

Abb. 1. Bindungsverhältnisse im Cyclopentadienid- und 1-Methylgermacyclopentadienid-Ion [Grenzformel (5)].

höchsten π -Orbital $5\pi_s$ eine bedeutende Rolle in der Wellenfunktion übernimmt. Die Modellrechnungen fordern, daß die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit von der Ringmitte^[7] in Richtung auf die C^3-C^4 -Bindung verschoben und die GeCH_3 -Gruppe um etwa 10° nach oben abgewinkelt ist^[7]. In der Terminologie der Resonanztheorie ließe sich der butadienoide Charakter des Liganden $\text{C}_4\text{H}_4\text{GeCH}_3$ ³ und die positive Ladung am Germanium durch Beteiligung der Grenzformel (5) am Grundzustand ausdrücken.

Eingegangen am 7. Dezember 1979 [Z 481]

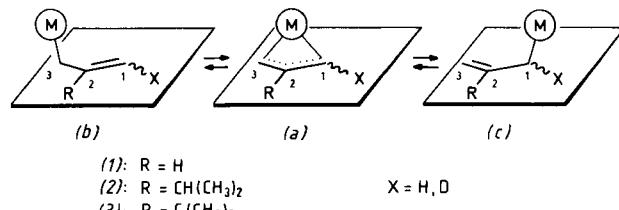
- [1] T. H. Whitesides, J. Shelly, *J. Organomet. Chem.* 92, 215 (1975).
- [2] P. Jutzi, A. Karl, *J. Organomet. Chem.* 128, 57 (1977).
- [3] MO-Berechnungen vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963).
- [4] M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 14, 1058 (1975); T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7546 (1977); P. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 33, 251 (1978).
- [5] Vgl. z. B. T. A. Albright, R. Hoffmann, P. Hofmann, *Chem. Ber.* 111, 1591 (1978).
- [6] R. Hoffmann, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 598 (1976).
- [7] Unter Ringmitte ist hier die Mitte des Abstandes zwischen Ge und C^3-C^4 -Bindung zu verstehen. Details der optimierten Molekülgeometrie von (4c): P. Jutzi, A. Karl, P. Hofmann, noch unveröffentlicht.

Magnesium-, Lithium- und Kalium-Verbindungen vom Allyl-Typ: σ - oder π -Strukturen?**

Von Manfred Schlosser und Manfred Stähle^(*)
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Organische Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen wurden bisher nur selten kristallin erhalten und auch dann meist erst nach Komplexierung mit einem unnatürlichen Liganden wie Tetramethylethyldiamin^[1]. Mangels Röntgen-Strukturdaten blieb unter anderem die Frage offen, welche Bindungsbeziehung etwa im Allyllithium zwischen dem Me-

tall und dem Kohlenstoff-Skelett besteht. Quantenchemische Rechnungen^[2a], selbst wenn damit eine Genauigkeit von 1–3 kcal/mol zu erreichen wäre, müssen solange als wirklichkeitsfremd gelten, als sie „nackte“ statt peripher solvatisierte Metalle annehmen^[2b]. Die NMR-Spektroskopie vermochte ebenfalls noch keine eindeutige Auskunft zu geben. Wenn sich die beiden Endstellungen des Allyllithiums als magnetisch äquivalent erweisen^[3], ist dies ebenso gut vereinbar mit einem spiegelsymmetrischen Grundzustand (π -Struktur (1a), $X = \text{H}$, η^3 -Allyl-Ligand) wie mit einem raschen und reversiblen Übergang zwischen zwei identischen und asymmetrischen Metallomeren (σ -Strukturen (1b) und (1c), $X = \text{H}, \eta^1$ -Allyl-Ligand). Immerhin gelingt es, die Unsicherheit einzuschränken: Wenn beispielsweise die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des 2-Isopropylallylkaliums ((2), $X = \text{H}$)^[4] selbst bei -155°C noch keine Diastereotopie der Methylgruppen erkennen lassen, so kann die Aktivierungsschwelle für das Hin- und Herpendeln des Metalls, sofern eine solche Bewegung überhaupt stattfindet, allenfalls 4 kcal/mol betragen.



- (1): $R = \text{H}$
(2): $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
(3): $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$
- $X = \text{H}, \text{D}$

Eine Klärung erhofften wir von der Isotopen-Störtechnik, die Saunders et al.^[5] zur Unterscheidung zwischen „klassischen“ und „nicht-klassischen“ Carbokationen entwickelt haben. Wegen der geringeren Nullpunktsenergie von CD im Vergleich zu CH-Bindungen^[6] sollte das schwere Wasserstoff-Isotop deutlicher als das leichte den Platz an einem olefinischen Kohlenstoff-Atom beanspruchen, wenn es zwischen diesem und einem gesättigten wählen darf. Bei Einführung von Deuterium in eine der allylischen Endstellungen sollte deshalb der Anteil des Metallomers (b) auf Kosten von (c) wachsen, wenn diese als Gleichgewichtsgemisch vorliegen (dynamischer Isotopeneffekt). Unabhängig von der Austauschgeschwindigkeit müßten dann für die beiden endständigen Kohlenstoff-Kerne getrennte Signale, und zwar rechts und links von der ursprünglichen Mittellage, auftauchen. Bei symmetrischer Struktur (a) hingegen dürfte sich das Deuterium lediglich durch eine geringfügige, isotopen-eigene Hochfeldverschiebung (statischer Isotopeneffekt) bemerkbar machen.

Wir haben die ^{13}C -NMR-Spektren einiger deuteriumfreier und monodeuterierter Allyl-Metall-Verbindungen gemessen ((1)–(3), $X = \text{H}$ bzw. D, siehe Tabelle 1 sowie Abb. 1 und 2), die durch Metallierung von Propen, $[3-^2\text{H}]$ Propen^[7a], 2,3-Dimethyl-1-butene, 2-(^2H Methyl)-3-methyl-1-butene^[7a], 2,3,3-Trimethyl-1-butene und 2-(^2H Methyl)-3,3-dimethyl-1-butene^[7a] mit Trimethylsilylmethylkalium^[7b] sowie, gegebenenfalls, durch anschließende Behandlung mit Lithiumbromid oder Magnesiumdibromid hergestellt wurden. Allyl-magnesiumbromid (1)-MgBr liegt demnach in Tetrahydrofuran und Diethylether als *monohapto*-Struktur („ σ -Verbindung“) vor. Das Signal des deuterierten und deshalb zum 1:1:1-Triplett aufgespaltenen Kohlenstoffatoms (C^1) und das seines übernächsten Nachbarn (C^3) erscheinen deutlich voneinander getrennt. Aus dem Abstand von ca. 1.9 ppm [$\delta(\text{C}^1) - \delta(\text{C}^3) + 0.4$ ppm für den statischen Isotopeneffekt] ergibt sich eine Gleichgewichtsverteilung (1b)-MgBr:(1c)-MgBr (bei 24°C) zwischen 51:49 und 52:48^[8]. Bei den Lithiumverbindungen (1)-Li und (3)-Li bewirkte die Deuterierung hingegen nur eine geringfügige (0.1 ppm) Signalverschiebung nach tiefem Feld. Daraus schließen wir, das Allyl-

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Chem. techn. M. Stähle
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekte 2.467.0.75, 2.693.0.76 und 2.128.0.78).

lithium besitze eine ungleichseitige π -Struktur mit ähnlich, aber nicht identisch langen C¹Li- und C³Li-Bindungen. Asymmetrisch verzerrte π -Komplexe von Übergangsmetallen sind bereits bekannt^[9]. Im Gegensatz dazu scheinen Allyl-kalium (1)-K, 2-Isopropylallyl-kalium (2)-K und 2-*tert*-Butylallyl-kalium (3)-K in Tetrahydrofuran oder auch Diethylether^[10] aufgrund einer weitgehend regelmäßigen *trihapto*-Wechselwirkung zwischen Metall und Allyl-Teil nahezu oder vollkommen symmetrische „ π -Komplexe“ zu bilden.

Tabelle 1. Deuteriumfreies oder monodeuteriertes Allyl-, 2-Isopropylallyl- und 2-*tert*-Butylallyl-magnesium-, -lithium und -kalium ((1), (2) bzw. (3)) in Tetrahydrofuran-Lösung bei 25 °C: chemische Verschiebungen [δ] (rel. TMS) der ¹³C-Atome im Allyl-Teil.

M	X	$\delta(C^3)$	(1)			(2)			(3)		
			$\delta(C^2)$	$\delta(C^1)$	$\delta(C^3)$	$\delta(C^2)$	$\delta(C^1)$	$\delta(C^3)$	$\delta(C^2)$	$\delta(C^1)$	
MgBr	H	57.5	149.5	57.5 [b]	—	—	—	—	—	—	
	D [d]	56.6	149.5	58.0 [b, c]	—	—	—	—	—	—	
Li	H	51.1	147.0	51.1	—	—	48.3	169.5	48.3	—	
	D [d]	51.1	147.0	51.2	—	—	48.2	169.5	48.2	—	
K	H	52.9	144.1	52.9	50.2	164.3	50.2	50.5	166.4	50.5	—
	D [d]	52.9	144.1	52.7	50.2	164.3	50.0 [e]	50.3	166.4	50.1 [e]	—

[a] Die absoluten chemischen Verschiebungen können, da temperatur- und vor allem konzentrationsabhängig, von Probe zu Probe bis zu 0.5 ppm voneinander abweichen. Der Verschiebungabstand zwischen zwei benachbarten Signalen ist mit einer Zuverlässigkeit von wenigstens 0.05 ppm reproduzierbar. [b] Wegen eines möglichen Lösungsmittelleinflusses auf das Schlenk-Gleichgewicht (vgl. Stucky et al., J. Am. Chem. Soc. 92, 1150 (1970)) wurden die Spektren auch von Diethylether-Lösungen der Organomagnesium-Verbindungen gemessen; die chemischen Verschiebungen erwiesen sich als nahezu die gleichen ($\delta(C^3)=58.7$ und 57.7, $\delta(C^2)=148.2$ und 148.3, $\delta(C^1)=58.7$ und 59.1 für die deuteriumfrei bzw. monodeuterierte Verbindung). [c] Bei -35°C (in Diethylether) sind die einzelnen Signale weiter auseinandergerückt [$\delta(C^3)=57.5$, $\delta(C^2)=147.9$, $\delta(C^1)=59.2$] und überlappen nur noch wenig. [d] Verursacht Aufspaltung des $\delta(C^1)$ -Signals zum 1:1:1-Triplett ($J=21-23$ Hz). [e] Eine genaue Bestimmung erweist sich hier als unmöglich, da das Triplett des deuterierten Kohlenstoffatoms nicht sauber aufgespalten ist.

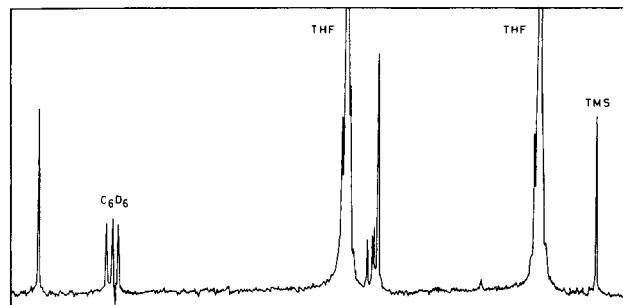


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum von endständig monodeuteriertem Allylmagnesiumbromid in THF bei 24 °C. Die Unterschiede zu den Spektren von Allyl-lithium und -kalium sind nicht sehr groß, sie werden erst durch Spektrenspreizung (Abb. 2) auffällig.

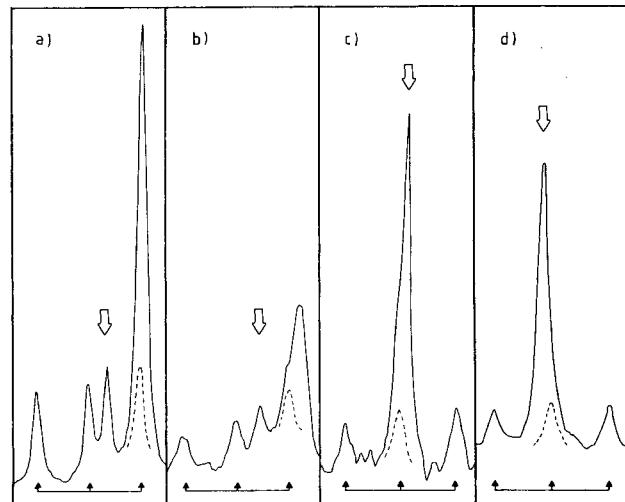


Abb. 2. ¹³C-NMR-Spektren von a) [1-²H]-Allylmagnesiumbromid, mit wenig deuteriumfreiem Allylmagnesiumbromid verunreinigt (breite Pfeile!) bei $+24^\circ\text{C}$; b) bei -35°C ; c) und d) [1-²H]-Allyllithium bzw. -kalium in THF bei $+24^\circ\text{C}$. Ein Dreizack-Rechen markiert in allen Fällen die Lage des 1:1:1-Triplets, das dem deuterierten Kohlenstoffatom zuzuordnen ist, und verdeckte Signal-Teile sind mit gestrichelten Linien angedeutet.

Das Signal des deuterierten Kohlenstoffatoms ist im Vergleich zu der anderen Endstellung um 0.2 ppm nach hohem Feld verschoben.

Sodann prüften wir, ob die Schlussfolgerungen für die Allyl-Reihe auch für die homologen Crotyl- und Prenyl-Metall-Verbindungen gelten. Die chemischen Verschiebungen bestätigen dies (Tabelle 2). Die Spektren der Magnesiumverbindungen ähneln denen der zugehörigen Kohlenwasserstoffe (4) und (5), M = MgBr bzw. H. Damit sind, wie bereits

von Roberts et al.^[11] anhand der ¹H-NMR-Spektren vermutet, allen Grignard-Verbindungen vom Allyl-Typ σ -Strukturen mit Sitz des Metalls am primären Kohlenstoffatom zuzuordnen. Immerhin spricht die relative Hochfeldverschiebung des $\delta(C^3)$ -Signals für eine Anhäufung von Elektronendichte am substituierten Ende des Allyl-Teils. Außerdem ist eine polarisierende Wechselwirkung zwischen Metall und Doppelbindung (im Sinne einer Partialvalenz) in Betracht zu ziehen. Damit wäre die Tieffeldverschiebung des $\delta(C^2)$ -Signals gut vereinbar. Umgekehrt dürften, den NMR-Daten zufolge, auch Crotyl- und Phenyl-kalium [(4)-K bzw. (5)-K] zu den weitgehend symmetrischen π -Strukturen zählen. Der große Atomradius des Metalls begünstigt den η^3 -Bindungszustand in doppelter Hinsicht: Kalium vermag den Allyl-Liganden leicht vom einen bis zum anderen Ende zu überspannen, auch wäre der Energiegewinn bei Anlagerung eines weiteren Solvensmoleküls (vgl. ^[2b]) geringer als im Falle von Lithium oder gar Magnesium^[12]. Die Lithiumverbindungen (4)-Li und (5)-Li betrachten wir wiederum als ungleichseitig verzerrte π -Komplexe, wobei mit zunehmendem Substitutionsgrad die Bindung zum sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom länger und schwächer zu werden scheint. Während das Allyllithium selbst vermutlich nur eine geringe Asymmetrie aufweist, dürfte das Prenyllithium schon eine Mittelstellung zwischen dem η^1 - und η^3 -Bindungstyp einnehmen.

Genauere Strukturkenntnisse sollten es ermöglichen, die Regioselektivität von Allylmetall-Reaktionen besser zu ver-

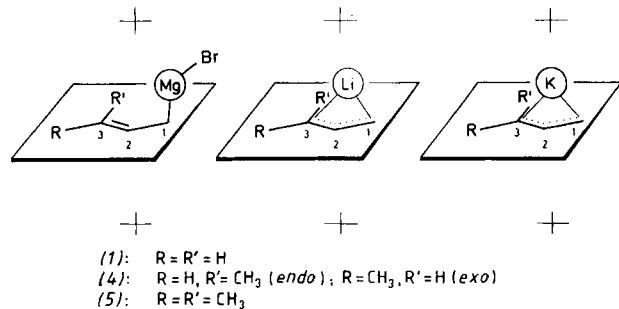


Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten von Allyl-, Crotyl- und Prenyl-magnesiumbromid, -lithium und -kalium ((1), (4) und (5)) in Tetrahydrofuran-Lösung bei 25 oder -40°C [a]: chemische Verschiebungen (rel. TMS) [b-d].

M	(1)					(4)					(5)		
	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}^3)$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}^3)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^1)$	
H [e]	115	135	19	11	124	124	11	17	132	119	17		
MgBr	57 [f]	150	57 [f]	15	102	125	16	26					
Li [h]	51 [f]	147	51 [f]	14	76	141	17	[g]	107	135	16		
				19	79	143	30	18	87	140	28 [i]		
K	53	144	53	15	63	145	32	28					
				18	64	139	45	17	69 [i]	136	39		
						142	43	27					

[a] Die Proben von exo-2-Butenyl-kalium sowie von Prenyl-lithium und -kalium durften, da andernfalls unbeständig, die Temperatur von -40°C nie übersteigen. [b] Crotyl=2-Butenyl; Prenyl=3-Methyl-2-butensy. [c] Sind für ein Crotyl-Derivat (4) zwei Zahlenreihen aufgeführt, so gilt die obere Zeile für das endo(cis)-Isomer, die untere für das exo(trans)-Isomer; der obere Zahlenwert in der $\delta(\text{CH}_3)$ -Spalte von Prenyl-Derivaten (5) betrifft die endo(cis)-, der untere die exo(trans)-ständige Methyl-Gruppe. [d] Aussagekräftig sind die $\delta(\text{C}^1)$ - und $\delta(\text{C}^3)$ -Werte; die übrigen Signale (Kursivdruck) sind nur der Vollständigkeit halber erwähnt. [e] Zum Vergleich die chemischen Verschiebungen der Kohlenwasserstoffe Propen, 2-Buten und 3-Methyl-2-butens. [f] Mischsignale, die durch raschen und reversiblen Übergang zwischen zwei spiegelbildlichen Strukturen zustandekommen; bei „eingefrorener“ Struktur würden wir für die $\delta(\text{C}^1)$ - und $\delta(\text{C}^3)$ -Werte des Allyl-magnesiumbromids ungefähr 92 und 22, des Allyl-lithiums ungefähr 57 und 45 erwarten. [g] Bei 25°C nicht zu erkennen, da vermutlich wegen Koaleszenz zu breit; beim Abkühlen (bis -30°C) tauchen zwei getrennte Signale um 18 und 26 ppm (letzteres vom THF verdeckt) auf, beim Erwärmen erscheint ein Mischsignal um 22 ppm. [h] Crotyllithium-Daten: J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman, M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 29 (1974). [i] Von Signalen des üblichen Lösungsmittels THF ($\delta=68$ und 26) überlagert, sichtbar in Dimethylether ($\delta=59$).

stehen und gezielter zu beeinflussen. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß in keinem Fall sehr große Energieunterschiede zwischen σ - und π -Allyl-Verbindungen von (Erd-) Alkalimetallen zu erwarten sind. Folglich sind **Strukturänderungen unmittelbar vor der Reaktion** nicht von vornherein auszuschließen.

Eingegangen am 14. März 1980 [Z 489]

- [1] G. Stucky, Adv. Chem. Ser. 130, 56 (1974); M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer-Verlag, Berlin 1973; G. D. Stucky, W. Rhine, J. Am. Chem. Soc. 97, 737 (1975)
- [2] a) H. L. Clarke, J. Organomet. Chem. 80, 155 (1974); A. Bongini, G. Cainelli, P. Palmieri, A. Umani-Ronchi, ibid. 110, 1 (1976); T. Clark, E. J. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, ibid. 150, 1 (1978). – b) Im allgemeinen braucht eine σ -Allyl-Metall-Verbindung ein Solvensmolekül (oder einen Liganden) mehr als eine π -Allyl-Metall-Verbindung, um ihre Koordinationshülle zu vervollständigen. In manchen Fällen sollte sich daher allein durch Zugabe eines polareren Lösungsmittels eine η^3 - in eine η^1 -Spezies umwandeln lassen.
- [3] P. West, J. I. Purmont, S. V. McKinley, J. Am. Chem. Soc. 90, 797 (1968); L. D. McKeever in M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Bd. 1, S. 263. Wiley-Interscience, New York 1972.
- [4] M. Stähle, J. F. M. Oth, M. Schlosser, unveröffentlicht (1976); vgl. auch M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, J. Am. Chem. Soc. 100, 3258 (1978).
- [5] M. Saunders, L. Telkowski, M. R. Kates, J. Am. Chem. Soc. 99, 8070 (1977); M. Saunders, M. R. Kates, ibid. 99, 8071 (1977); M. Saunders, M. R. Kates, K. B. Wiberg, W. Pratt, ibid. 99, 8072 (1977); vgl. auch M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, Acc. Chem. Res. 6, 53 (1973).
- [6] L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald Press, New York 1960; M. J. S. Dewar: Hyperconjugation. Ronald Press, New York 1962.
- [7] a) Hergestellt durch Metallieren des Kohlenwasserstoffs mit Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*tert*-butoxid und „Ablöschen“ mit schwerem Wasser. – b) J. Hartmann, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59, 453 (1976).
- [8] Für den Unterschied zwischen den individuellen Signalen $\delta(\text{C}^1)$ und $\delta(\text{C}^3)$, die bei „eingefrorener“ Metallomerie zu beobachten wären, veranschlagen wir 70 ppm (siehe Tabelle 2, Fußnote [f]).
- [9] T. J. Greenough, P. Legzdins, D. T. Martin, J. Trotter, Inorg. Chem. 18, 3268 (1979); J. W. Faller, D. F. Chodosh, D. Katahira, J. Organomet. Chem. 187, 227 (1980).
- [10] Die Spektren von 2-*tert*-Butylallyl-lithium und -kalium, wenn in Diethylether (DEE) oder Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen, stimmen nahezu vollkommen überein. Der analoge Vergleich läßt sich mit Allylkalium nicht durchführen, weil es in reinem DEE zu wenig löslich ist. In einem DEE/THF-Gemisch (1:1) findet man an den gleichen Stellen ($\delta=144$ und 53), wo in reinem THF Einzellinien auftreten, eng beieinanderstehende Linienpaare. Diese Signalverdopplung könnte von Aggregat-Bildung (nebeneinander Dimere und Monomere oder boot- und sesselförmige Dimere?) verursacht sein.
- [11] J. E. Nordlander, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 81, 1769 (1959); J. E. Nordlander, W. G. Young, J. D. Roberts, ibid. 83, 494 (1961); G. W. Whitesides, J. E. Nordlander, J. D. Roberts, ibid. 84, 2010 (1962).
- [12] Hydratisierungsentrgenien von Metall-Ionen in der Gasphase vgl. z. B.: S. K. Seares, P. Kebarle, Can. J. Chem. 47, 2619 (1969).

Der erste „kleine Ring“ bei Fluorometallaten: $\text{Ba}_6\text{F}_4[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4] = \text{„Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}“$

Von Rainer Domesle und Rudolf Hoppe^[*]

Im Gegensatz zu vielen „kationen-reichen“ Oxometallaten hat keines von Hunderten bekannter Fluorometallate ein *mehrkeriges* (Gegenbeispiel: $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]^{[1a]}$) oder *ringförmiges* (wie z. B. $\text{K}_4[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{[1b]}$) Anion.

Besonders groß ist die Zahl der Hexafluorometallate wie $\text{Na}[\text{Rh}^{\text{V}}\text{F}_6]^{[2a]}$, $\text{K}_2[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{[2b]}$ oder $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_6]^{[2c]}$. Ein natürlich vorkommendes Beispiel derartiger Fluoride des Aluminiums ist $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, Kryolith. Statt der oktaedrischen Baugruppe $[\text{AlF}_6]$ liegt bei fluorärmeren Verbindungen wie $\text{Ti}_2[\text{AlF}_5] = \text{Ti}_2[\text{AlF}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$ eine Verknüpfung von Oktaedern zur *unendlichen Kette*^[3a], bei $\text{K}[\text{AlF}_4] = \text{K}[\text{AlF}_{2/1}\text{F}_{4/2}]$ zum *zweidimensionalen Blatt*^[3b], bei anderen wie $\text{Cs}[\text{AgF}_3] = \text{Cs}[\text{AgF}_{6/2}]$ zum *dreidimensionalen Gerüst*^[3c] vor; $\text{Cs}[\text{AlF}_4] = \text{Cs}_3[(\text{F}_2\text{AlF}_{2/2}\text{F}_{2/2})_3]$ ist mit „eindimensionaler Dreierstrang-Kette“ (aus drei untereinander *cis*-verknüpften Oktaedern)^[3d] ein bemerkenswerter Sonderfall.

Welche Struktur hat $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$? Liegt gemäß $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$ ein simples Analogon des Kryoliths vor? Führt die „kontrapolarisierende“ Wirkung von Ba^{2+} zu strukturellen Besonderheiten, wie z. B. bei $\text{Ba}_2\text{ZnF}_6 = \text{Ba}_2\text{F}_2[\text{ZnF}_{2/1}\text{F}_{4/2}]^{[4a]}$?

Wir haben die Tieftemperaturform $\alpha\text{-Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ erstmals aus dem Flux (650 °C) als glänzende, farblose, durchsichtige, flächenreiche Einkristalle erhalten. Entgegen älteren Angaben^[5] nach Pulverdaten kristallisiert $\alpha\text{-Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ orthorhombisch in $\text{Pnnm}\text{-D}_{2h}^{12}$ mit $a=10.18_9$, $b=9.86_9$, $c=9.50_2$ Å, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=4.82$ und $\rho_{\text{exp}}=4.79$ g·cm⁻³.

Wie die Strukturaufklärung [Vierkreisdiffraktometer PW 1100, Mo K_{α} , 1958 $I_0(hkl)$; $R=7.2_9$, $R_w=5.67\%$] ergab, sind – vgl. die Motive der gegenseitigen Zuordnung in Tabelle 1 – keine „isolierten“ $[\text{AlF}_6]$ -Oktaeder vorhanden. Überraschend findet man erstmals bei einem Fluorometallat gemäß $\text{Ba}_6\text{F}_4[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4]$ eine tetramere Baueinheit, einen „Ring“, wie man ihn bisher nur von wenigen neutralen Molekülen (MF_5) mit $\text{M}=\text{Mo}, \text{Ru}$ etc. kennt^[6]. Dort wurde die Ringbildung als Einfluß der d-Orbitale diskutiert^[7]. Uns erscheint bemerkenswert, daß diese hier keine Rolle spielen können.

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dr. R. Domesle
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen