen auch sterische Einflüsse die Bindungslänge. So zeigen die Rechnungen einen Zusammenhang zwischen der Al–Ge-Bindungslänge und der Differenz der Partialladungen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei polaren Bindungen mit deutlichen ionischen Anteilen die Coulomb-Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden darf. Diese kann zur Erklärung der beobachteten Unterschiede in den Bindungslängen dienen. Daß die Partialladungen nicht allein von der Koordination abhängen, zeigt die nahezu gleiche Partialladung für das Al-Zentrum in dem Aluminat **47a** und dem Alan **48a**. Wie zu erwarten beeinflußt die Gruppenelektro negativität wesentlich die Partialladungen. Darüber hinaus spielen für die experimentell ermittelten Bindungslängen auch sterische Effekte eine Rolle, wie der Vergleich zwischen der berechneten Bindungslänge für das Alan **48a** und der experimentell ermittelten für das sperrig substituierte Alan **48**, zeigt.

Diese Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen zur Boran/Borat-Bindungsverkürzung in Germylborane/boraten, die ebenfalls auf die Differenz der Partialladungen zurück geht. Im Gegensatz zu B–Ge-Verbindungen sind die Unterschiede in der Al–Ge-Bindung nicht so stark ausgeprägt. Aufgrund der umgekehrten Proportionalität der Coulombkraft zu r^2 nimmt die Bedeutung des ionischen Bindungsanteils mit zunehmenden Abstand ab, wodurch sich beim Übergang vom Bor zum Aluminium ein etwas geringerer Einfluß auf die Bindungslänge erwarten läßt. Weitergehende Untersuchungen sind erforderlich um zu zeigen, in welcher Weise Partialladung, Kovalenzanteil der Bindung, Polarisierung der Bindung, Substitution und Koordination der an der Bindung beteiligten Atome in einen sinnvollen Zusammenhang zu bringen sind. Erst dann sind verlässliche Vorhersagen über Al–Ge-Bindungen möglich.

Im Rahmen der Untersuchungen zum Auftauen von Al–Sn-Bindungen, wurde die bereits bekannte Instabilität dieser Bindung bestätigt. Sie sind durch komplexe Zersetzungsreaktionen charakterisiert. Der Austausch von Alkyl-Gruppen zwischen dem Al- und einem Sn-Zentrum

zeigt jedoch, daß es Wechselwirkungen zwischen Substituenten am Aluminium- und Zinn-Atom geben muß.

Daß ausgewählte Al–Sn-System jedoch auch stabil sein können, zeigt die Synthese des Aluminats $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$. An diesem Aluminat konnten erstmals durch Heterokern-NMR-Spektroskopie Kopplungen zwischen ^{27}Al und den Sn-Isotopen ^{119}Sn , ^{117}Sn und ^{115}Sn beobachtet werden. Ein Vergleich zwischen ermittelten Intensitäten und statistischer Verteilung der Spin-Systeme ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Kopplungen und ist ein eindrucksvoller Hinweis auf die tatsächliche Existenz des, mit 4 Me_3Sn -Gruppen substituierten, Aluminats **62**.

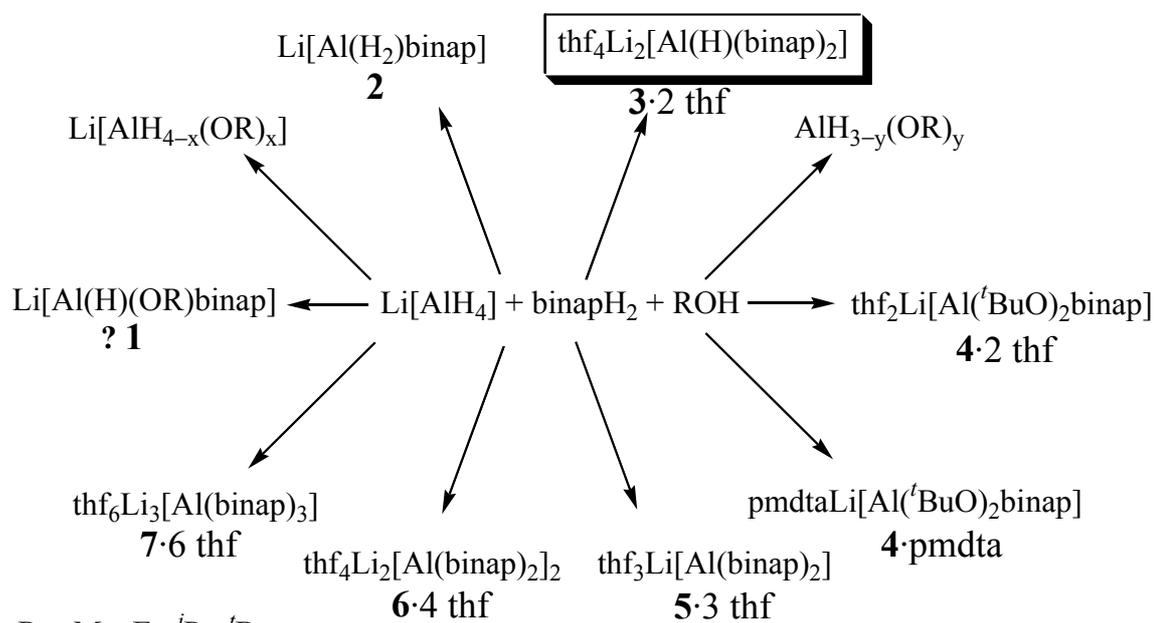
C. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Zusammensetzung einer Lösung von Lithiumaluminiumhydrid mit Organyldihydroxy-Verbindungen, sowie dem Aufbau von bisher nicht bekannten Al–E(IV)-Verbindungen (E(IV) = Ge, Sn) und deren Bindungssituation.

Im ersten Teil wird die Reaktion von LiAlH_4 mit Organyldihydroxy-Verbindungen untersucht. Ein unter dem Namen Noyori Reagenz bekanntes Gemisch, dargestellt aus LiAlH_4 mit *R*-(+)-binapH₂ und ROH (R = Methyl, Ethyl, ⁱPropyl, ^tButyl), ist ein wertvolles enantioselektives Hydrierungsreagenz in der organischen Synthese. Da es bisher über den Mechanismus der Hydrierung keine in sich schlüssigen Erkenntnisse gab, liegt der Schwerpunkt der durchgeführten Arbeit zunächst auf einer analytischen Untersuchung der Zusammensetzung des Noyori Reagenzes.

Schema 9 faßt die Vielzahl der gebildeten und charakterisierten Alan- und Aluminat-Spezies zusammen, wie sie mit ²⁷Al-NMR-Spektroskopie, sowie Röntgenstrukturanalyse in den verschiedenen Reaktionsansätzen nach Noyori nachgewiesen werden können.

Eine von Noyori postulierte Spezies **1** konnte nicht detektiert werden. Vielmehr finden sich in



Lösungsmittel: thf, Et₂O und thf/Et₂O

Zugabe von pmdta

Schema 9: Reaktionsprodukte aus einer Lösung des Noyori Reagenz.

der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Konzentration und den eingesetzten Alkoholen und Phenolen eine Vielzahl von Produkten unterschiedlicher Substituentenverteilung. Als neue, hydridische Aluminat-Spezies kann das Aluminat $\text{Li}_2[\text{binap}_2\text{AlH}]$, **3**, charakterisiert werden, welches auch gleichzeitig die erste Hydridoaluminat-Spezies mit fünfach koordinierten Al-Zentrum darstellt. Darüberhinaus werden auch hexakoordinierte Aluminate in der Reaktionslösung nachgewiesen.

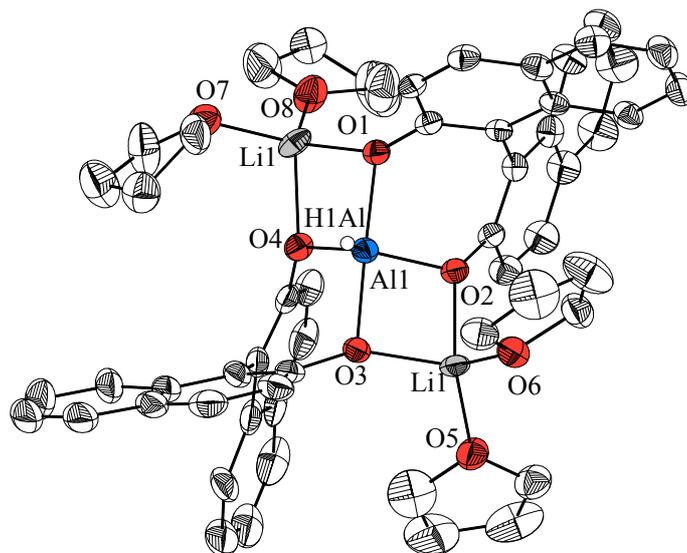


Abb. 58: Kristallstruktur der Verbindung **3**·4 thf in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit.

Untersuchungen mit anderen Organyldihydroxy-Verbindungen sollten zu einem Einblick in den Mechanismus des beobachteten Ligandenaustausch bei der Reaktion zwischen LiAlH_4 mit Organyldihydroxy-Verbindungen führen. Insbesondere die bei den Reaktionen mit ROH *fehlende* Bildung von Verbindungen mit fünf- und sechsfacher Al-Koordination ist überraschend und auf den ersten Blick nicht verständlich.

Es zeigt sich, daß die Zusammensetzung des Noyori Reagenz keine Ausnahme, sondern die Regel für die Beschreibung der Reaktion von Dihydroxy-Verbindungen mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ darstellt.

Eine dem pentakoordinierten Aluminat **3** ähnliche Aluminat-Spezies wird z.B. bei der Umsetzung von LiAlH_4 mit 1,2-Dihydroxybenzol erhalten. Bei diesem Aluminat $\text{Li}_2[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{AlH}]$, **19**, ist das Al-Zentrum durch zwei 1,2 Dioxophenyl-Einheiten koordiniert, welche über O–Li–O-Wechselwirkungen zu einer endlosen Kette verknüpft sind. Die 5. Koordination erfolgt durch ein hydridisches H-Atom.

Die Auswertung aller Reaktionen führt zu einem Zusammenhang zwischen der Entstehung von penta- und hexakoordinierten Aluminaten und der Bildung von Alan-Derivaten. Dies legt einen Mechanismus des Ligandenaustauschs über eine zweikernigen dioxo-verbrückten Komplex, unter Ausbildung eines pentakoordinierten Aluminats und eines Alans, nahe. Ein solcher mechanistischer Vorschlag ist an eine Dioxo-Funktion gekoppelt. Mit Organylmonohydroxy-Verbindungen sollten danach keine Al-Koordinationen > 4 auftreten. Genau dies wird bisher auch so beobachtet.

Statt der von Noyori postulierten Spezies **1** legen diese Ergebnisse nahe, daß es sich bei der tatsächlich enantioselektiv hydrierend wirkenden Aluminat-Spezies um das fünfmal koordinierte Hydridoaluminat **3** handeln könnte. Darauf weisen zumindest Tieftemperatur- ^{27}Al -NMR-Untersuchungen einer Hydrierung hin.

Zur abschließenden Klärung dieser Frage ist es notwendig, eine alternative Synthese der Verbindung **3** zu erschließen. Sollte sich in Zukunft aber bestätigen, daß es sich bei **3** um die für die

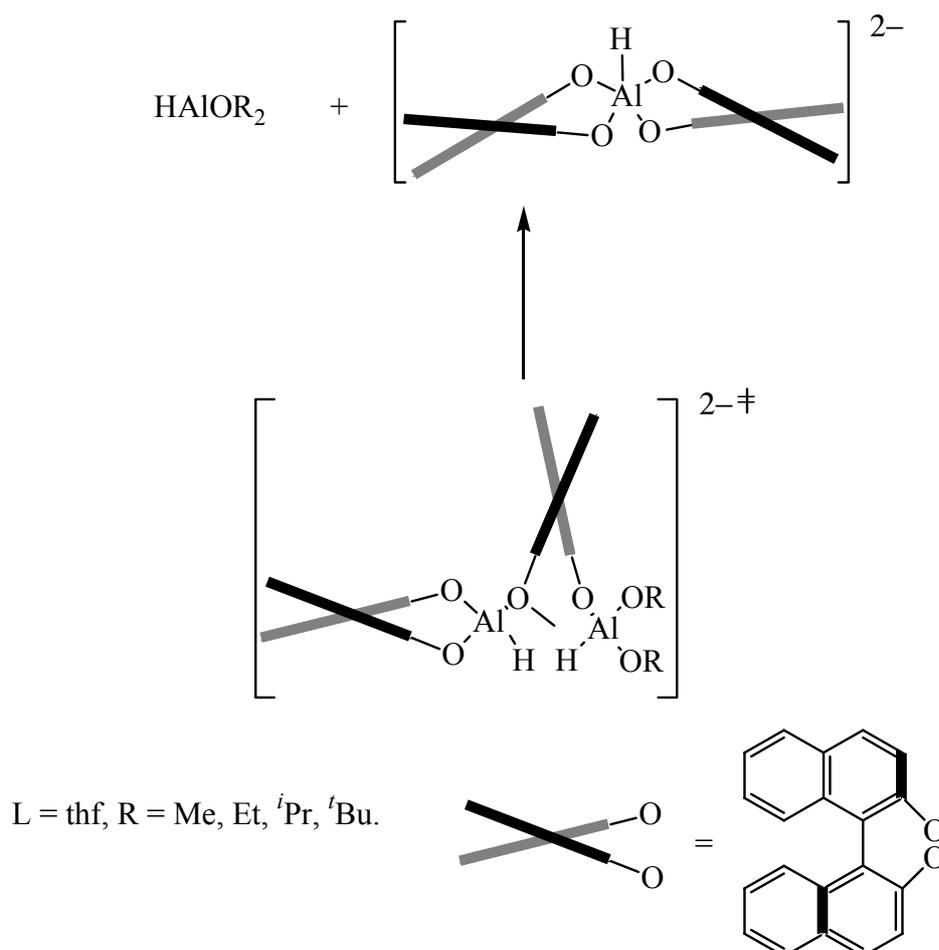


Abb. 59: Mechanistischer Vorschlag zur Entstehung von $\text{Li}_2[\text{binap}_2\text{AlH}]$, **3**.

Enantioselektivität verantwortliche Aluminat-Spezies handelt und sollte es darüber hinaus gelingen, diese über alternative Synthesewege in größerer Ausbeute darzustellen, wäre dies ein wichtiger Schritt für die Weiterentwicklung von enantioselektiven Hydrierungsreagenzien auf Al-Basis. Hohe ee-Werte könnten vermutlich bei höheren Ausbeuten und kürzeren Reaktionszeiten erreicht werden. Auch eine katalytische Reaktionsführung bei der das tetrakoordinierte Aluminat in einem Kreislauf wieder mit einer geeigneten Hydrid-Transfer-Reagenz hydriert wird, wäre denkbar.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit neuen Al–Ge- und Al–Sn-Verbindungen. Ein Schwerpunkt der Untersuchung liegt in der detaillierten Beschreibung der Al–Ge-Bindung, um das aus der Borchemie mit dem Namen „Boran/Borat-Bindungsverkürzung“ verbundene Phänomen bei B–E(IV)-Verbindungen (E(IV) = Si, Ge, Sn) besser zu verstehen.

Die Auswertung aller Ergebnisse erlaubt nun erstmals einen Vergleich auf der Basis von Röntgenstrukturdaten und Rechnungen zwischen vierfach koordinierten Aluminaten, einem vierfach koordinierten Alan und einem dreifach koordinierten Alan. Tabelle 6 faßt unsere Kenntnisse über Al–Ge-Bindungen zusammen

$[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlMe}]\text{Li}$ 43	$\text{Ph}_3\text{GeAlMe}_2\text{OEt}_2$ 42 ·OEt ₂	$[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{AlH}]\text{Li}$ 47	$\text{tmp}_2\text{AlGeMe}_2\text{Si}(\text{tBu})_3$ 48
2.520(2)	2.515(2)	2.540(2)	2.545(1)
$\text{Ge}(\text{AlCl}_2\cdot\text{OEt}_2)_4$	$\text{Me}_3\text{GeAlMe}_2\text{OMe}_2$ 42a ·OMe ₂	$(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{AlH}$ 47a	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlGeMe}_2\text{SiH}$ 3 48a
2.449(4)	2.542	2.510	2.516

Tabelle 6: Al–Ge-Bindungslängen bisher bekannter und berechneter Verbindungen (in Å). Bei den Verbindungen **42a**, **47a** und **48a** handelt es sich um theoretisch bestimmte Strukturparameter.

Es zeigt sich, daß die Abweichungen zwischen den Al–Ge-Bindungslängen gering sind. Einen Trend, insbesondere die Abhängigkeit der Al–Ge-Bindungslänge von der Koordination, kann nicht erkannt werden. Stattdessen kann ein Zusammenhang zwischen den berechneten Bindungslängen und dem Betrag der Differenz der Partialladungen entlang der Bindung festgestellt werden. Die Differenzen der Partialladungen können, aufgrund der dadurch hervorgerufenen

Coulomb-Wechselwirkungen, als wesentlicher Aspekt für die Variationen der Bindungslänge angesehen werden.

Der Vergleich der experimentell ermittelten mit den berechneten Daten, lassen eine gute Beschreibung der Al–Ge-Bindung zu.

Es handelt sich um eine σ -Bindung mit überwiegend kovalentem Anteil ($BO = 0.64\text{--}0.71$), die zum Ge-Zentrum hin positiv polarisiert ist. Die Al–Ge-Bindungslänge bewegt sich zwischen bis 2.449(4) und 2.545(1) Å. Der ionische Bindungsanteil – repräsentiert durch die Differenz der Partialladungen – ist verantwortlich für die beobachteten Variationen in den Bindungslängen. Die Partialladung selbst ist von den Substituenten an den Ge- und Al-Zentren abhängig. Eine Abschätzung der Bindungslänge auf Basis der Koordination ist nicht mehr verlässlich möglich. Darüberhinaus müssen sterische Effekte zur Beurteilung der Al–Ge-Bindungssituation berücksichtigt werden.

Mit der Isolierung von Tetrakis(trimethylstannyl)aluminat, **62**, gelang erstmals die Synthese einer bei RT stabilen Al–Sn-Verbindung. An dieser Verbindung werden bisher unbekannte Kopplungen zwischen dem ^{27}Al -Kern und den Sn-Isotopen ^{119}Sn , ^{117}Sn und ^{115}Sn beobachtet. Die Kopplungskonstanten liegen zwischen 810 und 920 Hz. Auch eine Aufspaltung des Signals

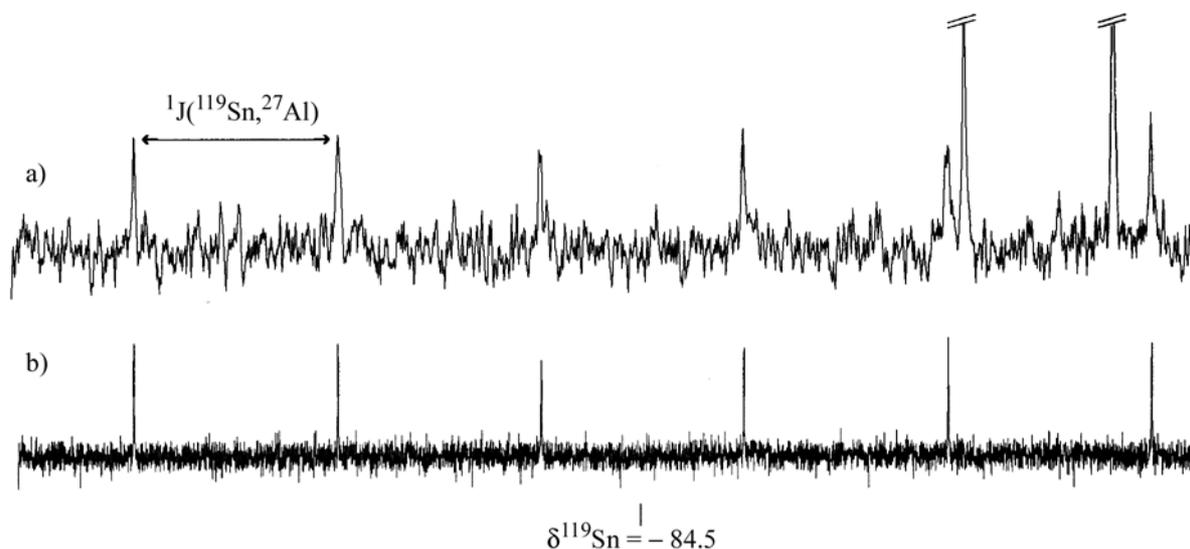


Abb. 60: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$, **62**, (ca. 0.1 m Lösung in C_6D_6 , 0.6 s Aufnahmezeit, 0.2 s Pulse Delay, 30000 Pulse): a) experimentelles Spektrum, b) mit PERCH berechnetes Spektrum; Die Spektrenanpassung wurde mit der TLS-Methode (Total Lineshape Fitting) durchgeführt und konvergierte bei $\text{RMS} = 0.007$; die Halbhöhenbreite der berechneten Linie beträgt 2.9 Hz.

zu Triplets aufgrund von zwei ^{119}Sn - bzw. ^{117}Sn -Substitutionen am ^{27}Al -Zentrum, sowie eine Aufspaltung zu Dubletts von Dubletts für eine gemischte Substitution wird beobachtet. Eine Berechnung des ^{119}Sn -NMR-Spektrums für das Aluminat $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$ führt zu einer guten Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Spektrum.

In der für das Aluminat $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Al}]^-$ berechneten Struktur findet man einen Al–Sn-Abstand von 2.729 Å. Dieser ist in der Größenordnung, wie er für die bisher einzige durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Verbindung $[\text{tBuNSn}]_4 \cdot 2\text{AlCl}_3$ ($d(\text{AlSn}(\text{II})) = 2.781 \text{ Å}$)^[68] belegt ist.

D. Ausgewählte Röntgenstrukturanalysen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, neben den Untersuchungen zur eigenen Arbeit, ca. 150 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Im folgenden werden nur 4 ausgewählte Röntgenstrukturanalysen und deren chemische und kristallographischen Besonderheiten kurz beschrieben. Ein Überblick über die zum Zeitpunkt der Drucklegung dieser Arbeit publizierten Strukturen ist dem Anhang beigelegt.

D.1. Röntgenstrukturanalyse von $\text{RClSi}=\text{SiClR}$ ($\text{R} = (\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$), **63** ^[71]

Das Disilen **63** (Arbeitskreis Prof. Dr. N. Wiberg) kristallisiert in Form von orange-roten Prismen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem kristallographischen Symmetriezentrum im Mittelpunkt der Si=Si-Bindung. Das Disilen ist das erste halogenhaltige Disilen, dessen Halogenatom direkt an die zentrale ungesättigte Si=Si-Einheit gebunden sind. Die Verbindung ist stabil gegenüber Wasser und Methanol, zersetzt sich jedoch unter Entfärbung in Gegenwart von Sauerstoff. Bei 228 °C schmilzt das Disilen unter Zersetzung. Die zentrale SiClSi=SiClSi-Ebene ist mit einem Torsionswinkel zwischen $\text{RSi}=\text{SiR}$ bzw. $\text{ClSi}=\text{SiCl}$ von jeweils 0° und einer Winkelsumme von 360° um das $\text{RClSi}=\text{SiClSi}$ -Zentrum planar ($\text{R} = (\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$). Dabei stehen die Cl-Atome und $\text{Me}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}$ -Gruppen mit 180° trans zueinander. Ähnliches findet man bei vergleichbaren Disilenen mit sterisch anspruchsvollen Resten, etwa für *trans*- $\text{RR}'\text{Si}=\text{SiR}'\text{R}$ mit $\text{R}/\text{R}' = \text{Mes}/\text{}^t\text{Bu}$, $2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2/\text{}^t\text{Bu}$ oder $2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2/\text{SiMe}_3$.^[111] Die Mehrzahl der bekannten Disilene zeigen jedoch Abweichungen von der Planarität bis zu 35°. ^[112] Die planare Anordnung der zentralen SiClSi=SiClSi-Einheit ist eine Konsequenz des hohen sterischen Anspruchs der $\text{Me}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}$ -Gruppen an der Si=Si-Doppelbindung. Trotzdem ist die Si=Si-Bindung mit 2.163(4) Å verhältnismäßig kurz. Die $\text{Me}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}-\text{Si}$ - ($d(\text{SiSi}) = 2.401(3)$ Å), die $\text{}^t\text{Bt}_3\text{Si}-\text{Si}$ - ($\text{Ø } 2.54$ Å) und insbesondere die Si-Cl-Abstände (2.091(3) Å) überschreiten aufgrund des hohen sterischen Anspruchs, die für Si-Si- und Si-Cl-Einfachbindung üblichen Abstände (2.34 bzw. 2.03 Å)^[113]. Entsprechend finden sich stumpfe Si-Si=Si und Si1-Si3-Si4-Winkel von 132.0(2) und 136.3(1)°. Die Umgebung um das Si3-Atom ist am besten durch eine nahezu planare Pyramide (Winkelsumme $\text{Si3}(\text{Si1Si2Si4})$ 345°) mit 3-Si-Atomen als Basis, sowie einer Methylgruppe in der apikalen Position der $\text{Si3}(\text{Si1Si2Si4})$ -Pyramide zu beschreiben. Die Winkel $\text{C55}-\text{Si3}-\text{Si1/2}$ liegen sehr nahe beieinander (101–104°). Darin kommt die symmetrische Position der Methyl-Gruppe über dem Si3-Atom zum Ausdruck. Ein in Abb. 62 dargestelltes

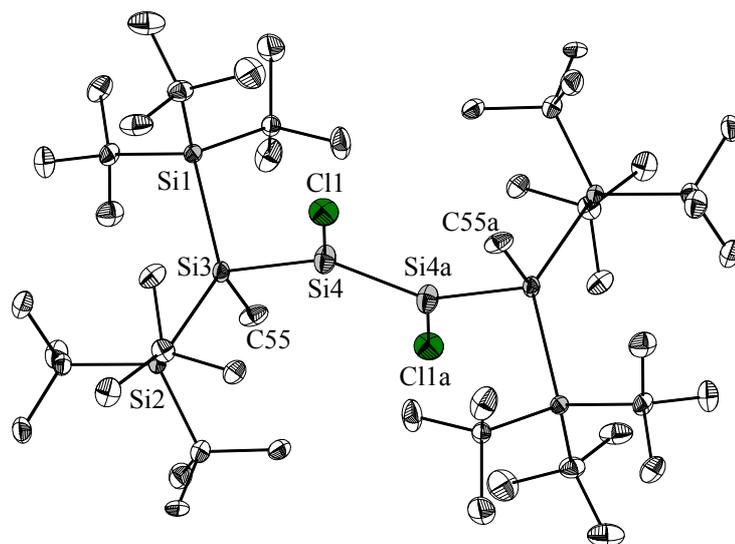


Abb. 61: Kristallstruktur der Verbindung **63**·OEt₂ in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Si1–Si2 2.553(3), Si2–Si3 2.531(3), Si3–Si4 2.401(3), Si4S–Si4a 2.163(4), Si–Cl 2.091(3), Si3–C55 1.900(7), Si–C_{methyl} 1.96 (Ø); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): Si1–Si3–Si2 136.3(1), Si1–Si3–Si4 105.9(1), Si2–Si3–Si4 102.9(1), Si3–Si4–Si4a 132.0(2), Cl1–Si4–Si3 120.8(1), Cl1–Si4–Si4a 106.8(2), C55–Si3–Si1 101.3(2), C55–Si3–Si2 104.1(2), C55–Si3–Si4 102.0(3), C_{methyl}–Si–C_{methyl} 109.7 (Ø), C_{methyl}–Si–Si 109.2 103.7(2)(Ø); – Torsionswinkel Si3–Si4–Si4a–Si3a 180.0, Cl1–Si4–Si4a–Cl1 180.0, Cl1–Si4–Si4a–Si3a 7.5, Cl1–Si4–Si4–C55 179.2, C55–Si3–Si3a–C55a 180.0 Cl1–Si4–Si3–Si1 73.6 Cl2–Si4–Si3–Si2 73.1 Si4a–Si4–Si3–C55 9.2.

Kalottenmodell verdeutlicht nochmal die beträchtliche sterische Abschirmung der zentralen Si4=Si4a-Einheit. Dies ist zugleich eine Erklärung für die Hydrolysestabilität des Disilens. Ein Angriff an der zentralen Si=Si-Einheit ist kaum möglich. Damit ist das Disilen **63** gleichzeitig ein geeignetes Edukt, um durch reduktive Enthalogenerung ein *Disilin* herzustellen. Bisherige Versuche zur Enthalogenerung führten jedoch noch nicht zu einer Disilin-Einheit.

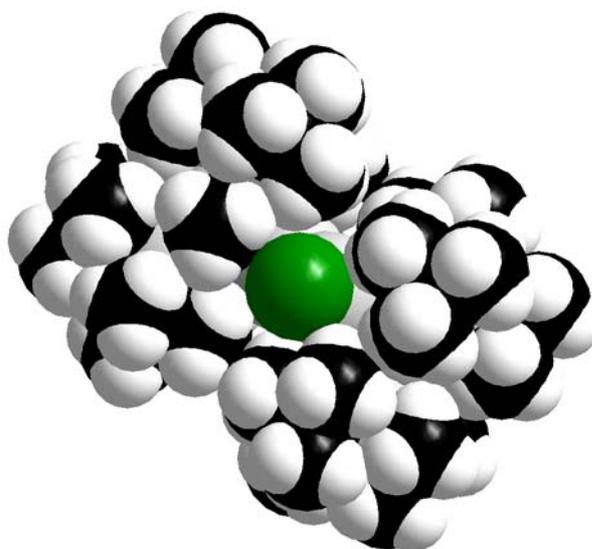


Abb. 62: Kalottenmodell zur Darstellung der sterischen Abschirmung der zentralen Si=Si-Einheit in dem Disilen $RClSi=SiClR$ ($R = {}^tBu_3Si)_2MeSi$) (grün = Cl, Si-Atome nicht sichtbar).

D.2. Röntgenstrukturanalyse von Methylzink-(*tert.*-butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid, **64** ^[114]

Das Methylzinkamid **64** (Arbeitskreis Prof. Dr. M. Westerhausen) läßt sich aus (*tert.*-Butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amin in Gegenwart von Me_2Zn unter Methanabspaltung herstellen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Aus der kristallographischen Zentrosymmetrie ergibt sich mit $Z = 1$ zwangsläufig ein planarer Zn_2N_2 -Vierring mit einem $N1-Zn1-N1a$ -Winkel von $94.0(2)^\circ$. Die $Zn-C$ -Abstände liegen in dem dafür typischen Bereich. Die $Zn1-N1$ -Bindung ist mit $2.117(6)$ Å geringfügig länger als der $Zn-N$ -Abstand in analogen Aminomethylpyridin-Komplexen von $ZnCl$ -Verbindungen und deutlich länger als in homoleptischen Bisaminen.^[115] Der $N1-Zn1-N2$ -Winkel ist durch Fixierung über eine Methyl-Brücke mit $82.4(2)^\circ$ relativ spitz. Der $N2a-Zn1-C7$ -Winkel ist mit $119.1(3)$ als stumpf zu bezeichnen. Dies läßt sich auf den sterischen Anspruch der $Me_2({}^tBu)Si$ -Gruppe zurückführen. Die übrigen Winkel um das Zn-Atom liegen nahe beim Tetraederwinkel. Die beiden 2-Pyridylmethylamid-

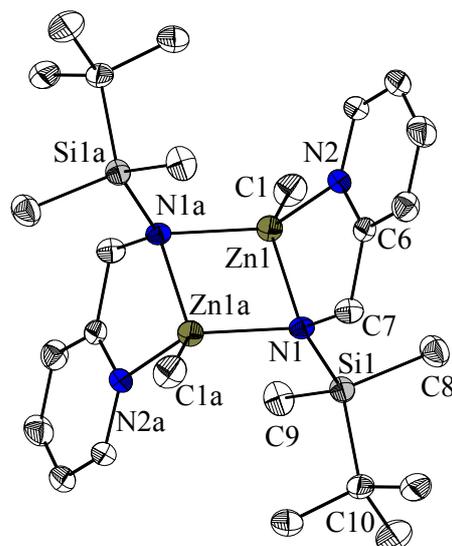


Abb. 63: Kristallstruktur der Verbindung **64** in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Zn1–C1 1.991(9), Zn1–N2 2.082(7), Zn1–N1 2.117(6), Zn1–N1a 2.097(6), N1–Si1 1.740(6), N1–C7 1.45(1), N2–C2 1.363(9), N2–C6 1.35(1), C6–C7 1.52(1); – Ausgewählte Bindungswinkel (in °): C1–Zn1–N1 131.9(3), C1–Zn1–N1a 119.1(3), C1–Zn1–N2 112.4(4), N1–Zn1–N1a 94.0(2), N1–Zn1–N2 82.4(2), N1a–Zn1–N2 111.1(2), Si1–N1–Zn1 110.8(3), Si1–N1–Zn1 124.8(3), Si1–N1–C7 113.6(5), Zn1–N1–Zn1a 86.0(2), Zn1–N1–C7 110.0(4), Zn1a–N1–C7 107.9(5).

Liganden stehen in einem Winkel von $166.9(3)^\circ$ zueinander. Die $\text{Me}_2(\text{tBu})\text{Si}$ -Gruppen stehen mit 180° trans zueinander. Dies ergibt sich auch aus der kristallographischen Zentrosymmetrie. Gleiches beobachtet man für die Methylen-Gruppen C7 und C7a.

Die Verbindung **64** ist eine mögliche Ausgangsverbindung für C–C-Kupplungsreaktionen. In Gegenwart eines Überschusses von Me_2Zn wird aus zwei Einheiten der monomeren Verbindung **64** die Verbindung Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis-(*tert.*-butyldimethylsilylamid)ethan mit einer neuen C–C-Verknüpfung dargestellt.^[114]

D.3. Röntgenstrukturanalyse von Bis(triaminoguanidinium)-5,5'-Azotetrazolat, **65**^[116]

Im Rahmen der Suche nach hochenergetischen Materialien sind Verbindungen mit hoher positiver Bildungsenthalpie von großem Interesse. Salze des 5,5'-Azotetrazolat-Dianions sind hoffnungsvolle Verbindungen im Bereich der energiereichen Materialien. So ist beispielsweise das Bis(triaminoguanidinium) Salz des 5,5'-Azotetrazolats in der Testphase für eine rauchlose Gasentwicklung für Air Bag- und Feuerlöschsysteme.^[117] Ein wesentlicher Aspekt für die Stabilität dieser Verbindungen sind dabei die Wasserstoff-Brückenbindungen. Eine Beschreibung dieser ist deshalb für das Verständnis von Stabilität und Zerfallsmechanismen bei hochenergetischen Verbindungen von entscheidender Bedeutung.

Die Verbindung **65** (Arbeitskreis Prof. T. M. Klapötke) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer sehr kleinen a-Achse $a = 3.9155(4)$ Å. Dies läßt sich durch die planare Struktur, sowohl des Guanidium- als auch des 5,5'-Azotetrazolat-Ions und der beinahe parallelen Ausrichtung der Ionen zueinander verstehen. Wie in Abb. 64 zu erkennen, ist jedes N-Atom der 5,5'-Azotetrazolat-Einheit über mindestens eine Wasserstoff-Brückenbindung zu der anionischen Triaminoguanidinium-Einheit koordiniert. Dabei sind die Wasserstoff-Brückenbindungen zu den NH-Gruppen geringfügig kürzer, als die entsprechenden H-Brücken zu den endständigen NH₂-Gruppen des Triaminoguanidinium-Ions ($d(\text{NNH}) = 2.273(1)$ Å, $d(\text{NNH}_2) = 2.371(1)$). Der N–N-Abstand zwischen der NH-Gruppe des Triaminoguanidinium und eines 5,5'-Azotetrazolat-N-Atoms bewegt sich zwischen 2.936(2) und 2.958(2) Å. Für die NH₂-N-Atome und einem N-Atom des 5,5'-Azotetrazolat-Rings ist der N–N-Abstand geringfügig größer. So finden sich N–N-Abstände für N3 und N4 zu N7, welche nur geringfügig über der Summe der Van-der-Waalsradien des Stickstoffs liegen ($d(\text{N3N7}) = 3.204(3)$ Å, $d(\text{N4N7}) = 3.414(2)$ Å). Einzelne H-Atome der NH₂-Gruppen wie H211 überbrücken zwischen dem N2-Stickstoff des Tetrazolrings und dem N1a-Atom der zentralen Diaza-Einheit ($d(\text{H211N1a}) = 2.411(1)$ Å, $d(\text{H211N2}) = 2.341(1)$ Å).

Darüberhinaus gehende Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen 2.5 und 3 Å können auch zu zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei Triaminoguanidinium-Ionen führen. In diesen Fällen wechselwirken die H-Atome der endständigen NH₂-Gruppe mit dem freien Elektronenpaar einer benachbarten NH₂-Gruppe ($d(\text{NH}_2\text{NH}_2) = 2.661(3)$ – $2.664(2)$ Å). Diese „long-range“ Wasserstoff-Brückenbindungen leisten einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung der energiereichen Verbindung. Ganz ähnlich lassen sich die Wasserstoff-Brückenbindun-

gen aus der Sicht des Triaminoguanidinium-Ions beschreiben.

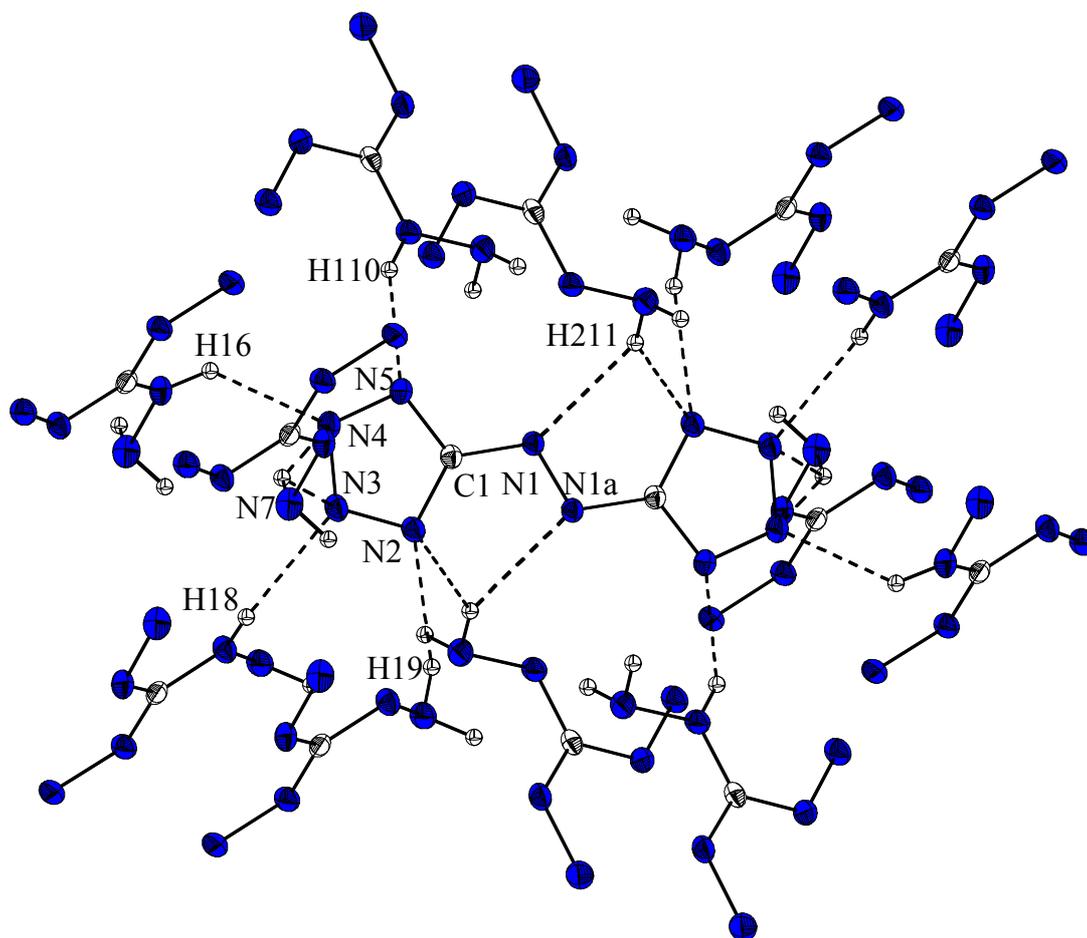


Abb. 64: Kristallstruktur der Verbindung **65**·OEt₂ in ORTEP Darstellung; die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): N1–H211 2.411(1), N2–H211 2.341(1), N2–H19 2.371(1), N3–H18 2.273(1), N4–H16 2.300(1), N5–H110 2.155(1), N1–N1a 1.261(0), N4–N3 1.329(0), N4–N5 1.335(0), N3–N2 1.337(1), N3–N7 3.204(3), N4–N7 3.414(2).

D.4. Röntgenstrukturanalyse des trimeren Di(triazido)pentafluorphenylboran, **66**^[118]

Die Verbindung $[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2]_3$ (Arbeitskreis Prof. Dr. T. M. Klapötke) kann aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$ mit zwei Äquivalenten Me_3SiN_3 hergestellt werden und schmilzt unter Spaltung in das Monomere $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2$. **65** kristallisiert in farblosen Prismen in monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Für den zentralen B_3N_3 -Sechsring findet man eine leicht verzerrte Bootkonformation. Ein vergleichbares Ringssystem ist auch von der Verbindung $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ bekannt.^[119] Für die $\text{B}-\text{N}_{\text{Ring}}$ -Abstände findet man durchschnittlich 1.60 \AA , womit diese etwas länger, als die $\text{B}-\text{N}_{\text{terminal}}$ -Abstände, sind (1.50 \AA). Letztere entspricht einer typischen $\text{B}-\text{N}$ -Einfachbindung. Der Unterschied zwi-

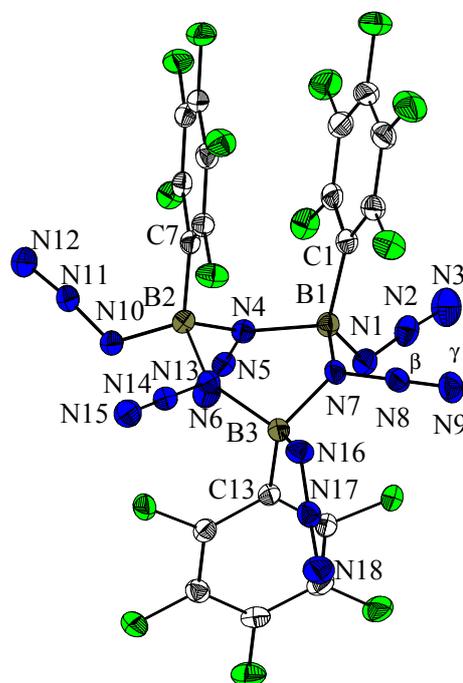


Abb. 65: Kristallstruktur der Verbindung **66**· OEt_2 in ORTEP Darstellung; die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in \AA): $\text{B1}-\text{N1}$ $1.501(3)$, $\text{N1}-\text{N2}$ $1.229(3)$, $\text{N2}-\text{N3}$ $1.129(3)$, $\text{B1}-\text{N4}$ $1.602(3)$, $\text{B1}-\text{N7}$ $1.602(3)$, $\text{N4}-\text{N5}$ $1.271(2)$, $\text{N5}-\text{N6}$ $1.108(3)$, $\text{C1}-\text{B1}$ $1.619(3)$; – Ausgewählte Bindungswinkel (in $^\circ$): $\text{N1}-\text{N2}-\text{N3}$ $174.6(2)$, $\text{N4}-\text{N5}-\text{N6}$ $178.8(2)$, $\text{B1}-\text{N1}-\text{N2}$ $121.4(2)$, $\text{B1}-\text{N4}-\text{N5}$ $115.8(2)$, $\text{N7}-\text{B1}-\text{N4}$ $98.5(2)$, $\text{B1}-\text{N4}-\text{B2}$ $125.8(2)$, $\text{N1}-\text{B1}-\text{N7}$ $108.3(1)$, $\text{N1}-\text{B1}-\text{N4}$ $108.7(2)$, $\text{N10}-\text{B2}-\text{N4}$ $110.5(3)$, $\text{N10}-\text{B2}-\text{N1}$ $106.8(5)$.

schen N_{Ring} und N_{terminal} kann man auch in den unterschiedlichen N–N–N-Winkeln, sowie unterschiedlicher $N\beta$ – $N\gamma$ -Bindungslängen beobachten. Für die verbrückenden Azid-Gruppen findet man einen nahezu linearen N–N–N-Winkel von 178–179°. Für die terminalen Azide ist dieser Winkel mit 175° leicht gewinkelt. Dies steht in Einklang zu den für vergleichbare Bora- zide gefundenen Werten.^[119] Der $N\beta$ – $N\gamma$ -Abstand, der nicht an das Bor gebundenen N-Atome, liegt für das verbrückende Azid bei 1.108(3) Å, für das terminale Azid beträgt er dagegen 1.129(3) Å. Der N–B–N-Winkel innerhalb des Sechsrings beträgt durchschnittlich 99.5°. Der N_{terminal} –B– N_{Ring} -Winkel bewegt sich zwischen Werten von 106.7(1) und 110.5(2)°. Die C–B–N-Winkel variieren zwischen 107.8(3)° (C–B– N_{Ring}) und 116.2(3)° (C–B– N_{terminal}). Auch im Raman-Spektrum des Feststoffes kann man die unterschiedlich gebundenen Azid-Gruppen aufgrund von zwei charakteristischen und geringfügig zueinander verschobenen antisymmetrischen Valenzschwingungen der N_3 -Gruppe beobachten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei $\delta = 36$, im ^{14}N -NMR-Spektrum in Lösung zeigen sich nur noch 3 Signale für die N-Atome. Ein Hinweis darauf, daß die Verbindung in Lösung monomer vorliegt.

E. Experimenteller Teil

E.1. Versuchsbedingungen, Meß- und Analysemethoden

E.1.1. Arbeitstechniken

Da die meisten dargestellten Verbindungen hydrolyse- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden alle Experimente mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in einer Inertgasatmosphäre (N_2 , Ar) durchgeführt. Hierfür wurden die verwendeten Glasgeräte vor Versuchsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff oder Argon belüftet. Eine ausführliche Beschreibung der Standardapparaturen findet sich in der Literatur.^[120]

E.1.2. Lösungsmittel und Chemikalien

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Labormethoden getrocknet (Toluol, C_6D_6 : $K_{2,8}Na$ -Legierung/Benzophenon; Pentan, Hexan, Methylcyclohexan, Benzol, Diethylether, Tetrahydrofuran: $K_{2,8}Na$ -Legierung/Benzophenon oder Lithiumaluminiumhydrid) und unter einer Inertgasatmosphäre (N_2) so über Molekularsieb 4 Å (C_6D_6) aufbewahrt.

Lithium- und Natriumaluminiumhydrid, sowie nBuLi-Lösung in Hexan werden freundlicherweise von der Fa. Chemmetall, Frankfurt/M. zur Verfügung gestellt. Für die Umsetzung verwendete man standardisierte Maßlösungen der Alanate in Diethylether ($LiAlH_4$) und Tetrahydrofuran ($Li[AlH_4]$, $Na[AlH_4]$). Dazu wurde die entsprechende Menge Alanat im jeweiligen Ether gelöst und vom Rückstand mit Hilfe einer Fritte (G4) abgetrennt. Die klare Lösung wird bei +4 °C gelagert, der Gehalt an Aluminium durch Titration bestimmt.^[121]

Sind bei den Ausgangsverbindungen keine Literaturangaben im experimentellen bzw. allgemeinen Teil angegeben, so handelt es sich um kommerzielle Produkte, der Firmen Merck-Schuchart, Janssen, Fluka, Riedel-de-Haën, Chemmetall, Gelest, Inc. und Aldrich.

Die Verbindungen Me_3SnCl , $AlCl_2 \cdot 2 \text{ thf}$ (Dr. A. Schlegel), $AlH_3 \cdot NMe_3$ (Dr. A. Schlegel), Me_2AlCl (1 M in Hexan) (Dr. T. Seifert), $AlEt_3$ (1 M in Hexan) (Dr. T. Seifert), $(Me_3Si)_3CSnMe_2Cl$ (Dr. W. Storch), sowie tmpH stammen aus dem eigenen Arbeitskreis. $Me_2(Si^tBu_3)Ge$ wird dankend aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. N. Wiberg erhalten (Dr. T. Blank). Ph_3GeH und tmp_2AlCl wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.^[122] Käuflich erhältliches

AlCl_3 wurde vor der Reaktion durch Sublimation gereinigt.

E.1.3. NMR-Spektroskopie

Proben für die Kernresonanz-Spektroskopie werden in ein ausgeheiztes 5mm-Röhrchen unter Stickstoff abgefüllt. Für die Untersuchung von ^{119}Sn -, ^{29}Si -, ^{27}Al -, ^{14}N -, ^{13}C -, ^7Li -, und ^1H -NMR-Spektren wurden die Geräte Joel GSX 270, Joel EX 400 und Joel GSX 400 verwendet. Als Standard für die jeweilige NMR-Messung diente internes TMS (^1H , ^{13}C), externes LiCl in D_2O (^7Li), externes SnMe_4 (^{119}Sn), externe 1 M wässrige AlCl_3 Lösung, sowie die Lösungsmittel (C_6D_6 , d^8 -thf) als sekundäre Standards. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebungen relativ zum Standard ein positives Vorzeichen. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz aufgeführt. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt. Heterokern-NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, ^1H -entkoppelt gemessen. Die NMR-Spektren sind, falls keine Temperatur angegeben wird, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Zuordnung erfolgt unter anderem durch den Vergleich mit in der Literatur oder durch Inkrementrechnung. ^[123]

E.1.4. IR- und Raman-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem Nicolet 520 FT IR-Spektrometer oder einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Hostafon (für den Bereich $4000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), in Nujol (für den Bereich $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), sowie in Substanz auf KBr-Platten bzw. in Lösung in einer NaCl-Küvette unter Subtraktion der Lösungsmittelbanden. Raman-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 2000 NR FT-Ramanspektrometer mit einem NdYAG Laser der Wellenlänge 1064 nm in einem Winkel von 180° und über einen Bereich von $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

E.1.5. Massenspektroskopie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem JMS 700 Massenspektrometer der Firma JEOL. Es wurde ausschließlich die Elektronenstoß-Ionisation (EI) verwendet, da nur bei Anwendung dieser Methode es gewährleistet ist, empfindliche Verbindungen unzersetzt zu messen.

E.1.6. Elementaranalyse und Schmelzpunkt

Die angegebenen C-, H-, N-Analysen wurden in dem Mikrochemischen Laboratorium des Anorganisch-Chemischen-Departments der Ludwigs-Maximilians-Universität München durchgeführt. Aufgrund unzureichender Schutzmaßnahmen gegen Oxidation und Hydrolyse von empfindlichen Verbindungen, sowie durch Verlust von koordiniertem Solvens sind die C-, H-, N-Analysen mit Fehlern behaftet (erkennbar an den stets zu kleinen C-, N-Werten). Zusätzlich kann es bei den hohen Temperaturen im Verbrennungsofen bei bor- und aluminiumhaltigen Verbindungen zur Bildung von Carbiden kommen.

Die Bestimmung des Al-Gehaltes erfolgte komplexometrisch mit einem Überschuß von Titriplex III-Lösung bei pH 5-6 (Na-Acetat gepuffert) durch eine Rücktitration mit ZnSO₄ Lösung gegen Xylenorange.^[121]

Die Bestimmung des Ge-Gehalts erfolgt mit einem Simultan ICP-AES der Firma Variant VistaRL nach Mikrowellenaufschluß.

Schmelzpunkte werden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Inertgas mit dem „Melt-Temp“-Gerät der Firma Laboratory Devices bestimmt und sind unkorrigiert wiedergegeben.

E.1.7. Röntgenstrukturanalyse

Die Daten für die Strukturbestimmung mittels Röntgenstrahlung wurden mit einem Siemens SYNTEX P4-Diffraktometer, ausgestattet mit CCD-Flächendetektor und einer LT2 Tieftemperatureinheit, gesammelt. (Graphit-monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm d_{Detektor-Kristall} ≈ 50 mm). Die Einkristalle wurden unter Stickstoff in polyfluoriertem Polyetheröl auf die Spitze einer Glasfaser gebracht, dessen Träger im Goniometerkopf befestigt wurde. Bei Meßtemperaturen von -80 °C erstarrt das Öl zu einem glasartigen Überzug, welcher den Kristall vor Hydrolyse schützt. Die Bestimmung der Elementarzelle erfolgte mit allen Reflexen mit 5 mal 15 frames unterschiedlicher Orientierung. Der Abtastbereich der Datensammlung umfaßte 1200 frames mit $\Delta\phi = 0.15$ bis 0.3° . Zur Auswertung diente das Programmpaket SMART. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit dem Programm XS (Siemens) und den Programmpaketen SHELXL-97 bzw. SHELXL-PLUS mittels direkten oder Schweratom-Methoden, die Ermittlung weiterer Atomlagen mit Differenz-Fourier-Synthesen.^[124] Lorentz-, Polarisation- und Multiscan-Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt (SADABS).^[125] Die C-gebundenen Wasserstoffatome wurden, nach als „riding model“ mit isotropen Temperatur-

parameter in die Verfeinerung einbezogen. Die C-gebundenen Wasserstoffe sind übersichtshalber nicht abgebildet. Bindungslängen und -Winkel sind den Strukturdiskussionen und den Erläuterungen zu den Abbildungen zu entnehmen. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter sind für, soweit zur Publikation eingereicht, beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien können beim Direktor, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.coam.ac.uk oder <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) oder direkt bei Prof. Dr. H. Nöth erhalten werden (Department für Anorganische Chemie, Butenandtstr. 5–13 (Haus D), 81377 München; Tel.: +49-89-2180 7454; fax.: +49-89 2180-7455; e-mail: H.Noeth@lrz.uni-muenchen.de).

E.1.8. Quantenmechanische Rechnungen

Alle quantenmechanischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98^[126] auf einem Windows Betriebssystem mit einem Pentium 1.1 GHz Prozessor durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten auf dem DFT-Hybridniveau B3LYP^[104]. Die DFT-Hybridmethode ist ein zusammengesetztes HF/DFT Hybridfunktionals aus den Parametertauschfunktionals von Becke^[127] und einem Funktional von Lee, Yang und Parr für die nicht-lokale Korrelation.^[128] Eine Definition der B3LYP Methode ist in der Literatur beschrieben.^[129]

Die angegebenen IR-Intensitäten und Ramanaktivitäten wurden aus harmonischen Schwingungsfrequenzen ermittelt und sind unkorrigiert wiedergegeben. Eine negative Frequenz von -4 cm^{-1} wurde für das Aluminat **47a** erhalten. Diese beschreibt eine Rotation um die Methylgruppen.

Für die Atome Ge und Sn werden das in dem Gaussian Paket implementierte quasi-relativistische Pseudopotential SDD verwendet. (Ge: ECP28MWB^[130], Sn: ECP46MWB^[130]). Für die übrigen Elemente wird eine Standard valence-split-Basis 6-31G verwendet, die durch zusätzliche Polarisation- und Diffusfunktionen ergänzt wird (6-31G(d,p)).^[131]

E.2. Umsetzungen von Lithiumaluminiumhydrid mit Organyldihydroxy-Verbindungen

In einem typischen Ansatz wurde eine 1.8 M Lsg. von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in thf oder Et_2O in zusätzlichem Volumen an Ether (thf/ Et_2O) vorgelegt. Unter Rühren wurde dann die entsprechende Menge ROH, gelöst in 5–30 mL Ether, (thf/ Et_2O) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}$) bei RT zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde eine frisch präparierte Lösung von binap H_2 in Ether unter Rühren zugetropft.

E.2.1. Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit *R*-(+)-binap H_2 und *tert.*-Butanol

tert.-Butanol (1.05 mmol, 0.08 g) in 1 mL d^8 -thf wird mit einer Lsg. von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in Diethylether (1.8 M, 0.58 mL) und 0.5 mL d^8 -thf bei RT unter Rühren umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde eine frisch präparierte Lösung von *R*-(+)-binap H_2 (1.05 mmol, 0.30 g) in 2 mL d^8 -thf zugetropft. Man beobachtete eine heftige Gasentwicklung, nach Beendigung erhielt man eine farblose Lösung.

^{27}Al -NMR (104 MHz, $\text{Et}_2\text{O}/\text{d}^8$ -thf): Hauptsignal > 90% $\delta = 101$ ($h_{1/2} = 285$ Hz, 85 Hz ^1H -entkoppelt), < 5% $\delta = 113, 85$; ^{-7}Li (155 MHz, $\text{Et}_2\text{O}/\text{d}^8$ -thf) $\delta = 2.4$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, $\text{Et}_2\text{O}/\text{d}^8$ -thf): $\delta = 1.09/1.26/1.28/1.31$ (Intensitäten 1:14:2:10) (s, 9 H CH_3C_q), 6.98-7.29, 7.70-7.80 (m, 12 H, ArH); ^{-13}C -NMR (100 MHz; $\text{Et}_2\text{O}/\text{d}^8$ -thf): $\delta = 32.6, 33.0, 33.5$ ($\text{CH}_3\text{-C}_q$), 67.4, 67.6, 68.3 ($\text{CH}_3\text{-C}_q$), 119.7, 121.3, 121.5, 121.7, 122.1, 122.2, 123.6, 124.2, 124.4, 124.6, 124.7, 124.8, 126.2, 126.3, 126.7, 126.8, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.3, 128.5, 128.6, 128.7, 129.2, 129.4, 134.4, 134.7, 135.0 (C_{ar}), 155.0, 156.7, 157.4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$); – IR (thf): $\tilde{\nu} = 1792$ cm^{-1} (sh, νAlH), 1756 (sh, νAlH), 1698 (s, νAlH), 1653 (sh, νAlH), 1647 (sh, νAlH), 1616 (s), 1592 (s), 1563 (m), 1540 (w), 858 (w), 844 (w), 820 (s), 764 (s, br), 749 (sh), 712 (m), 696 (m), 678 (w, sh), 669 (m), 622 (m), 601 (w), 582 (w).

E.2.2. Darstellung von Tri(lithium)tri(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat · 6 Tetrahydrofuran, 7·6 thf

1.1 mL $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ gelöst in Diethylether (1.81 M, 1.09 mmol) und 10 mL thf, wurde mit *tert.*-Butanol (2.21 mmol, 0.16 g), gelöst in 8 mL thf und *R*-(+)-binap H_2 (2.00 mmol, 0.57 g) in 20 mL thf gelöst, umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung erhielt man eine farblose Lösung. Über 2 Wochen wurde das Lösungsmittel schrittweise im HV entfernt, worauf gut ausgebildete

Prismen isoliert werden konnten.

Schmp.: > 400 °C

Ausbeute: 0.77 g (0.58 mmol, 87% d. Th. an $\text{thf}_6\text{Li}_3[\text{Albinap}_3]$).

^{27}Al -NMR (70 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 21$ ($h_{1/2} = 385$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 2.1$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 6.85$ (td, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^4\text{J}(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.02 (td, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^4\text{J}(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.36 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2 H, ArH), 7.75 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2 H ArH), 8.01 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, ArH), 8.22 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, ArH); ^{-13}C -NMR (100 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 120.3, 121.4, 124.7, 126.3, 127.4, 127.7, 128.2, 128.4/134.4, 160.9$; – Raman (thf): $\tilde{\nu} = 3050$ (m) cm^{-1} , 2961 (br), 2975 (m), 1613 (m), 1600 (m), 1552 (m), 1472 (m), 1427 (m), 1387 (m), 1357 (s), 1288 (w), 1179 (w), 1139 (w), 1070 (w), 848 (m), 790 (w), 759 (w), 704 (w), 667 (m), 605 (w), 534 (m).

$\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{O}_{12}\text{AlLi}_3$ (1326.45): ber.: C 76.06, H 6.38, Al 2.03 Li 1.05; gef.: C 65.85, H 6.53, Al, 1.98 (mittels Titration)^[121].

Eine Untersuchung der Mutterlaugen führt zu folgenden Signalen im ^{27}Al -NMR-Spektrum.

^{27}Al -NMR (70 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 83$ ($h_{1/2} = 1100$ Hz), 63 ($h_{1/2} = 1280$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = -0.7$.

E.2.3. Darstellung von Di(lithium)di(*R,S*-(±)-binaphthoxo)hydridoaluminat · 4

Tetrahydrofuran, 3 · 4 thf

Zu einer Lösung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in Diethylether (1.8 M 1.65 mL, 2.97 mmol) und 40 mL thf wurde *tert.*-Butanol (3 mmol, 0.28 g) (in 10 mL thf) und danach *R,S*-(±)-binapH₂ (3.00 mmol, 0.86 g), gelöst in 10 mL thf, zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die farblose Reaktionslösung 1 h unter Rückfluß erhitzt, und vom Unlöslichen mit einer Glasfritte (G4) abgetrennt. Anschließend wurde die erhaltene farblose Lösung mit Methylcyclohexan überschichtet, worauf sich farblose Nadeln bei RT bildeten.

Schmp.: > 400 °C.

Ausbeute: 0.73 g (0.77 mmol, 51% d. Th. an $\text{thf}_4\text{Li}_2[\text{binap}_2\text{AlH}]$).

^{27}Al -NMR (104 MHz, Pyridin/ C_6D_6): $\delta = 25$ ($h_{1/2} = 690$ Hz); – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3694$ cm^{-1} (m), 1768 (w, νAlH), 1708 (m, νAlH), 1614 (s), 1591 (s), 1564 (m), 1503 (s), 1485 (s), 1445 (w), 1426 (s), 1396 (m), 1367 (s), 1342 (s), 1299 (s), 1251 (s), 1238 (s), 1212 (s), 1192 (w), 1154 (w), 1140 (m), 1127 (w), 1089 (w), 1072 (m), 1041 (s), 999 (m), 955 (s), 937 (m), 906 (sh, m), 883 (m), 860 (m), 822 (s), 791 (m), 778 (m), 757 (s), 750 (sh, s), 712 (m), 695 (m).

$C_{56}H_{57}AlLi_2O_8$ (898.88): ber.: C 74.82, H 6.39, Li 1.54, Al 3.00; gef.: C 70.96, H 6.42, Al 2.95 (mittels Titration)^[121].

E.2.4. Darstellung von Di(lithium)di(*R*-(+)-binaphthoxo)hydridoaluminat · 4 Tetrahydrofuran, 3·4 thf

Wie vorherstehend wurden eine 1.81 M (1.65 mL, 3.00 mmol) Lsg. von $Li[AlH_4]$, in Diethylether mit 10 mL thf verdünnt, und mit einer Lösung von *tert.*-Butanol (0.22 g, 3.00 mmol) in 20 mL thf umgesetzt. Zu der klaren Mischung wurde eine Lösung von *R*-(+)-binapH₂ (0.86 g, 3.00 mmol) tropfenweise zugegeben, worauf ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wurde mit Hilfe einer Fritte (G4) abgetrennt und die farblose Lösung bei –40 °C gelagert. Aus dieser kristallisierten farblose, hexagonale Kristalle, welche sich durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 7·6 thf zuordnen ließen, sowie wenige Kristalle der Verbindung Di(lithium)di(*R*-(+)-binaphthoxo)hydridoaluminat · 4 Tetrahydrofuran, 3·4 thf. Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse, IR und NMR-Untersuchungen. Die analytischen Daten der Verbindung sind identisch mit den unter E.2.3. für das Racemat angeführten.

E.2.5. Darstellung von Lithiumdi(*tert.*-butoxo)(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat · 2 Tetrahydrofuran, 4·2 thf

Analog zu den voranstehenden Umsetzungen E.2.1.-E.2.4. wurde $Li[AlH_4]$ in Diethylether (1.81 M, 0.65 mL) mit *tert.*-Butanol (2.15 mmol, 0.16 g) (jeweils in 5 mL thf gelöst) und *R*-(+)-binapH₂ (1.99 mmol, 0.57 g), in 10 mL thf gelöst, umgesetzt. Die vom Niederschlag abgetrennte Lösung wurde bei –40 °C aufbewahrt, worauf sich nach einer Woche wenige farblose Prismen von 4·2 thf bildeten, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

²⁷Al-NMR (104 MHz, thf/C₆D₆): $\delta = 70$ ($h_{1/2} = 2140$ Hz); – ⁷Li (105 MHz, thf/C₆D₆) $\delta = 2.8$.

E.2.6. Darstellung von Lithiumdi(*tert.*-butoxo)(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat · pmdta, 4·pmdta

Zu einer thf-Lösung von 1 mmol der Verbindung 4·thf aus E.2.5 wurde 1 mmol pmdta, in 5 mL thf gelöst, zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels bis auf etwa 4 mL schieden sich bei –20 °C innerhalb weniger Tage farblose Kristalle aus, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

^{27}Al -NMR (104 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 68$ ($h_{1/2} = 3840$ Hz).

E.2.7. Darstellung von Lithiumdi(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat · 3 Tetrahydrofuran, **5·3** thf

Analog wurde 1 mL $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ -Lösung (1.52 M, 1.52 mmol) mit 1.50 mmol (0.42 g) *R*-(+)-binapH₂ und *tert.*-Butanol (1.51 mmol, 0.11 g) in 10 mL thf gelöst, umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung erhielt man eine farblose Lösung, die weitere 12 h bei RT gerührt wurde, worauf nach weiteren 12 h geringe Mengen an farblosen Kristallen der Verbindung **5·3** thf ausfielen.

Untersuchung der Kristalle:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 60$ ($h_{1/2} = 3850$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 2.9$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 6.99$ (td, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz, $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.09 (td, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz, $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.18 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.2$ Hz, 1 H, ArH), 7.33 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz, 1 H ArH), 7.52 (s), 7.67 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.2$ Hz, 1 H, ArH), 7.71 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz, 1 H, ArH); ^{-13}C -NMR (100 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 120.3, 121.4, 124.7, 126.3, 127.4, 127.7, 128.2, 128.4/134.4, 160.9$; ^{-}IR (Nujol, Hostafon): $\tilde{\nu} = 3052$ (m), 2974 (m), 2876 (m), 1617 (m), 1591 (s), 1563 (w), 1502 (s), 1462 (s), 1425 (m), 1394 (sh), 1366 (m), 1357 (m), 1336 (m), 1271 (m), 1263 (m), 1244 (m), 1212 (m), 1177 (w), 1142 (m), 1125 (w), 1100 (w), 1070 (w), 1043 (m), 997 (w), 950 (m), 937 (w), 911 (w), 890 (w), 863 (w), 848 (w), 823 (s), 806 (sh), 783 (w), 771 (w), 751 (s), 696 (m), 687 (w), 668 (w), 652 (w), 643 (w), 626 (w), 583 (w), 564 (w), 538 (w), 524 (w), 487 (w), 464 (w), 452 (w), 436 (w), 420 (w), 405 (w), 362 (w); $^{-}\text{Raman}$ (thf): $\tilde{\nu} = 3054$ (m) cm^{-1} , 1618 (w), 1594 (w), 1563 (m), 1467 (w), 1427 (m), 1369 (s), 1141 (w), 1072 (w), 1030 (w), 849 (m), 793 (w), 672 (m), 534 (m), 437 (m).

E.2.8. Darstellung von Di(lithium)tetra(*R,S*-(\pm)-binaphthoxo)dialuminat · 4 Tetrahydrofuran, **6·4** thf

Eine Lösung von *R,S*-(\pm)-binapH₂ (5.24 mmol, 1.50 g) in thf (15 mL) wurde im Laufe von 20 min. zu einer Lösung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in Diethylether (1.80 M, 1.6 mL, 2.90 mmol) getropft. Anschließend wurde 1 h bei RT gerührt, danach *iso*-Propanol (5.24 mmol, 0.31 g) in 10 mL thf gelöst, zugegeben, die Reaktionslösung $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß erhitzt und von geringen Mengen eines farblosen Niederschlags abgefrittet. Die farblose Lösung wurde mit Hexan überschichtet, worauf sich Kristalle in Form von Nadeln von **6·4** thf bildeten.

Schmp.: > 400 °C.

Ausbeute: 0.26 g (0.17 mmol, 13% d. Th. an $\text{thf}_4\text{Li}_2[\text{Albinap}_2]_2$).

^{27}Al -NMR (104 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 42$ ($h_{1/2} = 8650$ Hz); ^{-7}Li (155 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$) $\delta = 2.7$.

E.2.9. Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit Ethanol und R -(+)-binapH₂

3.0 mL einer $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ -Lsg. (1.22 M, 3.6 mmol) in thf wurden mit 15 mL thf verdünnt und langsam mit (0.17 g, 3.69 mmol) Ethanol, gelöst in 10 mL thf, umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich in wenig thf wieder auflösen ließ. Zu der Reaktionslösung wurden 1.03 g (3.60 mmol) R -(+)-binapH₂, gelöst in 20 mL thf, zuge- tropft. Es fielen geringe Mengen eines farblosen Niederschlags aus, die mit einer Fritte (G4) ab- getrennt wurden. Von der Lösung wurde ein ^{27}Al -NMR-Spektrum aufgenommen. Untersuchungen des Rückstandes der thf-Lösung mit ^{27}Al -NMR-Spektroskopie ergaben, daß es sich um die Verbindung **7** handelt. Die bei -40 °C aus der Lösung abgeschiedenen farblosen Kristalle wurden mit einer Zellbestimmung der Verbindung **7** zugeordnet.

NMR-Untersuchung der Reaktionslösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 60$ (sh), 42, 21 (sh), 13 (sh) ($h_{1/2} = 7900$ Hz).

IR-Spektrum des Rückstandes nach Entfernen des Lösungsmittels.

IR (Nujol/Hostafon): $\tilde{\nu} = 3051$ (m) cm^{-1} , 2974 (m), 2955 (sh), 2877 (m), 1943 (w), 1910 (w), 1892 (w), 1826 (w), 1805 (w), 1768 (w), 1692 (w), 1613 (s), 1590 (s), 1557 (m), 1502 (s), 1464 (s), 1457 (s), 1425 (s), 1393 (m), 1364 (s), 1343 (s), 1271 (s), 1253 (s), 1241 (s), 1210 (m), 1179 (w), 1151 (w), 1138 (w), 1122 (w), 1055 (m), 1042 (m), 1001 (m), 956 (s), 937 (m), 912 (w), 895 (w), 860 (m), 824 (s), 792 (w), 776 (w), 744 (s), 698 (w), 666 (m), 636 (w), 595 (m), 580 (s), 558 (m), 534 (s), 510 (s), 463 (m), 437 (m), 421 (m), 409 (m), 381 (w), 362 (m), 332 (m), 308 (w).

E.2.10. Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit Methanol und R -(+)-binapH₂

3.0 mL einer $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ -Lsg. in thf (1.22 M, 3.66 mmol) wurde in weiteren 15 mL thf vorgelegt und mit 0.12 g (3.74 mmol) Methanol, gelöst in 10 mL thf, bei RT umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde 30 min. gerührt und anschließend 1.03 g (3.60 mmol) R -(+)- binapH₂ in 15 mL thf gelöst, unter Rühren zugetropft. Von dem sich bildenden, farblosen Nie- derschlag wurde mit einer Fritte (G4) abgetrennt und ein ^{27}Al -NMR-Spektrum von der Reakti-

onslösung aufgenommen. Eine Untersuchung des farblosen Niederschlages mit Hilfe der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie ergab, daß es sich dabei um die Verbindung **7** handelt. Die sich aus der Reaktionslösung bei -40 °C ausscheidenden Kristalle konnten durch Bestimmung der Zelldaten der Verbindung **7** zugeordnet werden.

Untersuchung der Reaktionslösung

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 60, 21$ (sh), 5 (sh) ($h_{1/2} = 9800$ Hz).

Untersuchung des Niederschlags:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 21$.

E.2.11. Darstellung von Tri(natrium)tri(*R*-(+)-binaphthoxo)aluminat · 6 Tetrahydrofuran, **12** · 6 thf

Es wurden 1.06 mmol $\text{Na}[\text{AlH}_4]$ (1.78 M, 1.68 mL), in 20 mL thf gelöst vorgelegt und mit 15 mL einer thf-Lösung von *R*-(+)-binapH₂ (3.00 mmol, 0.86 g) umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die farblose Lösung 1 h gerührt. Während einer Woche unter schrittweisem Einengen im Vakuum bildeten sich einzelne farblose Kristalle der Verbindung **12** · 6 thf.

Untersuchung der Reaktionslösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 55$ (sh), 40, 21 (sh) ($h_{1/2} = 4100$ Hz).

Untersuchung der Kristalle:

Schmp.: $> 400\text{ °C}$.

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 21$; ^{-7}Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 2.1$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 6.99$ (td, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, 2 H, ArH), 7.02 (td, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, 2 H, ArH), 7.30 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.71 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.98 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.7$ Hz, 2 H, ArH), 8.33 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.7$ Hz, 2 H, ArH) – ^{13}C -NMR (100 MHz; thf/ C_6D_6): $\delta = 120.8, 121.14, 124.5, 126.4, 127.1, 128.5, 129.0, 129.6, 134.8, 160.4$.

E.2.12. Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ mit 1,1,2,2-Tetramethylethandiol (Pinakol)

10 mL einer Lsg. von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (0.45 M, 4.50 mmol) in thf wurden mit 1 Äq. (0.52 g, 4.4 mmol) 1,1,2,2-Tetramethylethandiol, in 10 mL thf gelöst, bei -78 °C umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung und Auftauen auf RT, wurde die farblose Reaktionslösung über 12 h gerührt. Geringe Mengen eines farblosen Niederschlages wurden mit einer Fritte (G4) abgetrennt. Die Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Bisher konnten keine Kristalle gewonnen werden.

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 104$ ($h_{1/2} = 8000$ Hz, 4600 Hz ^1H -entkoppelt), 63 ($h_{1/2} = 6600$ Hz). ^{-7}Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 3.3$.

Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Feststoff aufgenommenes IR-Spektrum.

IR (Nujol/Hostaflon): $\nu = 2962$ (s) cm^{-1} , 2926 (s), 2868 (s), 2761 (sh), 2732 (sh), 1816 (br, νAlH), 1645 (s), 1460 (sh), 1446 (w), 1384 (m), 1261 (w), 1211 (w), 1158 (w), 1103 (m), 1048 (s), 1002 (s), 965 (s), 890 (m), 871 (m), 799 (s), 729 (s), 700 (s), 672 (s).

E.2.13. Darstellung Lithiumdi(1,1,2,2-tetramethylethandioxo)aluminat, 15

Zu 11.3 mL (0.45 M, 5.09 mmol) einer $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ Lsg. in 15 mL thf, wurden zwei Äq. 1,1,2,2-Tetramethylethandiol (Pinakol) (10.62 mmol, 1.26 g) zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die farblose Reaktionslösung über 96 h gerührt und von dem sich bildenden farblosen Niederschlag mit einer Fritte (G4) abgetrennt. Das Filtrat wurde bei -40 °C gelagert, und das Lösungsmittelvolumen langsam verringert um Kristallisation zu erreichen. Bisher konnten keine Kristalle erhalten werden.

Untersuchung der Reaktionslösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 63$ ($h_{1/2} = 7200$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 3.6$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 1.15$ (s, CH_3); ^{-13}C -NMR (100 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 25$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) 195 ($\underline{\text{C}}\text{q}$).

E.2.14. Darstellung von Di(lithium)di(1,2-dioxophenyl)hydridoaluminat · 3 Tetrahydrofuran, 19 · 3 thf

Bei -78 °C wurden 10 mL einer Lsg. von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in thf (0.45 M, 4.50 mmol) mit einem Äquivalent (0.51 g 4.46 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol, gelöst in 10 mL thf, umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung erhielt man eine farblose Lösung, aus der bei RT ein farbloser Niederschlag ausfiel. Durch Zugabe von 20 mL thf ließ sich der Niederschlag fast vollständig auflösen. Von den geringen Mengen Unlöslichem wurde abgetrennt (Fritte (G4)) und die Lösung bei -40 °C gelagert. Nach mehreren Wochen bildeten sich farblose und hydrolyseempfindliche Prismen, die der Verbindung **19** · 3 thf zugeordnet werden konnten.

NMR-Untersuchung der Lösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 102$ ($h_{1/2} = 813$ Hz), 78 ($h_{1/2} = 240$ Hz), 60, 47 (sh), 26 (sh) ($h_{1/2} = 500$ Hz).

NMR-Untersuchung der Kristalle:

Schmp.: > 400 °C.

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 26$ ($h_{1/2} = 660$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 3.2$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 6.62$ - 6.83 (m, $\underline{\text{H}}\text{C}_{\text{ar}}$); ^{-13}C -NMR (100 MHz; thf/ C_6D_6): $\delta = 115$ (o - $\underline{\text{H}}\text{C}_{\text{ar}}$) 120 (p - $\underline{\text{H}}\text{C}_{\text{ar}}$) 146 ($\text{O}-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$); ^{-}IR (Nujol/Hostaflon): $\tilde{\nu} = 3058$ (m) cm^{-1} , 3028 (m), 2977 (s), 2957(s), 2930 (s), 2878 (s), 1795 (m br), 1589 (m), 1490 (s), 1455 (m), 1335 (m), 1322 (m), 1278 (m), 1249 (s), 1223 (s), 1148 (w), 1101 (m), 1046 (s), 1023 (m), 951 (w), 897 (sh), 880 (s), 840 (w), 806 (s), 775 (m), 739 (s), 691 (m), 637 (m), 581 (w), 500 (w), 482 (m); $^{-}\text{Raman}$ (thf): $\tilde{\nu} = 2964$ (s) cm^{-1} , 2876 (s), 1778 (w), 1709 (w), 1489 (m), 1478 (m), 1452 (m), 1252 (m), 1233 (m), 1027 (m), 914 (s), 811 (m), 435 (m).

E.2.15. Darstellung von Di(lithium)di(2,2'-dioxobiphenyl)dialuminat · 4 Tetrahydrofuran, **21** · 4 thf

Eine thf-Lösung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (0.45 M, 8.2 mL 3.69 mmol) wurden mit 10 mL thf verdünnt und danach mit einer Lösung von 2,2'-Dihydroxybiphenyl (1.83 g, 9.83 mmol), gelöst in 10 mL thf, tropfenweise umgesetzt. Es trat eine heftige Gasentwicklung ein, wobei sich die Reaktionsmischung erwärmte. Nach 15 min. bildete sich ein farbloser Niederschlag, der sich durch Zugabe von 10 mL thf wieder auflöste. Die Reaktionslösung wurde 96 h gerührt und anschließend bei -40 °C mit dem Ziel der Kristallisation gelagert. Nach mehreren Wochen schieden sich farblosen Kristalle der Verbindung **21** · 4 thf aus. Die Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Ausbeute: 1.22 g (1.35 mmol, 54% d. Th. an $\text{thf}_4\text{Li}[\text{Al}(2,2'\text{-dioxobiphenyl})_2]_2$)

Untersuchung der Kristalle:

Schmp.: > 400 °C.

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 40$ ($h_{1/2} = 1400$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 2.4$, 2.6. ^{-1}H -NMR (400 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 5.8$ - 7.9 (m, $\underline{\text{H}}\text{Ar}$); ^{-13}C -NMR (100 MHz; thf/ C_6D_6): $\delta = 116.6$, 118.5, 118.7 119.5, 120.3, 120.9, 121.1, 122.1, 125.2, 126.3, 126.6, 126.9, 128.3, 128.5, 128.9, 129.6, 129.7, 130.0, 130.2, 130.6, 131.0, 131.4, 131.7, 133.6, 152.7, 154.2, 157.0, 157.1, 157.5, 159.6, 159.8, 160.0, 160.3, 161.6, 163.3; ^{-}IR (Nujol/Hostaflon): $\tilde{\nu} = 3054$ (m) cm^{-1} , 3015 (m), 2974 (s), 2875 (s), 1595 (s), 1557 (m), 1492 (s), 1482 (s), 1436 (s), 1477 (s), 1372 (w), 1284 (s), 1260 (m), 1244 (s), 1218 (m), 1154 (w), 1122 (w), 1097 (s), 1070 (w), 1042 (s), 1004 (m), 968 (w), 933 (w), 883 (s), 868 (s), 852 (s), 821 (w), 804 (w), 762 (s), 727 (s), 679 (m), 656 (m), 631 (m), 615 (m), 582 (m), 564 (w), 537 (s), 526 (m), 505 (sh), 484 (s), 458 (m),

446 (m), 426 (m).

E.2.16. Umsetzung von Li[AlH₄] mit *trans*-Cyclohexandiol

5.2 mL (0.45 M, 2.34 mmol) einer Lsg. von Li[AlH₄] in thf wurde bei –78 °C in 15 mL thf vorgelegt. Hierzu wurden 0.26 g (2.24 mmol) *trans*-Cyclohexandiol, gelöst in 10 mL thf, zuge- tropft. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich bei RT vollständig löst. Die Lösung wurde bei –40 °C gelagert und es wurden regelmäßig geringe Mengen an Lösungsmittel entfernt, mit dem Ziel, die Kristallisation zu fördern. Es konnten jedoch keine Kristalle gewonnen werden.

Untersuchung der Reaktionslösung:

²⁷Al-NMR (70 MHz, thf/C₆D₆): δ = 101, 60 (sh) (h_{1/2} = 2500 Hz) 28; – ⁷Li (105 MHz, thf/ C₆D₆): δ = 3.3 (sh), 2.6.

Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Rückstand aufgenommenes IR-Spektrum.

IR (Nujol/Hostafon): $\tilde{\nu}$ = 2980 (sh) cm⁻¹, 2928 (s), 2857 (s), 1801 (sh, νAlH), 1718 (br, m, νAlH), 1494 (w), 1461 (m), 1447 (m), 1370 (m), 1340 (w), 1332 (w), 1292 (w), 1243 (w), 1205 (m), 1149 (sh), 1100 (s), 1067 (s), 1048 (sh), 944 (m), 928 (m), 884 (s), 859 (s), 835 (s), 824 (s), 756 (s), 692 (s), 664 (s), 641 (s), 484 (m), 448 (m).

E.2.17. Umsetzung von Li[AlH₄] mit 1,2-Propandiol

Zu 5.2 mL (0.45 M, 2.34 mmol) einer Lsg. von Li[AlH₄] in thf, wurden bei –78 °C 0.18 g (2.42 mmol) 1,2-Propandiol, gelöst in 15 mL thf, zugetropft. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich durch Zugabe von 5 mL thf bei RT wieder auflöste. Die farblose Lösung wurde anschließend bei –40 °C gelagert und regelmäßig etwas Lösungsmittel entfernt. Es konnten auf diese Weise keine Kristalle erhalten werden.

²⁷Al-NMR (70 MHz, thf/C₆D₆): δ = 97 (sh), 62, 25 (sh) (h_{1/2} = 7500 Hz); – IR (Nujol/Hostaf- lon): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s) cm⁻¹, 2925 (s), 2856 (s), 2723 (m), 2654 (m), 2602 (m), 1789 (br, m, νAlH), 1650 (m), 1628 (m), 1457 (m), 1369 (m), 1344 (m), 1310 (m), 1249 (m), 1143 (s), 1092 (s), 1051 (sh), 1019 (sh), 942 (s), 925 (sh), 854 (s), 821 (m), 730 (m), 660 (s), 498 (s).

E.2.18. Umsetzung von Li[AlH₄] mit 1,3-Propandiol

5.2 mL einer Lsg. von Li[AlH₄] (0.45 M, 2.34 mmol) in thf wurden bei –78 °C in 10 mL thf vorgelegt. Zu der Lösung wurde langsam 0.18 g (2.36 mmol) 1,3-Propandiol, gelöst in 5 mL

thf, zugegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich bei RT in weiteren 5 mL thf wieder auflösen ließ. Die Reaktionslösung wurde mit ^{27}Al -NMR-Spektroskopie untersucht. Um die Kristallisation zu erreichen wurde die Lsg. bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Auch nach wiederholtem Verringern des Lösungsmittelvolumens konnten keine, Kristalle erhalten werden.

Untersuchung der Reaktionslösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 102$ ($h_{1/2} = 1200$ Hz), 40, 9 ($h_{1/2} = 5600$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 2.6, 3.1$ (sh) ($h_{1/2} = 26$ Hz).

Eine Lsg. von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (0.45 M, 6.6 mL, 2.91 mmol) in thf (25 mL), wurde mit 9.12 mmol (0.69 g) 1,3-Propandiol, gelöst in 5 mL thf, umgesetzt. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der mit einer Fritte (G4) abgetrennt wurde. Die Reaktionslösung wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Untersuchung der Reaktionslösung

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 60, 40, 9$ ($h_{1/2} = 8900$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 2.8, 2.7$ ($h_{1/2} = 12$ Hz); – IR (in Substanz): $\tilde{\nu} = 2967$ (s) cm^{-1} , 2923 (sh), 2886 (s), 2732 (s), 1639 (w), 1472 (m), 1438 (m), 1418 (m), 1375 (m), 1355 (m), 1261 (s), 1095 (sh), 1064 (s), 1034 (sh), 989 (m), 942 (w), 922 (w), 867 (w), 800 (m), 697 (w), 683 (w), 667 (w), 661 (w), 528 (w), 482 (w), 396 (w).

E.2.19. Reduktion von Acetophenon mit Noyori Reagenz

Ein Ansatz des Noyori Reagenz, wie unter Schema E.2.1 hergestellt, wurde mit 1.50 mmol (0.18 g) Acetophenon bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Während des Auftauprozesses wurde der Reaktionsverlauf ^{27}Al -NMR-spektroskopisch von -90 bis $+20\text{ }^\circ\text{C}$ verfolgt (siehe Abb. 26).

^{27}Al -NMR (104MHz, d^8 -thf): $-90\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 55, 25$ (sh) ($h_{1/2} = 2270$ Hz); $-80\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 57, 25$ (sh) ($h_{1/2} = 3066$ Hz); $-70\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 57, 25$ (sh) ($h_{1/2} = 3330$ Hz); $-60\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 59$, ($h_{1/2} = 6270$ Hz); $-50\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 61$, ($h_{1/2} = 7470$ Hz); $-40\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 66$, ($h_{1/2} = 6130$ Hz); $-30\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 68$, ($h_{1/2} = 5210$ Hz); $-20\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 69$, ($h_{1/2} = 4080$ Hz); $-10\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 69$, ($h_{1/2} = 3170$ Hz); $0\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 68$, ($h_{1/2} = 2610$ Hz); $10\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 68$, ($h_{1/2} = 2150$ Hz); $20\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta = 68$, ($h_{1/2} = 1813$ Hz).

E.3. Darstellung von Al–E(IV)-Verbindungen (E(IV) = Ge, Sn)

E.3.1. Darstellung von Lithiumtriphenylgermanid, 32

In einem typischen Ansatz wurden 6.20 g (20.3 mmol) $\text{Ph}_3\text{GeH}^{[122]}$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in 50 mL Diethylether vorgelegt und mit 13.5 mL (1.82 M, 24.6 mmol) einer $^t\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan umgesetzt. Die Mischung wurde auf RT aufgetaut und bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Es wurden eine 100%tige Umsetzung angenommen. Für die folgenden Ansätze wurde eine 0.18 M Ph_3GeLi -Lösung in Diethylether/Hexan erhalten.

E.3.2. Darstellung von Lithium(dimethyl)(tri(*tert.*-butyl)silyl)germanid, 34

0.04 g (6.00 mmol) Li-Pulver wurden mit 0.04 g (0.33 mmol) Naphthalin in 30 mL thf vorgelegt. Nach 6 h Rühren wurde eine grüne Suspension erhalten zu der bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.09 g (3.25 mmol) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{Si}(^t\text{Bu})_3)\text{Cl}$, gelöst in 20 mL thf, zugetropft wurde. Die Reaktionslösung wurde bei RT über 12 h gerührt und von dem sich gebildeten farblosen Niederschlag von LiCl mit einer Fritte (G4) abgetrennt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde nach der Untersuchung mit NMR-Spektroskopie ohne weitere Aufarbeitung zu den folgenden Umsetzungen eingesetzt. Es wurde dabei von 90% Umsetzung ausgegangen.

^{29}Si (54 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 16.6$; ^{-7}Li (155 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 3.3$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 0.51$ (s, 6 H, GeCH_3), 1.31 (s, 27 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{-13}C -NMR (100 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 1.7$ (2 C, GeCH_3), 30.4 (3 C, C_q), 32.4 (9 C, C_qCH_3).

E.3.3. Darstellung von Lithiumtrimethylstannid, 35

Unter Eiskühlung wurden 2.1 g Lithiumgranulat (302.6 mmol) in 15 ml thf suspendiert. Dazu wurden Me_3SnCl (11.0 g, 55 mmol), gelöst in 100 ml thf, zugetropft. Die schwarz-grüne Suspension wurde bei RT gerührt und mit einer Fritte (G4) vom Niederschlag befreit. Man erhielt eine gelb-orange Lösung von **35** in thf.

^{119}Sn -NMR (150 MHz, thf, C_6D_6): $\delta = -179$.

E.3.4. Darstellung von Lithiumtris(tri(methylsilyl)methyl)di(methyl)stannid, 37

0.22 g (31.20 mmol) Li-Pulver wurden in 50 mL thf suspendiert bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und mit 15.16 mmol (6.28 g) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}(\text{Me}_2)\text{SnCl}$ gelöst in 50 mL thf umgesetzt. Nach Auftauen auf

RT fiel ein farbloser Niederschlag von LiCl aus, der abgetrennt wurde. Es wurde eine gelbe Lösung erhalten.

Auswaage: 1.16 g (27.3 mmol 90% d. Th. an LiCl).

^{119}Sn (149 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = -77$; ^{-7}Li (155 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 3.5$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 0.05$ (s, 6 H, SnCH_3), 0.21 (s, 27 H, $\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$); ^{-13}C -NMR (100 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 4.6$ (1 C, $\text{SnC}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$), 5.1 (9 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 5.7 (2 C, SnCH_3).

E.3.5. Umsetzung von Trimethylalan mit Lithiumtriphenylgermanid

33.0 mL einer 0.18 M (5.40 mmol) Ph_3GeLi -Lösung wurden mit 0.46 g (6.38 mmol, 1 M in Hexan) AlMe_3 , bei -78°C umgesetzt. Nach Auftauen auf RT wurde eine gelbliche Reaktionslösung erhalten. Da im ^{27}Al -NMR-Spektrum keine Umsetzung zu erkennen war, wird zur Komplexierung von Li^+ ein Äq. (6.42 mmol, 1.20 g) tmeda zugegeben. Aus der Reaktionslösung schieden sich bei -40°C hydrolyseempfindliche Kristalle aus, die durch Röntgenstrukturanalyse, als $\text{Ph}_3\text{GeLi}\cdot\text{tmeda}\cdot\text{thf}$, $\mathbf{32}\cdot\text{tmeda}\cdot\text{thf}$, charakterisiert wurden.

Untersuchung der Reaktionslösung.

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 158$ ($h_{1/2} = 1340$ Hz).

Untersuchung der Kristalle:

Ausbeute: 0.80 g (1.87 mmol, 29% d. Th. an $\text{Ph}_3\text{GeLi}\cdot\text{tmeda}\cdot\text{thf}$).

Smp.: $>130^\circ\text{C}$ (Zersetzung unter Gelbfärbung).

^7Li (105 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 3.6$; ^{-14}N (29 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = -66.7$; ^{-1}H -NMR (270 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 2.04$ (s, 12 H, CH_3), 2.19 (m, 4 H, CH_2), 7.01–7.74 (m, 15 H, ArH); ^{-13}C -NMR (68 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 45.7$ (4 C, CH_3), 57.7 (2 C, CH_2), 124.3, 126.7, 135.1, 135.5, 136.4, 158.8 (C_{ar} 36 C); – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066$ (m) cm^{-1} , 2940 (m), 2852 (m), 2817 (m), 2765 (m), 2038 (m), 1959 (m), 1883 (m), 1821 (m), 1773 (m), 1652 (m), 1583 (m), 1565 (sh), 1483 (s), 1458 (s), 1430 (s), 1333 (m), 1304 (m), 1263 (m), 1186 (m), 1156 (m), 1093 (s), 1026 (m), 997 (m), 907 (w), 810 (m), 779 (w), 733 (m), 697 (s), 672 (m), 619 (w), 592 (w), 459 (m), 417 (w); – Raman (thf): $\tilde{\nu} = 3125$ (w) cm^{-1} , 3046 (m), 2992 (w), 2959 (w), 2880 (w), 2836 (w), 2783 (w), 1584 (sh), 1574 (m), 1445 (w), 1337 (w), 1188 (w), 1153 (w), 1089 (w), 1066 (w), 1057 (s), 1025 (w), 921 (w), 792 (w), 667 (w), 651 (w), 619 (w), 547 (w), 480 (w), 356 (w), 287 (w), 236 (m), 224 (m), 168 (w), 101 (m); – MS (EI): m/z (%) = 608 (1) [Ph_6Ge_2^+], 545 (1) [$\text{Ph}_5\text{Ge}_2\text{CH}_3^+$], 305 (35) [Ph_3Ge^+], 228 (100) [$\text{Ph}_2\text{Ge}^{2+}$], 151 (42) [PhGe^+], 115 (1)

[C₆H₁₅N₂⁺], 77 (4) [C₆H₅⁺], 74 (2) [Ge⁺], 71 (1) [C₄H₇O⁺], 58 (9) [C₃H₈N⁺].

C₂₈H₃₉N₂OGeLi (499.82): ber.: C 67.37, H 7.88, N 5.26; gef.: C 66.32, H 7.04, 3.51, N 7.04.

E.3.6. Umsetzung von Trichloralan mit Lithiumtriphenylgermanid

6.78 g (5.84 mmol) AlCl₃ gelöst in 30 mL Toluol wurden bei –78 °C vorgelegt und mit einer Lösung von Ph₃GeLi in Hexan/Et₂O (0.18 M, 5.40 mmol) umgesetzt. Während des Auftauens auf RT fiel ein farbloser Niederschlag aus, der mit einer Fritte (G4) abgetrennt wurde (LiCl). Es konnten bei –40 °C keine Kristalle erhalten werden.

²⁷Al-NMR (70 MHz, thf/C₆D₆): δ = 130 (h_{1/2} = 2300 Hz), 104 (h_{1/2} = 210 Hz), 60.

E.3.7. Darstellung Dimethyl(triphenylgermyl)alan·Diethylether, 42·Et₂O

Zu 5.0 mL (1.0 M, 5.0 mmol) einer Lösung von Dimethylchloralan in 20 mL Hexan wurden bei –78 °C 30.0 mL (0.18 M, 5.4 mmol) eine Lösung von Ph₃GeLi in Hexan/Et₂O zugetropft. Vom Unlöslichen wurde nach Auftauen auf RT mit einer Fritte (G4) abgetrennt. Nach einer Woche bildeten sich bei –40 °C farblose hydrolyseempfindliche Kristalle der Zusammensetzung Ph₃GeAlMe₂·Et₂O, 42·Et₂O.

Untersuchung der Reaktionslösung:

²⁷Al-NMR (70 MHz, thf/C₆D₆): δ = 189, 160.

Untersuchung der Kristalle:

Smp.: 78 °C.

Ausbeute: 0.36 g (1.0 mmol, 20% d. Th. an Ph₃GeAlMe₂).

²⁷Al-NMR (70 MHz, thf/C₆D₆): δ = 160 (h_{1/2} = 3800 Hz); ¹H-NMR (270 MHz, thf/C₆D₆): δ = –0.34 (s, 6 H, AlCH₃), 1.07 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, CH₃CH₂), 3.25 (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 4 H, CH₃CH₂), 7.1–7.64 (m, 15 H, ArH); ¹³C-NMR (68 MHz, thf/C₆D₆): δ = –7.6 (2 C, AlCH₃), 15.2 (2 C, CH₃CH₂), 65.6 (2 C, CH₃CH₂), 127.1, 127.8, 128.3, 135.3, 145.1, 194.5 (15 C, C_{ar}); – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 (m) cm^{–1}, 2901 (w), 2827 (w), 1415 (w), 1260 (s), 1091 (s), 1018 (s), 871 (w), 798 (s), 734 (w), 796 (w), 463 (w), 390 (w); – Raman (thf): $\tilde{\nu}$ = 3136 (w) cm^{–1}, 3048 (m), 2981 (w), 2939 (m), 2887 (m), 2819 (w), 1581 (m), 1569 (sh), 1482 (w), 1451 (w), 1324 (w), 1188 (w), 1159 (w), 1085 (w), 1027 (m), 663 (m), 619 (m), 569 (w), 348 (w), 228 (s), 167 (w).
C₂₀H₂₁AlGe (360.96): ber.: C 66.55, H 5.86, Al 7.47, Ge 20.11; gef.: C 64.86, H 5.08, Al 4.47, Ge 20.93.

E.3.8. Darstellung von Octaphenyltrigerman, 45

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.46 g (1.94 mmol) tmp_2AlCl gelöst in 20 mL Hexan, vorgelegt und mit 10 mL (0.18 M, 1.80 mmol) einer Ph_3GeLi -Lsg. umgesetzt. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der nach Auftauen auf RT mit einer Fritte (G4) abgetrennt wurde. Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildeten sich im Filtrat im Laufe mehrerer Wochen farblose Kristalle, die durch Röntgenstrukturanalyse als **45** charakterisiert wurden.

Untersuchung der Reaktionslösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 61$ ($h_{1/2} = 10000$ Hz).

Untersuchung der Kristalle:^[78]

^1H -NMR (270 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 6.94\text{--}7.23$ (m, 40 H, ArH); ^{13}C -NMR (68 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 128.1, 128.6, 137.3, 135.4$ (48 C, C_{ar}); – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3000$ (br) cm^{-1} , 1480 (m), 1427 (m), 1303 (m), 1259 (m), 1183 (m), 1155 (w), 1085 (m), 1023 (w), 996 (w), 801 (w), 732 (s), 696 (s), 671 (w), 459 (m); – Raman (thf): $\tilde{\nu} = 3048$ (m) cm^{-1} , 1586 (m), 1575 (w), 1494 (w), 1315 (w), 1025 (m), 807 (w), 666 (m), 617 (m), 433 (m), 380 (m), 224 (m); – MS (EI): m/z (%) = 834 (1) [Ph_8Ge_3^+], 608 (13) [Ph_6Ge_2^+], 531 (4) [Ph_5Ge_2^+], 454 (3) [Ph_4Ge_2^+], 305 (100) [Ph_3Ge^+], 227 (9) [Ph_2Ge^+], 151 (11) [PhGe^+].

E.3.9. Darstellung von Lithiumtris(triphenylgermyl)hydridoaluminat-3 Tetrahydrofuran, 47·3 thf

Zu 0.25 g (1.02 mmol) $\text{HAlCl}_2 \cdot 2\text{ thf}$, gelöst in 20 mL Toluol, wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 6 mL einer Ph_3GeLi -Lösung (0.33 M, 2.00 mmol) zugetropft. Es wurde eine farblose Lösung erhalten, aus der beim Auftauen auf RT ein farbloser Niederschlag von LiCl ausfiel. Nach 24 h Rühren bei RT wurde dieser mit einer Fritte (G4) abgetrennt und die Reaktionslösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation aufbewahrt. Nach mehrmaligem Verringern des Lösungsmittelvolumens im HV bildeten sich farblose Kristalle von **47·3 thf**.

Smp.: $175\text{ }^{\circ}\text{C}$

^{27}Al -NMR (70 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 71$ ($h_{1/2} = 5350$ Hz); ^{-7}Li (105 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = -0.1$; ^{-1}H -NMR (400 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 7.15\text{--}7.40$ (m, 15 H, H_{phenyl}); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{thf}/\text{C}_6\text{D}_6$): 128.2, 129.0, 134.9, 135.5, 152.7, 194.5; – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3049$ (m) cm^{-1} , 2830 (m), 1600 (br), 1480 (w), 1430 (w), 1255 (m), 1182 (m), 1083 (m), 984 (br, s), 855 (m), 782 (s), 729 (s), 706 (s), 691 (s), 662 (s), 501 (sh), 463 (w), 456 (w), 440 (w), 373 (w), 355 (w); – Raman (thf):

$\tilde{\nu} = 3050$ (s) cm^{-1} , 2961 (m), 2907 (m), 1581 (s), 1569 (s), 1027 (s), 668 (m), 617 (m), 448 (br), 228 (m), 172 (m).

E.3.10. Darstellung von Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)(di(methyl)tri(*tert*-butyl)silyl)germylan, **48**

Zu einer Lösung von 0.34 g (1.00 mmol) tmp_2AlCl gelöst in 20 mL Toluol wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.31 g (1.00 mmol) $\text{LiGe}(\text{Me})_2(\text{Si}(\textit{t}\text{Bu})_3)$, gelöst in 10 mL thf, zugetropft. Es fiel ein farbloser Niederschlag von LiCl aus, von dem abgetrennt wurde. Aus der gelben Lösung fielen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen farblose Kristalle der Zusammensetzung $\text{Me}_2(\text{Si}(\textit{t}\text{Bu})_3)\text{GeAltmp}_2$, **48**, aus, die sich für Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Ausbeute: 0.03 g (0.71 mmol, 71% d. Th. an LiCl).

Smp.: $145\text{ }^\circ\text{C}$.

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 60$ ($h_{1/2} = 8700$ Hz); ^{-29}Si (80 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 23.3$; ^{-14}N (29 MHz, thf/ C_6D_6): kein Signal zu detektieren; ^{-1}H -NMR (400 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 0.75$ (s, 6 H, GeCH_3), 1.30 (m, 8 H, tmp- β - CH_2), 1.31 (s, 27 H, SiC_qCH_3), 1.47 (s, 24 H, tmp- CH_3), 1.66 (m, 4 H, tmp- γ - CH_2); ^{-13}C -NMR (100 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 3.8$ (2 C, GeCH_3), 18.6 (4 C, tmp- γ - CH_2), 30.7 (3 C, SiC_q), 32.0 (8 C, tmp- CH_3), 32.5 (9 C, SiC_qCH_3), 40.8 (4 C, tmp- β - CH_2), 52.1 (N- C_q); ^{-}IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2925$ (s) cm^{-1} , 2856 (br, s), 2706 (w), 2413 (br), 2081 (w), 1980 (w), 1598 (br), 1467 (s), 1387 (s), 1374 (m), 1363 (s), 1295 (m), 1360 (s), 1260 (s), 1238 (m), 1177 (m), 1130 (s), 1013 (s), 931 (m), 910 (m), 801 (s), 621 (m), 603 (m), 558 (m), 554 (m), 521 (m), 494 (sh), 488 (s), 474 (s), 467 (s), 459 (s); $^{-}\text{Raman}$ (thf): $\tilde{\nu} = 2904$ (s) cm^{-1} , 2862 (s), 1469 (s), 1447 (s), 1364 (w), 1296 (w), 1186 (m), 1058 (w), 1002 (w), 932 (m), 817 (m), 688 (w), 577 (s), 546 (m), 493 (m), 364 (w), 379 (m), 242 (m); ^{-}MS (EI): m/z (%) = 307 (10) [tmp_2Al^+], 303 (9), [$\text{Me}_2\text{GeSi}(\textit{t}\text{Bu})_3^+$], 279 (5) [303-9H], 277 (3) [$\text{tmp}_2\text{Al}^+-2\text{Me}$], 245 (2) [303- $\textit{t}\text{Bu}$], 228 (2) [245- CH_2], 216 (3) [303- $\textit{t}\text{Bu}-2\text{Me}$], 199 (2) [$\text{Si}(\textit{t}\text{Bu})_3^+$], 166 (8) [tmpAl^+-H], 156 (21) [$\text{MeSi}(\textit{t}\text{Bu})_2^+$], 141 [$\text{Si}(\textit{t}\text{Bu})_2^+$], 140 (13) [tmp^+], 135 (2) [tmp^+-Me], 111 (8) [tmp^+-2Me], 110 (5) [$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_2^+$], 101 (8) [GeSi^+], 86 (4) [Si^+tBu], 81 (11) [$\text{tmp}-4\text{Me}^+$], 73 (100) [Ge^+], 69 (77) [$\text{SiC}_3\text{H}_5^{3+}$], 57 (36) [$\textit{t}\text{Bu}^+$].

E.3.11. Umsetzung von Lithiumtrimethylstannid mit Trimethylalan

Bei -78°C wurden 6 ml einer Me_3SnLi -Lsg. (0.3 M, 1.8 mmol) in thf mit 1.8 mL Trimethylalanin Hexan (1.8 mmol, 0.13 g, 1 M) in 10 mL Hexan gelöst umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -40°C aufgetaut und mit Hilfe eines Tieftemperatur-NMR-Experiments bei -40°C untersucht. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum fand sich nur ein Signal für AlMe_3 .

^{27}Al -NMR (104 MHz, C_6D_6 , -40°C) $\delta = 157$ ($h_{1/2} = 50$ Hz); ^{-119}Sn -NMR (150 MHz, C_6D_6 , -40°C) $\delta = 0, -97, -109, -232, -255$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , -40°C) $\delta = 0.24$ (SnCH_3); ^{-13}C -NMR (100MHz, C_6D_6 , -40°C) $\delta = 9.407$ (SnCH_3).

E.3.12. Umsetzung von Lithiumtrimethylstannid mit Triethylalan

Bei -78°C wurden 10.0 mL (0.3 M, 10.0 mmol) einer Lsg von Me_3SnLi in Hexan/thf mit 5 mL Triethylalan (2 M, 10.0 mmol) tropfenweise umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -40°C aufgetaut, um anschließend mit Hilfe eines Tieftemperatur-NMR-Experimentes untersucht zu werden. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum fand sich nur ein Signal für AlEt_3 .

^{27}Al -NMR (104 MHz, C_6D_6 , -40°C) $\delta = 159$ ($h_{1/2} = 80$ Hz); ^{-119}Sn -NMR (150 MHz, C_6D_6 , -40°C) $\delta = 0, 5, 27, -87, -97, -101, -109, -232, -255$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , -40°C) $\delta = 0.24$ (SnCH_3); ^{-13}C -NMR (100MHz, C_6D_6 , -40°C) $\delta = -9.85$ (SnCH_3).

E.3.13. Umsetzung von mit Lithium(tris(trimethylsilyl)methyl)dimethylstannid mit Dimethylchloralan

Bei -78°C wurden 3.0 mL (1.0 M, 3.0 mmol) einer Lösung von Me_2AlCl in Hexan mit 20 mL zusätzlichen Hexan verdünnt und dann mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}(\text{Me})_2\text{SnLi}$ (0.15 M, 20.3 mL, 3.1 mmol) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h gerührt und langsam auf RT aufgetaut. Bei -40°C fiel ein farbloser Niederschlag von LiCl aus. Im ^{27}Al - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum fanden sich keine Signale für die Edukte. Es konnten keine Kristalle aus der Reaktionslösung erhalten werden.

Untersuchung der Reaktionslösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 50$ br, 13 sh ($h_{1/2} = 10500$ Hz); ^{-119}Sn (149 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta =$ kein Signal.

E.3.14. Umsetzung von Dichloralalan mit Lithium(tris(trimethylsilyl)methyl)dimethylstannid

0.38 g (1.56 mmol) HAlCl_2 , in 10 mL thf gelöst, wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}(\text{Me})_2\text{SnLi}$ (0.15 M, 21.1 mL, 3.12 mmol) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h gerührt und langsam auf RT aufgetaut. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ fiel ein farbloser Niederschlag von LiCl aus, der mit Hilfe einer Fritte (G4) abgetrennt wurde. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Eine erneute Untersuchung nach 10 Tagen zeigt eine Veränderung der NMR-Spektren. Nach mehreren Wochen fielen aus der Reaktionslösung, in geringen Mengen farblose Kristalle aus, die durch Röntgenstrukturanalyse als Verbindung $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSnMe}_2)_2$ charakterisiert werden konnten.

Untersuchung der Reaktionslösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 60$ br, 15 sh ($h_{1/2} = 8500$ Hz, ^1H -gekoppelt/entkoppelt identisch); ^{-119}Sn (100 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta =$ kein Signal.

Nach 10 Tagen

^{27}Al -NMR (104 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 160$ ($h_{1/2} = 1650$ Hz), 132 ($h_{1/2} = 625$ Hz), 50, 13 ($h_{1/2} = 720$ Hz); ^{-119}Sn (149 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = -320, -175, 418$.

E.3.15. Umsetzung von Dimethylchloralalan mit Lithiumtrimethylstannid

4 mL (4.0 mmol) einer 1 M Me_2AlCl -Lösung in Hexan wurden in 10 mL Toluol vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer frisch bereiteten thf-Lösung von Me_3SnLi (12.3 mL, 0.3 M, 4.0 mmol) umgesetzt. Während des Auftauens auf RT färbte sich die Reaktionslösung über orange nach rot. Nach 96 h Rühren bei RT fiel ein farbloser Niederschlag aus, der mit einer Fritte (G4) abgetrennt wurde. Die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Ziel geeignete Kristalle zu erhalten aufbewahrt. Auch nach mehrmaligem Einengen des Lösungsmittels erfolgte keine Kristallisation.

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 165$ ($h_{1/2} = 1460$ Hz); ^{-119}Sn 149 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 0, -99, -109$.

E.3.16. Umsetzung von Dimethylchloralalan mit zwei Äquivalenten Lithiumtrimethylstannid

Analog wurden 1.5 mL Me_2AlCl (1 M, 1.5 mmol) in 10 ml Pentan vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit

einer Lösung von Me_3SnLi in thf (6.8 mL, 0.4 M, 3.0 mmol) zur Reaktion gebracht und mit 1 Äq. (1.5 mmol, 0.7 g) tmeda versetzt. Nach Auftauen auf RT wurde vom Niederschlag abgetrennt und die Reaktionslösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Nach mehreren Wochen bildeten sich farblose Kristalle, die sich durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $[\text{Me}_2\text{AlCl}_2]\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ zuordnen ließen.

Untersuchung der Reaktionslösung:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 165$ ($h_{1/2} = 3300$ Hz) 128; $-^{119}\text{Sn}$ (149 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 0, -99, -109$.

Untersuchung der Kristalle:

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 105$ ($h_{1/2} = 35$ Hz).

E.3.17. Umsetzung von Di(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)chloralal mit Lithiumtrimethylstannid

0.68 g (1.99 mmol) tmp_2AlCl wurden in 15 mL Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und mit einer Lösung von Me_3SnLi (0.3 M, 6.2 mL, 1.9 mmol) in thf umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h gerührt und dann auf RT aufgetaut. Nach 98 h fiel ein farbloser Niederschlag aus, von dem abgetrennt wurde. Das gelbe Filtrat wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es bildeten sich farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle. Eine Röntgenstrukturanalyse wies diese als dimere Verbindung $(\text{tmp}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2$ aus.

Untersuchung der Reaktionslösung

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta =$ kein Signal; $-^{119}\text{Sn}$ -NMR (100 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = -109$.

E.3.18. Darstellung von Lithiumtetrakis(trimethylstannyl)aluminat

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.27 g (2.0 mmol) AlCl_3 in 20 mL Toluol vorgelegt und mit einer Lösung von Me_3SnLi in 10 mL thf (0.3 M, 20.0 mL, 6.5 mmol) umgesetzt. Nach Auftauen auf RT wurde die Reaktionslösung 96 h gerührt und vom Niederschlag mit einer Fritte (G4) abgetrennt. Beim Versuch, die Verbindung durch Verringerung des Lösungsmittelvolumens zu kristallisieren, konnten anschließend die NMR-Signale für **62** nicht mehr detektiert werden, so daß es bisher noch nicht gelungen ist Kristalle der Verbindung **62** zu erhalten.

^{27}Al -NMR (70 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = 97$ (d, $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{27}\text{Al}) = 918$ Hz, $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}, ^{27}\text{Al}) = 879$ Hz, $^1\text{J}(^{115}\text{Sn}, ^{27}\text{Al}) = 810$ Hz; t, $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn}, ^{27}\text{Al}) = 918$ Hz, $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}, ^{27}\text{Al}) = 890$ Hz; dd, $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn}, ^{27}\text{Al}) = 900$ Hz), 102; $-^{119}\text{Sn}$ (100 MHz, thf/ C_6D_6): $\delta = -262, -139, -109, -102,$

–99, –84 (sextett, $^1J(^{27}\text{Al}, ^{119}\text{Sn}) = 918 \text{ Hz}$), 0. – ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 0, 0.20$ (**62** ,
Satelitten: 0.03, 0.05, 0.11, 0.12, 0.17, 0.18, 0.23, 0.25, 0.29, 0.30, 0.35, 0.37; – ^{13}C -NMR
(100MHz, C_6D_6 , $-40 \text{ }^\circ\text{C}$) $\delta = -12.1, -10.8, -9.9, -6.7, 0.1$.

F. Literaturverzeichnis

- [1] A. Stock, *The Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1932).
- [2] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York (1963).
- [3] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 673.
- [4] H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1972).
- [5] a) E. Frankland, B. Duppa, *Proc. Roy. Soc. London* 10 (1859) 568; b) E. Frankland, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) 363.
- [6] A. Pelter, H. C. Brown, K. Smith, *Borane Reagents*, Academic Press, London (1988).
- [7] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1199; b) S. Cucinella, A. Mazzei, W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 4 (1970) 99.
- [8] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem* 18, (1980) 99.
- [9] a) N. Zanella, F. Brianese, F. Ossola, M. Prochia, *Chem. Mater.* 3 (1991) 225; b) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1208.
- [10] A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* (1990) 400.
- [11] H. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York (1995).
- [12] A. Schlegel, *Dissertation*, Universität München (1999).
- [13] a) H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, H. Schwenk, *Angew. Chem.* 109 (1997) 2754; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 36 (1998) 2640.
- [14] a) T. Ishiyama, Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 1018; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaoura, *Organometallics* 15 (1996) 713.
- [15] T. Mitchell, K. Kwetkat, *Tetrahedron* 45 (1989) 969.
- [16] a) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 96 (1975) C27; b) H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 931; c) Y. Ito, M. Suginome, M. Murakami, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 1948; d) H. Yamashita, M. Catellani, M. Tanaka, *Chem. Lett.* (1991) 241; e) F. Ozawa, M. Sugawara, T. Hayashi, *Organometallics* 13 (1994) 3237; f) K. Horn, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1317.
- [17] a) S. Onozawa, Y. Hatanaka, *Organometallics* 15 (1996) 5450; b) J. Thobonnet, V. Lau-

- nay, M. Abarbri, A. Duchene, J.-L. Parrain, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 4277; c) C. H. Cummins, C. J. Gordon, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 8133; d) M. S. Singh, A. C. Oehlschlager, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 1872; e) S. Matsubara, T. Nonaka, Y. Okuda, S. Kanemoto, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 4830.
- [18] a) B. Trost, J. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6835; b) F. Bellina, A. Carpita, M. D. Santis, R. Rossi, *Tetrahedron* 50 (1994) 4853; c) R. Aksela, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* 47 (1991) 1163; d) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 5064; e) M. Kosugi, H. Naka, S. Hiroyuki, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1987) 3462; f) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 6161; g) S. Matsubara, J. Hibino, Y. Morizawa, O. Yoshitomi, N. Koischiro, H. Nozaki, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 163.
- [19] a) J. Hibino, S. Matsubara, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2151; b) G. Wickham, D. Young, W. Kitching, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4884.
- [20] a) T. Habereeder, Dissertation, Universität München (2000); b) K. Knabel, Dissertation, Universität München (2000).
- [21] T. Habereeder, H. Nöth, *Z. Anorg. Chem.* 627 (2001) 789.
- [22] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1199.
- [23] a) U. Wietelmann, reported at the V. Hydride-Symposium, Goslar-Langelsheim (1993); b) H. Nöth, reported at the V. Hydride-Symposium, Goslar-Langelsheim (1993); c) H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* 35 (1979) 567; d) E. C. Ashby, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 8 (1966) 283; e) E. C. Ashby, J. R. Boone, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2890; f) W. Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis* 3rd ed., University Press, Cambridge (1987) 458; g) J. Seyden-Penne, *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis*, VCH Publishers Inc., New York (1991).
- [24] a) J. Málek, M. Cerný, *Synthesis* (1976) 217; b) N. Ya. Turova, M. I. Karpovskaya, A. V. Novoselova, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 1338; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 47 (1977) 1231; c) V. V. Gavrilenko, M. I. Vinnikova, A. I. Belokon, I. A. Savitskaya, L. I. Zakharki, *Metallorg. Khim.* 3 (1990) 45; *Organomet. Chem. (USSR) (Engl. Transl.)* 3 (1990) 26; d) H. C. Brown, N. M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1464; e) K. E. Wiegers, S. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1480; f) K. E. Wiegers, S. G. Smith, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1126; g) H. Haubenstein, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 926; h) H. C. Brown, R. F. McFarlin, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5372; i) H. Nöth, M. Schmidt, A.

- Treitl, *Chem. Ber.* 128 (1995) 999; j) G. Dozzi, S. Cucinella, M. Bruzzone, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 21.
- [25] a) S. Krishnamurthy, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3678; b) H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1972) 868; c) E. C. Ashby, J. P. Sevenair, F. R. Dobbs, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 197; d) J.-C. Richer, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 324; e) H. Haubenstock, E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2363.
- [26] a) S. Hermánek, O. Kriz, Z. Cerný, B. Cásenský, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1989) 987; b) S. Hermánek, O. Kriz, J. Fusek, Cásenský, Z. Cerný, *Z. Naturforsch. PartB* 42 (1987) 539; c) V. V. Gavrilenko, M. I. Vinnikova, V. A. Antonovich, L. I. Zakharkin, *Isv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 6 (1979) 1273; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* (1979) 1199; d) V. V. Gavrilenko, M. I. Vinnikova, V. A. Antonovich, L. I. Zakharkin, *Isv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 4 (1984) 865; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* (1984) 796; e) D. A. Horne, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6011; f) Z. Cerný, J. Fusek, J. Macháček, O. Kriz, B. Cásenský, *J. Organomet. Chem.* 516 (1996) 115; g) C. Huffman, R. L. Geerh, K. G. Caulton, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 14 (1984) 541; h) H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, I. Krossing, W. Ponikwar, T. Seifert, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2191.
- [27] a) L. I. Zakharkin, D. N. Maslin, V. V. Gavrilenko, *Zh. Obshch. Kim.* 36 (1966) 200; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* (1966) 209; b) V. V. Gavrilenko, M. I. Vinnikova, V. A. Antonovich, L. I. Zakharkin, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1769; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* (1987) 1579.
- [28] a) R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2315; b) R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6701.
- [29] a) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* 113 (2001) 40; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 40 (2001) 40; b) E. L. in *Asymmetric Synthesis Vol. 2*, Eds.: J. D. Morrison, Academic Press New York (1983) chapter 5; c) E. Juaristi, *Introduction to Stereochemistry and Conformational Analysis*, Wiley, New York (1991) chapter 11; d) A. Mengel, O. Reiser, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1191.
- [30] a) D. Seebach, A. K. Beck, R. Dahinden, M. Hoffmann, F. N. M. Kühnle, *Croatica Chem. Acta* 69 (1996) 459; b) D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem.* 113 (2001) 96; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 40 (2001) 96.
- [31] J. W. Akitt, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York (1987) chapter 9.

- [32] a) D. A. Horne, *J. Am. Chem. Soc.* 224 (1982) 1; b) Z. Cerný, J. Fusek, J. Macháček, O. Kriz, B. Cásenský, *J. Organomet. Chem.* 516 (1996) 115; c) A.-C. Malmvik, U. Obenius, U. Henriksson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1986) 1905.
- [33] A. Schlegel, Diplomarbeit, Universität München (1996).
- [34] a) H. Nöth, *Z. Naturforsch. PartB* 35 (1980) 119; b) S. Hermánek, O. Kriz, J. Plešek, T. Hanslik, *Chem. Ind.* (1975) 42; c) H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgart, *Z. Naturforsch. PartB* 36 (1981) 31.
- [35] a) A. Treitl, Dissertation, Universität München (1994); b) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, II*, Thieme, Stuttgart (1994).
- [36] A. B. Goel, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1993) 189.
- [37] a) A. P. Kurbakova, L. A. Leites, V. V. Gavrilenko, YU. N. Karaksin, L. I. Zakharkin, *Spectrochim. Acta A* 31 (1975) 281; b) A. E. Shirk, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5904; c) L. V. Titov, V. D. Krasnoperova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 15 (1970) 1507.
- [38] H. Siebert, *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin (1966).
- [39] H. Haubenstock, T. A. Mester, Jr. H. Zieger, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3443.
- [40] S. Hermánek, O. Kriz, Z. Cerný. B. Cásenský, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1998) 987.
- [41] a) T. Arai, H. Sasai, Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 441; b) E. Keller, N. Veldman, A. L. Spek, B. L. Feringa, *Tetrahedron Asymmetry* 20 (1997) 3403.
- [42] M. Veith, S. Faber, A. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* 129 (1996) 381.
- [43] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 987.
- [44] H. C. Aspinall, J. F. Bickley, J. L. M. Dwyer, N. Greeves, A. Steiner, *Angew. Chem.* 112 (2000) 2980; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 39 (2000) 2858.
- [45] M. Suter, Diplomarbeit, Universität München (1999) 18.
- [46] A. Ahmad, F. K. Cartiedge, M. C. Day, J. H. Medle, *Organometallics* 3 (1984) 389.
- [47] A. Haaland, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 992.
- [48] a) T. Mole, E. A. Jeffrey, *Organoaluminium Compounds*, Elsevier, Amsterdam (1972); b) J. R. Zietz, *Organoaluminium Compounds*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Ed. A1 (1985).

- [49] Matsushita, Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2882.
- [50] L. A. Paquette, C. M. Rayner, A. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4078.
- [51] T. Shimada, N. Asao, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* 624 (2001) 136.
- [52] B. M. Trost, R. Walchli, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3487.
- [53] N. Tsuboniwa, S. Matsubara, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2569.
- [54] B. M. Trost, J. W. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6835.
- [55] I. Krossing, Dissertation, Universität München (1997).
- [56] a) V. R. Magnusson, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2544; b) H. Lehmkuhl, O. Olbysch, H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.* (1973) 708; c) S. Staude, Dissertation, Universität München (1993).
- [57] a) C. Tacke, Dissertation, Universität München (1994); b) M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. R. Dias, K. Ruthland-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* 12 (1993) 1425; c) M. A. Petrie, P. P. Power, K. Ruthland-Senge, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 1135; d) P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruthland-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics* 13 (1994) 2557; e) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3262.
- [58] K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 927.
- [59] L. Rösch, *Angew. Chem.* 89 (1977) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 480.
- [60] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* 105 (1993) 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 121.
- [61] N. Duffaut, J. Dunogues, R. Calas, J. Gerval, P. Riviere, J. Satge, A. Cazes, *J. Organomet. Chem.* 149 (1978) 57.
- [62] L. Rösch, W. Erb, *Angew. Chem.* 90 (1978) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 604.
- [63] A. Purath, C. Dohmeier, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 2144.
- [64] T. Habereeder, K. Knabel, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5 (2001) 1127.
- [65] a) T. Weibel, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) 155; b) T. Weibel, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8591.
- [66] J. Tanaka, S. Kanemasa, O. Tsuge, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 51.

- [67] J. Hibino, S. Matsubara, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2151.
- [68] M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* 97 (1985) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 204.
- [69] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart (1993).
- [70] *Organometallic Reactions Vol.1*, Ed.: E. T. Becker, M. Tsutsui, Wiley Interscience, New York (1970).
- [71] N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1066.
- [72] G. Wittig, F. J. Meyer, G. Lange, *Liebigs Ann. Chem.* 571 (1951) 167.
- [73] P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, S. E. Ulrich, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5398;
- [74] a) P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, S. E. Ulrich, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5398; b) J. D. Kennedy, L. McFarlane, *J. Chem. Soc.* (1974) 983.
- [75] a) W. Kitching, H. A. Olszowy, G. M. Drew, *Organometallics* (1982) 1244; J. D. Kennedy, McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1974) 983; b) K. Kobayashi, N. Kawanisi, S. Kozima, T. Hitomi, H. Iwamura, T. Sugawara, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 315.
- [76] H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 756; *Angew. Chem. Int. Ed.* 22 (1983) 779.
- [77] H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgart, *Z. Naturforsch. PartB* 37 (1982) 29.
- [78] S. Roller, D. Simon, M. Drager, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) 27.
- [79] a) A. G. Davies, P. G. Harrison, J. D. Kennedy, R. J. Puddephatt, T. N. Mitchell, W. McFarlane, *J. A. Chem. Soc.* (1969) 1136; b) W. McFarlane, *J. A. Chem. Soc.* (1969) 1630; c) B. K. Hunter, L. W. Reeves, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 1399; d) T. N. Mitchell, G. Walter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (1977) 1842; e) C. Grugel, M. Lehnig, W. P. Neumann, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* (1980) 273; f) T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 1; g) M. J. Cuthbertson, P. R. Wells, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 349.
- [80] T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 141 (1977) 289.
- [81] W. McFarlane, J. C. Maire, M. Delmas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 1862.
- [82] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, K. Brian, C. Harry, R. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics* 12 (1993) 1960.
- [83] I. Krossing, H. Nöth, C. Tacke, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* 130 (1997) 1047.
- [84] S. Freitag, R. Herbst-Irmer, L. Lameyer, D. Stalke, *Organometallics* 15 (1996) 2839.

- [85] M. M. Andrianarison, A. G. Avent, M. c. Ellerby, I. B. Gorell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 249.
- [86] Elektronegativitäten nach Rochow, H. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York (1995).
- [87] H. Dias, M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, P. O. Power, *J. Org. Met. Chem.* 462 (1982) 1.
- [88] Atomradius als Atomabstand/2 im Element in Å, H. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York (1995).
- [89] Kovalenzradius für Einfachbindungen in Å nach Pauling, H. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York (1995).
- [90] I. Krossing, H. Nöth, C. Tacke, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* 130 (1997) 1047.
- [91] a) S. Hollenstein, T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7240; b) F. Allen, O. Kennard, D. Watson, L. Brammer, A. Orphen, R. Taylor in *International Tables of Crystallography Volume C*, Eds.: A. Wilson; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992) 658.
- [92] a) E. Eckhardt, H. Fuess, M. Hattori, R. Ikeda, H. Ohki, A. Weiss, *Z. Naturforsch. Part A* 50 (1995) 758; b) D. Dakternieks, Fong Sheen Kuan, A. Duthie, E. R. T. Tiekink, *Main Group Metal Chemistry* 24 (2001) 55; c) H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 396 (1973) 61; d) H. Piana, U. Kirchgassner, U. Schubert, *Chem. Ber.* 124 (1991) 743.
- [93] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 5623.
- [94] J. A. Jegier, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2034.
- [95] M. M. Andrianarison, M. C. Ellerby, I. B. Gorell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 211.
- [96] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides, Synthesis, Structures, Physical and Chemical Properties*, Ellis Horwood Publishers, New York (1980) 99 und 191.
- [97] T. Habereeder, K. Knabel, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1127.
- [98] F. Glockling, J. R. C. Light, J. Walker, K. M. Mackay, *J. Chem. Soc.* (1970) 432.
- [99] E. Carberry, B. D. Dombek, J. C. Cohen, *J. Organom. Chem.* 36 (1972) 61.
- [100] B. Fontal, T. G. Siro, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 9.
- [101] R. D. George, K. M. Mackay, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc.* (1970) 3250.
- [102] P. A. Bullinger, C. O. Quicksall, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 13.

- [103] H. Schumann, S. Ronecker, *Z. Naturforsch. Part B* 22 (1967) 452.
- [104] T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, VCH-Verlag, Weinheim (1996).
- [105] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart (1995);
- [106] S. Hollenstein, T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7240.
- [107] H. Levy, L. Brockway, *J. Am. Soc.* 59 (1937) 2085.
- [108] K. Töpel, K. Hensen, M. Trömel, *Acta. Cryst.* B37 (1981) 969.
- [109] I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 927.
- [110] *Multinuclear NMR*, Joan Mason, Plenum Press, New York 1987.
- [111] a) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* 3 (1984) 793; b) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 18 (1983) 1010; c) M. Wind, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* 15 (1996) 5772.
- [112] a) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* 39 (1996) 231. b) M. Weidenbruch in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Vol. 2*; Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig, Wiley, Chichester (2001) 391.
- [113] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Vol. 1*, Eds.: S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, Chichester (1989) 287.
- [114] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 851.
- [115] a) M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Polborn, *Z. Naturforsch. PartB* 55 (2000) 51; b) A. Haaland, K. Hedberg, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1972; c) P. P. Power, K. Ruhland-Senge, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 5013; d) W. S. Rees, D. M. Green, W. Hesse, *Polyhedron* 11 (1992) 1697; e) M. A. Putzer, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem* 624 (1998) 263; f) W. S. Rees, O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Polyhedron* 17 (1998) 1001; g) H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Dechert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 747.
- [116] A. Hammerl, G. Hoo, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, *Z. Naturforsch. PartB* 56 (2001) 857.
- [117] a) T. Matsuzawa, M. Itoh, M. Ara, M. Tamura, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* 22nd (1996) 317; b) M. Trembly, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 1154; c) M. A. Hiskey, N. Goldman, J. R.

- Stine, J. *Energ. Mat.* 16 (1998) 119.
- [118] W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 4635.
- [119] a) W. Fraenk, T. Habereeder, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 4283; b) R. Hausser-Wallis, H. Oberhammer, W. Einholz, P. I. Paetzold, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3286; c) J. Müller, P. I. Paetzold, *Inorg. Chem.* 1 (1990) 461; d) U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 382 (1971) 110.
- [120] a) B. J. Burger, J. E. Bercaw in *Experimental Organometallic Chemistry*, Eds.: A. L. Wayda, M. Y. Darensbourg, American Chemical Society, New York (1987) chapter 4; b) D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Mc Graw-Hill, New York (1969); c) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Eds.: W. A. Hermann, A. Salzer, Thieme, Stuttgart (1996) 9.
- [121] *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*, E. Merck, 23.
- [122] C. Tamborski, F. Ford, E. Soloski, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 237.
- [123] B. Wrackmeyer, ¹¹⁹Sn-NMR Parameters, Universität München.
- [124] a) SMART, Siemens Analytical, Version 4.1, 1991; b) SAINT, Siemens Analytical Div., Version 4.1, 1991; c) SHELXTL PLUS, Siemens Analytical Division, Version 4.1, 1994; d) G.W. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen.
- [125] G. M. Sheldrick, SADABS, Universität Göttingen, 1998.
- [126] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [127] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [128] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [129] a) C. W. Bauschlicher, H. Partidge, *Chem. Phys. Lett.* 231 (1994) 277; b) A. D. Becke,

-
- Phys. Rev. A 38 (1998) 3098; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [130] , A. Bergner, M. Doly, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, Mol. Phys. 80 (1993) 431.
- [131] M. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, J. Phys. Chem. 80 (1984) 3265.

G. Anhang mit Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Compound	thf ₆ Li ₃ [Albinap ₃] 7·6 thf	thf ₆ Na ₃ [Al(binap) ₃] 12·6 thf	thf ₄ Li ₂ [Al(binap) ₂] ₂ 6·4 thf
Code	sute8	sute19	sute2
Chem. formula	C ₈₄ H ₈₄ AlLi ₃ O ₁₂	C ₈₄ H ₈₄ AlNa ₃ O ₁₂	C ₉₆ H ₁₈ Al ₂ Li ₂ O ₁₂
Form. wght.	1333.39	1205.54	1431.04
Cryst. size [mm]	0.20×0.30×0.30	0.20×0.20 x0.40	0.05×0.10×0.20
Cryst. system	Hexagonal	Hexagonal	Triclinic
Space group	P6 ₃ 22	P6 ₃ 22	P1
a, [Å]	14.549(1)	14.770(3)	15.047(2)
b, [Å]	14.549(1)	14.770(3)	16.940(2)
c, [Å]	19.739(3)	19.174(5)	18.492(2)
α, [°]	90	90	92.290(2)
β, [°]	90	90	92.138(2)
γ, [°]	120	120	93.661(2)
V, [Å ³]	3618.4	3623(1)	4696.5(9)
Z	12	12	2
ρ(calcd.), [mg/m ³]	1.224	1.267	1.249
μ [mm ⁻¹]	0.091	0.110	0.099
F(000)	1412	1460	1856
Index range	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -17 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ h ≤ 18 -19 ≤ k ≤ 16 -24 ≤ l ≤ 22	-18 ≤ h ≤ 18 -22 ≤ k ≤ 15 -23 ≤ l ≤ 23
2 θ [°]	57.88	58.38	58.24
Temp, [K]	193(2)	223(2)	193(2)
Refl. collected	21150	14767	26975
Refl. unique	2681	2706	14161
Refl. observed (4σ)	1770	1317	8317
R (int.)	0.0691	0.1622	0.0492
No. variables	183	186	1198
Weighting scheme ¹ x/y	0.36486/ 0.49462	0.2000/ 0.0000	0.0818/ 6.1531
GOOF	1.128	1.091	1.010
Final R (4σ)	0.0638	0.1281	0.0807
Final wR2	0.1192	0.3148	0.1749
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.201	0.433	0.468

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Compound	thf ₂ Li[Al(^t BuO) ₂ binap] 4·2 thf	pmdtaLi[Al(^t BuO) ₂ binap] 4·pmdta	thf ₃ Li[Al(binap) ₂] 5·3 thf
Code	sute4	sute14	sute30
Chem. formula	C ₃₆ H ₄₆ AlLiO ₆	C ₃₇ H ₅₃ AlLiN ₃ O ₄	C ₅₂ H ₄₆ AlLiO ₇
Form. wght.	608.68	637.74	816.86
Cryst. size [mm]	0.20×0.20×0.30	0.10×0.10×0.20	0.20×0.20×0.20
Cryst. system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁	P2 ₁	P1
a, [Å]	9.7128(1)	9.990(1)	9.2653(2)
b, [Å]	16.198(2)	18.118(1)	13.2983(3)
c, [Å]	10.7709(2)	10.579(1)	21.1473(4)
α, [°]	90	90	86.739(1)
β, [°]	90.344(2)	102.015(2)	82.897(1)
γ, [°]	90	90	81.3922(8)
V, [Å ³]	1694.6(4)	1873.0(3)	2554.54(9)
Z	2	4	1
ρ(calcd.), [mg/m ³]	1.193	1.131	1.205
μ [mm ⁻¹]	0.103	0.094	0.095
F(000)	652	688	984
Index range	-7 ≤ h ≤ 12 -20 ≤ k ≤ 20 -13 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 12 -17 ≤ k ≤ 24 -13 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -22 ≤ l ≤ 22
2 θ [°]	57.70	58.10	45.44
Temp, [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Refl. collected	9765	11041	10870
Refl. unique	5775	6814	10686
Refl. observed (4σ)	3746	3711	6696
R (int.)	0.0483	0.0538	0.0178
No. variables	403	426	1152
Weighting scheme ¹ x/y	0.0865/ 1.0689	0.0575/ 0.0000	0.1392/ 0.0000
GOOF	1.015	0.960	0.975
Final R (4σ)	0.0734	0.0607	0.0732
Final wR2	0.1582	0.1121	0.1810
Larg. res. peak [e/ Å ³]	0.211	0.198	0.334

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Compound	thf ₄ Li ₂ [Al(H((R)-(+)-binap) ₂)] 3 · 4 thf	thf ₄ Li ₂ [AlH(S,R)-(±)-binap) ₂)] 3' · 4thf	thf ₄ Li ₂ [Al(O ₂ C ₆ H ₄) ₂ H] 19 · 3 thf
Code	sute16	sute3	sute37k
Chem. formula	C ₅₆ H ₅₇ AlLi ₂ O ₈	C ₅₆ H ₅₇ AlLi ₂ O ₈	C ₁₈ H ₄₁ AlLi ₂ O ₈
Form. wght.	898.88	898.88	426.38
Cryst. size [mm]	0.10×0.20×0.20	0.10×0.10×0.20	0.20×0.30×0.30
Cryst. system	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P $\bar{1}$	P2 ₁
a, [Å]	11.822(2)	12.394(1)	15.866(2)
b, [Å]	14.321(3)	13.117(1)	18.549(2)
c, [Å]	32.652(5)	17.474(2)	22.396(3)
α, [°]	90	73.437(2)	90
β, [°]	90	89.478(2)	101.825(3)
γ, [°]	90	61.844(2)	90
V, [Å ³]	5528(1)	2374.1(4)	6451(1)
Z	4	2	2
ρ(calcd.), [mg/m ³]	1.167	1.257	1.200
μ [mm ⁻¹]	0.091	0.099	0.109
F(000)	2064	952	2496
Index range	-14 ≤ h ≤ 14 -17 ≤ k ≤ 17 -44 ≤ l ≤ 26	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 15 -21 ≤ l ≤ 22	-19 ≤ h ≤ 20 -22 ≤ k ≤ 24 -29 ≤ l ≤ 29
2 θ [°]	58.10	57.84	55.36
Temp, [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Refl. collected	31171	13161	29600
Refl. unique	9872	6979	19968
Refl. observed (4σ)	4818	4987	7629
R (int.)	0.1109	0.0317	0.0496
No. variables	692	607	1593
Weighting scheme ¹ x/ y	0.086000/ 1.322500	0.1388/ 3.1354	0.24956 / 0.44460
GOOF	1.012	1.469	0.941
Final R (4σ)	0.0828	0.0856	0.1096
Final wR2	0.1642	0.2071	0.2829
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.402	1.156	0.467

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Compound	thf ₄ Li ₂ [Al(2,2'-dioxobiphenyl) ₂] ₂ 21 · 4 thf	Ph ₃ GeLi · thf · tmeda 32 · thf · tmeda	(Ph ₃ Ge) ₂ GePh ₂ 45
Code	sute34	sute22	sute21
Chem. formula	C ₄₀ H ₄₈ Al ₂ Li ₂ O ₁₂	C ₂₈ H ₃₉ GeLiN ₂ O	C ₄₈ H ₄₀ Ge ₃
Form. wght.	788.66	499.14	834.57
Cryst. size [mm]	0.20×0.30×0.40	0.20×0.20×0.30	0.10×0.20×0.20
Cryst. system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ /n	Pn	Pbca
a, [Å]	13.580(1)	8.7719(6)	9.970(2)
b, [Å]	19.370(2)	10.0658(7)	20.753(5)
c, [Å]	23.233(2)	15.493(1)	38.023(8)
α, [°]	90	90	90
β, [°]	98.658(2)	93.148(1)	90
γ, [°]	90	90	90
V, [Å ³]	6041.6(9)	1365.9(2)	7867(3)
Z	4	2	8
ρ(calcd.), [mg/m ³]	1.239	1.214	1.409
μ [mm ⁻¹]	0.110	1.142	2.310
F(000)	2376	528	3392
Index range	-14 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 20 -24 ≤ l ≤ 24	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -16 ≤ l ≤ 21	-9 ≤ h ≤ 10 -22 ≤ k ≤ 22 -40 ≤ l ≤ 40
2 θ [°]	44.42	58.36	44.42
Temp, [K]	193(2)	293(2)	193(2)
Refl. collected	23920	7779	29953
Refl. unique	7511	4919	4865
Refl. observed (4σ)	4422	4347	3757
R (int.)	0.0785	0.0281	0.0645
No. variables	748	302	460
Weighting scheme ¹ x/y	0.0698/ 6.6745	0.0510/ 0.2431	0.0526/ 23.6994
GOOF	1.019	1.034	1.053
Final R (4σ)	0.0718	0.0359	0.0483
Final wR2	0.1540	0.0855	0.1086
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.259	0.364	1.401

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Compound	Ph ₃ GeAlMe ₂ ·OEt ₂ 42 · OEt ₂	[(Ph ₃ Ge) ₃ AlH]Lithf ₃ 47 · 3 thf	tmp ₂ AlGeMe ₂ Si(^t Bu) ₃ 48
Code	sute23	sute32	sute36
Chem. formula	C ₂₄ H ₃₁ AlGeO	C ₆₆ H ₇₀ AlGe ₃ LiO ₃	C ₃₂ H ₆₉ AlGeN ₂ Si
Form. wght.	435.08	1162.97	609.57
Cryst. size [mm]	0.20×0.20×0.20	0.20×0.20×0.20	0.20×0.20×0.30
Cryst. system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a, [Å]	10.0856(9)	13.186(1)	13.910(1)
b, [Å]	11.337(1)	20.687(2)	8.7015(8)
c, [Å]	11.496(1)	26.149(2)	59.366(5)
α, [°]	98.670(1)	90	90
β, [°]	90.819(2)	100.568(2)	90.933(2)
γ, [°]	115.935(2)	90	90
V, [Å ³]	1163.9(2)	7011(1)	7184(1)
Z	2	4	4
ρ(calcd.), [mg/m ³]	1.241	1.244	1.127
μ [mm ⁻¹]	1.364	1.336	0.932
F(000)	456	2736	2672
Index range	-9 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14 -22 ≤ k ≤ 22 -28 ≤ l ≤ 24	-15 ≤ h ≤ 15 -11 ≤ k ≤ 11 -77 ≤ l ≤ 77
2 θ [°]	57.58	44.92	55.34
Temp, [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Refl. collected	6838	28352	37624
Refl. unique	3593	8517	11945
Refl. observed (4σ)	2935	6154	7038
R (int.)	0.0230	0.0647	0.0797
No. variables	248	767	706
Weighting scheme ¹ x/y	0.0388/ 0.7226	0.0547/ 16.8437	0.0754/ 0.0000
GOOF	1.070	1.121	1.004
Final R (4σ)	0.0352	0.0684	0.0550
Final wR2	0.0832	0.1430	0.1270
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.295	0.538	0.555

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Compound	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSn}(\text{Me})_2]_2$ 56	$[\text{Me}_2\text{AlCl}_2] \cdot \text{tmeda}_2\text{Li}$ 60 · tmeda ₂ Li	$[\text{tmp}(\text{Cl})\text{Al}-\mu\text{-O}^t\text{Bu}]_2$ 61
Code	sute33	sute41	sute42
Chem. formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{Si}_6\text{Sn}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{AlCl}_2\text{LiN}_4$	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{AlClN}_1\text{O}$
Form. wght.	760.68	367.30	287.81
Cryst. size [mm]	0.02 x0.20 x0.20	0.20 x0.20 x0.20	0.20 x0.20 x0.20
Cryst. system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P1	P2 ₁ /c	P1
a, [Å]	8.771(2)	10.0648(7)	8.561(2)
b, [Å]	8.836(2)	14.3400(9)	9.214(3)
c, [Å]	13.582(3)	16.341(1)	10.773(3)
α , [°]	92.563(4)	90	105.082(4)
β , [°]	103.996(4)	100.1230(1)	103.656(5)
γ , [°]	113.911(3)	90	93.239(5)
V, [Å ³]	921.6(4)	2321.8(3)	790.9(4)
Z	2	4	2
ρ (calcd.), [mg/m ³]	1.371	1.051	1.456
μ [mm ⁻¹]	1.562	0.319	0.321
F(000)	394	800	370
Index range	-1 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 12 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	-6 ≤ h ≤ 8 -9 ≤ k ≤ 9 -9 ≤ l ≤ 11
2 θ [°]	57.76	58.36	43.92
Temp, [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Refl. collected	5399	13201	1912
Refl. unique	2832	4561	1545
Refl. observed (4 σ)	2503	2637	1241
R (int.)	0.0263	0.0324	0.0209
No. variables	156	209	159
Weighting scheme ¹ x/y	0.0456/ 0.4349	0.069000/ 0.000000	0.151100/ 5.138500
GOOF	1.041	0.986	1.189
Final R (4 σ)	0.0300	0.0454	0.0881
Final wR2	0.0734	0.1172	0.2891
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.573	0.334	0.568

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Arbeitskreis	Prof. Dr. N. Wiberg ^[71]	Prof. Dr. M. Westershausen ^[14]	Prof. Dr. T. Klapötke ^[116]
Compound	R(Cl)Si=Si(Cl)R (R = (t-Bu ₃ Si) ₂ MeSi)	Methylzink-(<i>tert.</i> -butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid	Bistriaminoguanidinium-5,5'-Azotetrazolat
Code	nied12	boll1	hamm9
Chem. formula	C ₂₅ H ₅₇ Cl Si ₄	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ SiZn	C ₄ H ₁₈ N ₂₂
Form. wght.	505.52	301.80	374.40
Cryst. size [mm]	0.10×0.10×0.10	0.20×0.30×0.40	0.40×0.40×0.40
Cryst. system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	PI	PI	P2 ₁ /n
a, [Å]	9.020(1)	8.583(2)	3.9155(4)
b, [Å]	12.150(1)	9.861(2)	15.014(2)
c, [Å]	14.767(1)	10.607(2)	12.995(1)
α, [°]	80.580(2)	72.413(3)	90
β, [°]	89.118(2)	83.311(4)	95.031(2)
γ, [°]	71.221(2)	68.207(3)	90
V, [Å ³]	1510.4(3)	794.6(2)	761.0(1)
Z	2	2	4
ρ(calcd.), [mg/m ³]	1.112	1.261	1.634
μ [mm ⁻¹]	0.297	1.604	0.128
F(000)	560	320	392
Index range	-9 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 12 -15 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13	-5 ≤ h ≤ 3 -18 ≤ k ≤ 18 -16 ≤ l ≤ 16
2 θ [°]	43.44	58.44	57.80
Temp, [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Refl. collected	5854	4601	4305
Refl. unique	2997	2439	1330
Refl. observed (4σ)	2116	2165	1163
R (int.)	0.0496	0.0224	0.0270
No. variables	290	160	156
Weighting scheme ¹ x/y	0.0920/ 3.1978	0.0702/ 8.8829	0.0844/ 0.2707
GOOF	1.031	1.220	1.044
Final R (4σ)	0.0681	0.0702	0.0447
Final wR2	0.1648	0.2355	0.1199
Larg. res. peak [e/Å ³]	1.377	1.303	0.325

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Arbeitskreis	Prof. Dr. T. Klapötke ^[118]
Compound	[C ₆ F ₅ BN ₃] ₃
Code	wolfi5
Chem. formula	C ₁₈ B ₃ F ₁₅ N ₁₈
Form. wght.	785.79
Cryst. size [mm]	0.20×0.30×0.40
Cryst. system	Monoclinic
Space group	C2/c
a, [Å]	14.918(1)
b, [Å]	13.014(1)
c, [Å]	28.840(2)
α, [°]	90
β, [°]	97.463(1)
γ, [°]	90
V, [Å ³]	5552.0(8)
Z	8
ρ(calcd.), [mg/m ³]	1.880
μ [mm ⁻¹]	0.195
F(000)	3072
Index range	-1 ≤ h ≤ 19 -16 ≤ k ≤ 16 -36 ≤ l ≤ 34
2 θ [°]	58.00
Temp, [K]	193(2)
Refl. collected	15689
Refl. unique	5471
Refl. observed (4σ)	4072
R (int.)	0.0263
No. variables	487
Weighting scheme ¹	0.0536/ x/y
GOOF	1.032
Final R (4σ)	0.0395
Final wR2	0.0958
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.248

¹ $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

H. Publikationsliste

A study of Noyori's reagent, H. Nöth, A. Schlegel, M. Suter, J. Organom.Chem. 621 (2001) 231.

On the way to a disilyne $\text{RSi} \equiv \text{SiR}$, II. Synthesis, structure and dehalogenation of the disilene $\text{RClSi}=\text{SiClR}$ ($\text{R} = (\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$), N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 1066.

Octagallane $(\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_6\text{Ga}_8$ and its reduction to $(\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si})_6\text{Ga}_8^{2-}$ – on the existence of isomeric gallium clusters, N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 929.

Synthesis of alkaline earth metal bis(2-phosphaethynolates), M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, J. Organom.Chem. (2002) 643.

Zinc- and tin-mediated C–C coupling reactions of metalated (2-pyridylmethyl(trialkylsilyl)amines – mechanistic NMR spectroscopic, and structural studies, M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 389.

Experimental and Theoretical Characterization of Cationic, Neutral, and Anionic Binary Arsenic and Antimony Azide Species, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, Inorg. Chem. 41 (2002) 170.

Synthesis and structural studies on fluorophenylboron azides, W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Suter, J. Fluorine Chem. 112 (2001) 73.

New hydrazinium salts of 5,5'-azotetrazolate, A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Noeth, H. Piotrowski, M. Suter, Z. Naturforsch. PartB 56 (2001) 857.

S_2N_3^+ : *an aromatic SN cation with an N_3 unit*, S. Herler, P. Mayer, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, M. Vogt, Angew. Chem. 113 (2001) 3270; Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 3173.

Synthesis and characterization of the Lewis acid-base complexes $SbCl_5 \cdot LB$ ($LB = ICH, BrCn, ClCN, \frac{1}{2}(CN)_2, NH_2CN, pyridine$) – a combined theoretical and experimental investigation. The crystal structures of $SbCl_5 \cdot NCCl$ and $SbCl_5 \cdot NCCN \cdot SbCl_5$, T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, M. Warchhold, Z. Anorg. Chem. 627 (2001) 1582.

Characterization of the tetrahalophosphonium cations $PBr_n I_{4-n}^+$ ($0 \leq n \leq 4$) by ^{31}P MAS NMR, IR and Raman spectroscopy and the crystal structures of $PI_4^+ AlCl_4^-$, $PI_4^+ AlBr_4^-$ and $PI_4^+ GaI_4^-$, C. Aubauer, M. Kaupp, T. M. Klapötke, H. Nöth, H. Piotrowski, W. Schnick, J. Senker, M. Suter, Dalton Trans. 12 (2001) 1880.

Formation of alkaline earth metal-arsenic cages via the metalation of triisopropylsilylarsine with calcium, strontium and barium bis[bis(trimethylsilyl)amide] in tetrahydrofuran, M. Westerhausen, C. Birg, H. Piotrowski, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, Z. Anorg. Chem. 627 (2001), 882.

The metalation of (tert.-butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amine with dimethylzinc and subsequent zinc-mediated carbon-carbon coupling reaction, M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, Eur. J. Inorg. Chem. 3 (2001) 851.

1,3-Diphenyl-2,2,2,4,4,4-hexazido-1,3-diaza-2,4,2,4-diphosphetidine: synthesis and structural characterisation of the first nitrogen-penta-coordinated phosphorus with three azide-groups, C. Aubauer, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, J. Weigand, Chem. Comm. 24 (2000), 2491.

Oligomeric pentafluorophenylboron azides, W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, Dalton 24 (2000), 4635.

Contribution to the chemistry of boron, 245. Deprotonation of B, B'-Di-tert.-butyl-B, B'-difluorenyldiborane(4) and the structure of the Di-tert.-butyl-difluorenylidenediborate(2-) anion, R. Littger, H. Nöth, M. Suter, Eur. J. Inorg. Chem. 7 (2000) 1571.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Max Suter
Geburtstag geboren am 7.1.1974
Geburtsort in Ludwigshafen am Rhein

Schulausbildung

1980 – 1984 Grundschule Carl-Bosch-Schule, Limburgerhof
1984 – 1993 Geschwister Scholl-Gymnasium, Ludwigshafen am Rhein
1990/91/92 Ausbildung/Englandaufenthalt (7 Wochen)
Juni 1993 Abitur (Durchschnittsnote 1,6)

Grundwehrdienst

Juli 1993 – Juni 1994 2. Santitätslehrbataillon 851 in München
März 1994 Teilnahme an der NATO-Übung "Arctic Express" in Nordnorwegen

Studium

Nov.1994 – Mai 1997 Grundstudium im Fach Chemie an der der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1997 Diplom-Vorprüfung (Durchschnittsnote 1,5)
Mai – Feb. 1999 Hauptstudium im Fach Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Nebenfach: Polymerchemie
Feb. 1999 Diplomhauptprüfung (Durchschnittsnote 1,6)
Apri. 1999 – Okt. 1999 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth mit dem Thema: „Zur Chemie von Tetraorganylammonium-tetrakishydridoaluminaten und -(organyloxo)hydridoaluminaten“
seit Nov. 1999 Anfertigen einer Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth

Berufstätigkeit

April 1999 – Okt. 1999 Studentische Hilfskraft am Department für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
seit Nov. 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München