

kubisch-flächenzentrierte Einheit mit den Hg-Atomen auf vier gegenüberliegenden Flächenmitten, jedoch drastisch in Richtung auf den Würfelmittelpunkt verschoben. Dies provoziert geradezu den Eindruck einer bindenden Wechselwirkung zwischen den Hg-Atomen.

Bisher einziges Beispiel für in gleichem Maße isolierte, quadratisch-planare Hg<sub>4</sub>-Cluster war die alkalimetallreichere Verbindung Na<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub> (=Na<sub>6</sub>Hg<sub>4</sub>)<sup>[9,10]</sup>. Die Strukturdaten der Hg<sub>4</sub>-Einheiten in den drei Verbindungen Cs<sub>4</sub>Hg<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>Hg<sub>4</sub> und Na<sub>6</sub>Hg<sub>4</sub> sind praktisch identisch. Eine quadratisch-planare Hg<sub>4</sub>-Einheit als Teil eines Mn<sub>4</sub>Hg<sub>4</sub>-Achtrings liegt auch in der Verbindung [(η<sup>5</sup>-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>Hg<sub>4</sub>] vor<sup>[11]</sup>.

Die chemische Bindung in Cs<sub>4</sub>Hg<sub>4</sub> dürfte einem Zustand zwischen den beiden Extremen (Cs<sup>+</sup>)<sub>4</sub>(Hg<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> („Mercurid“, salzartig) und (Cs<sup>+</sup>)<sub>4</sub>(Hg<sub>4</sub>)<sup>0</sup> (metallisch mit vier freien Elektronen) entsprechen. Messungen der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands<sup>[12]</sup> zeigen klar, daß es sich bei Cs<sub>4</sub>Hg<sub>4</sub> und den übrigen von uns neu dargestellten Amalgamen um Metalle handelt. Die Beschreibung als (Cs<sup>+</sup>)<sub>4</sub>(Hg<sub>4</sub>)<sup>0</sup> muß daher als die treffendere angesehen werden. Gestützt wird unsere Annahme isolierter (Hg<sub>4</sub>)<sup>0</sup>-Einheiten in Cs<sub>4</sub>Hg<sub>4</sub> auch durch die Ergebnisse einer relativistischen MO-Rechnung für das freie (Hg<sub>4</sub>)<sup>0</sup><sup>[13]</sup>. Danach haben die Hg-Hg-Bindungen in (Hg<sub>4</sub>)<sup>0</sup> eine Bindungsordnung von 0.5, so daß eine – wenn auch geringe – Stabilität dieses Clusters zu erwarten ist.

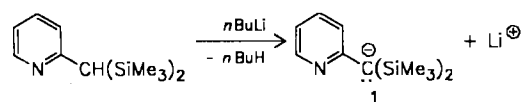
Photoionisationspektroskopie an Hg<sub>n</sub>-Clustern in der Gasphase<sup>[14]</sup> bestätigt zwar das Vorliegen von Hg<sub>4</sub>-Einheiten, ermöglicht aber keine zuverlässigen Rückschlüsse auf ihre Struktur und Häufigkeit.

Eingegangen am 24. Februar,  
veränderte Fassung am 3. April 1987 [Z 2112]

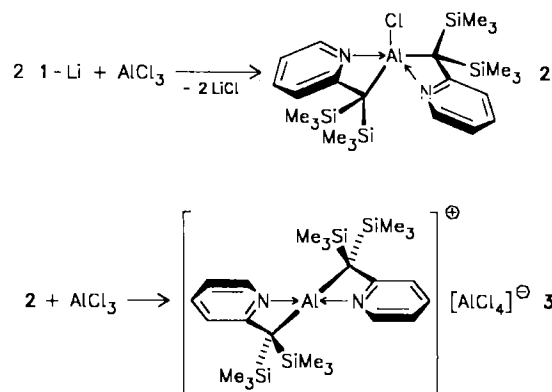
## Alkylaluminium-Kationen: Synthese und Struktur von [Al(2-C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

Von Lutz M. Engelhardt, Ulrich Kynast, Colin L. Raston\* und Allan H. White

Alkylaluminiumverbindungen [(AlR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Alkylaluminiumchloride [(AlR<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>] dissoziieren in Lösung kaum, wie auch an der geringen elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen ist<sup>[1]</sup>. In Gegenwart neutraler Donorliganden wie Pyridin und 2,2'-Bipyridyl steigt die Leitfähigkeit jedoch – vermutlich als Folge der Dissoziation in [AlR<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> und [AlR<sub>4</sub>]<sup>-</sup> bzw. [AlR<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup> (L = Lewis-Base) – drastisch an<sup>[2]</sup>. Während Aluminate wohl bekannt sind, gab es bisher keine gesicherten Berichte über Alkylaluminium-Kationen<sup>\*\*\*</sup>. Von den höheren Homologen des Aluminiums sind dagegen derartige kationische Spezies beschrieben worden<sup>[3]</sup>. Bei der systematischen Untersuchung der Koordinationschemie des sterisch anspruchsvollen, N-haltigen Alkyliganden **1** konnten wir nun einen Komplex herstellen und strukturell charakterisieren, der ein Alkylaluminium-Kation enthält.



Lösungen von [(Li(1))<sub>2</sub>]<sup>[4,5]</sup> in Et<sub>2</sub>O/Hexan reagieren mit AlCl<sub>3</sub> in Et<sub>2</sub>O in mäßiger Ausbeute zu [Al(1)<sub>2</sub>Cl] **2**<sup>[6]</sup>. Im entsprechenden Ga-Komplex ist das Metallzentrum fünf-fach koordiniert. Die Alkyliganden bilden hier, wie in den Mg-, Zn- und Cd-Komplexen und anders als im Hg-Komplex<sup>[8]</sup>, viergliedrige Chelatringe<sup>[7]</sup>. Auch der Komplex **2** enthält vermutlich ein fünffach koordiniertes Metallzentrum. Dieser Strukturtyp ist neu für Alkylaluminiumverbindungen ohne Mehrzentrenbindung. Die Nichtäquivalenz der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Experiment ist in Einklang damit, daß **2** auch in Lösung die vorgeschlagene Struktur hat.



- [1] N. S. Kurnakov, G. J. Zukowsky, *Z. Anorg. Chem.* 52 (1907) 416.
- [2] W. Biltz, F. Weibke, H. Eggers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 219 (1934) 119.
- [3] W. Klemm, H. Hauschulz, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 45 (1939) 346.
- [4] N. C. Baenziger, E. J. Duwell, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 635.
- [5] Teil der Dissertation von A. Strunck, Universität – Gesamthochschule Siegen 1987.
- [6] **Probenpräparation:** Extrem luftempfindliches, goldbronzefarbenes, mikrokristallines CsHg (Fp = 96°C) wird durch vorsichtiges Zutropfen (Tropfkapillare) einer äquimolaren Menge Quecksilber zu einer Vorlage von zweifach destilliertem Cäsium erhalten. Einkristalle von CsHg kristallisieren aus einer entsprechend dargestellten Cs<sub>3</sub>Hg-Probe bei Raumtemperatur nach einer Woche aus.
- [7] **Kristallographische Daten für CsHg:** Raumgruppe P $\bar{1}$ , Z = 4, a = 715.4, b = 747.0, c = 763.5 pm, α = 107.82, β = 103.34, γ = 90.95°; CAD4-Einkristalldiffraktometer, MoKα, Raumtemperatur, 1195 unabhängige Reflexe mit I > 3σ(I). Gütefaktoren: R<sub>int</sub> = 0.074, R' = 0.078; experimentelle Absorptionskorrektur (ψ-Scan). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52491, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] E. J. Duwell, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 705.
- [9] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 277.
- [10] J. D. Corbett, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 5 (1969) 81.
- [11] W. Gäde, E. Weiss, *Angew. Chem.* 93 (1981) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 803.
- [12] Messungen der Gleichstromleitfähigkeit bei T = 1.4 K bis 290 K an gepreßten Pulverproben (Methode nach van der Pauw); Cs<sub>4</sub>Hg<sub>4</sub>: ρ = 208 μΩ cm (T = 290 K); ρ = 10 μΩ cm (T = 1.4 K); wir danken Herrn Dr. Bauhofer und Herrn Diem (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) für die Durchführung der Messungen.
- [13] W. H. E. Schwarz, H.-J. Deiseroth, unveröffentlicht; Rechnungen mit dem relativistischen Extended-Hückel-Programm ITEREX-85 (P. Pytko, S. Larsson, Helsinki 1985); (Hg<sub>4</sub>)<sup>0</sup>: D<sub>4h</sub>-Symmetrie, d(Hg-Hg) = 300 pm.
- [14] C. Brechignac, P. Cahuzac in S. Träger, G. zu Putlitz (Hrsg.): *Metal Clusters*, Springer, Berlin 1986, S. 21.

[\*] Dr. C. L. Raston, Dr. L. M. Engelhardt, Dr. U. Kynast, Dr. A. H. White  
Department of Physical and Inorganic Chemistry  
University of Western Australia  
Nedlands, 6009 (Australien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Grants Scheme gefördert.

[\*\*\*] Anmerkung der Redaktion: Über ein Kronenether-stabilisiertes [AlMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Ion wurde im Maiheft der *Angew. Chem.* berichtet (siehe aber Eingangsdaten beider Zuschriften): S. G. Bott, A. Alvanipour, S. D. Morley, D. A. Atwood, C. M. Means, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* 99 (1987) 476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 485.

Bei Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  zu **2** in Benzol bildet sich schnell  $[\text{Al}(\text{I})_2][\text{AlCl}_4] \text{ 3}^{[9]}$ , das zunächst als flüssiges Clathrat der Zusammensetzung  $3 \times (\text{C}_6\text{H}_6)_{14}$  ( $^1\text{H-NMR}$ ) isoliert wurde. Obwohl die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen laut Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[10]</sup> nicht äquivalent sind, wurde in Benzol  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die dynamische Äquivalenz dieser Gruppen festgestellt. Verbindung **3** entstand auch als Nebenprodukt bei der oben beschriebenen Synthese von **2**.

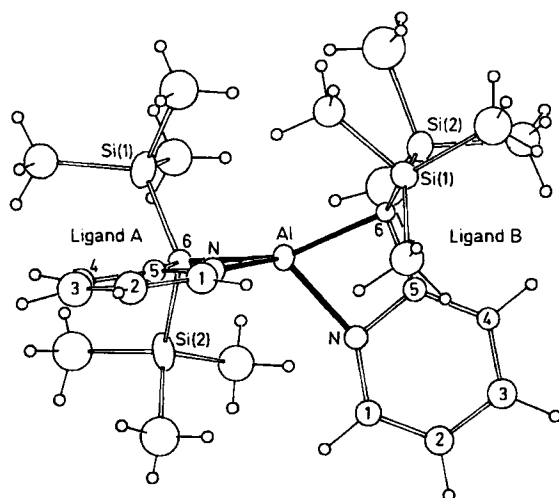


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall (thermische Ellipsoide 20%). Die Radien der Wasserstoffatome wurde auf 0.1 Å festgesetzt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Al-N(A) 1.91(2), Al-C(A6) 1.98(2), Al-N(B) 1.93(2), Al-C(B6) 2.01(2); N(A)-Al-C(A6) 72.7(9), N(A)-Al-N(B) 114.6(10), C(A6)-Al-N(B) 123.9(6), N(A)-Al-C(B6) 123.2(8), C(A6)-Al-C(B6) 152.2(10), N(B)-Al-C(B6) 73.2(7).

Das Metallzentrum im Kation von **3** ist verzerrt tetraedrisch umgeben, was auf den geringen Abstand zwischen den beiden „Zähnen“ des zweizähligen Liganden zurückzuführen ist. Die Al-C-Abstände sind mit 1.99 Å typisch für terminale Al-C-Bindungen. In  $[\text{Al}(\text{2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3]$  beispielsweise beträgt dieser Abstand 1.995(8) Å<sup>[11]</sup> und in  $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$  1.982(6)–1.997(6) Å<sup>[12]</sup>. Die Al-N-Abstände liegen mit 1.92 Å deutlich unter den Werten, die für andere Addukte aus Stickstoff-Lewis-Basen und Organoaluminium-Komplexen gefunden wurden. Sie spiegeln die starke Polarisierung der N-Elektronenwolke durch das elektropositive Aluminium-Ion in  $[\text{AlI}_2]^+$  wider; jedoch ist einschränkend darauf hinzuweisen, daß in den zum Vergleich herangezogenen Komplexen, z. B.  $[\text{AlI}(\text{Me}_2\text{NMe}_3)]$  mit einem Al-N-Abstand von 2.02 Å<sup>[13]</sup>, die N-Donoratome  $\text{sp}^3$ -hybridisiert sind. Die Struktur des Anions  $[\text{AlCl}_4]^-$  zeigt keine Besonderheiten.

#### Arbeitsvorschriften

Es wurde immer unter Ausschluß von Luft und Wasser gearbeitet.

**2:** Zu 20 mL  $n\text{BuLi}$  in Hexan (1.71 M, 34.2 mmol) wurden zunächst 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ , dann 7.3 g (30 mmol) **1-H** gegeben. Nachdem die gebildete orange Lösung 1 h gerührt worden war, wurden innerhalb 1 h 2.0 g (14.7 mmol) frisch sublimiertes  $\text{AlCl}_3$  in 40 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben. Anschließend wurde die Mischung ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Das dabei erhaltene **2** wurde aus Benzol umkristallisiert: 4.3 g (54%) farblose Nadeln.

**3:** Zu einer Lösung von 0.81 g (1.40 mmol) **2** in 10 mL Benzol wurden 0.25 g (1.87 mmol)  $\text{AlCl}_3$  gegeben. Augenblicklich bildeten sich zwei flüssige Phasen. Das Solvens wurde im Vakuum entfernt und das Produkt **3** aus 5 mL Tetrahydrofuran umkristallisiert: 0.74 g (83%) farblose Plättchen.

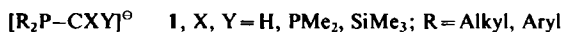
Eingegangen am 30. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 23. März 1987 [Z 2038]

- [1] E. Bonitz, *Chem. Ber.* 88 (1955) 742; *Angew. Chem.* 67 (1955) 525; *Z. Anal. Chem.* 186 (1962) 206.
- [2] H. Lehmkuhl, H.-D. Kobs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 11.
- [3] D. G. Tuck, H. Kurosawa in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 712ff. und 732ff.
- [4] D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1708.
- [5] R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1419.
- [6] **2:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , rel. TMS):  $\delta = -0.27, -0.67$  (2s, 36H;  $\text{SiMe}_3$ ), 5.9 (m, 2H), 6.6 (m, 4H), 7.5 (m, 2H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 3.2, 4.3$  (s), 31.6 (m), 118.9, 125.1, 139.3, 143.9, 173.3 (s). – MS (EI):  $m/z$  534 ( $M^+$ , 20%), 222 (100). IR (Nujol):  $\nu(\text{Al-Cl}) = 441 \text{ cm}^{-1}$  (s).
- [7] U. Kynast, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, unveröffentlicht.
- [8] M. J. Henderson, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 672.
- [9] **3:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.37$  (s, 36H;  $\text{SiMe}_3$ ), 6.6 (m, 4H), 7.2 (m, 4H). – IR (Nujol):  $\nu(\text{Al-Cl}) = 480 \text{ cm}^{-1}$  (s).
- [10] Kristallstrukturbestimmung von **3**: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 15.638(9)$ ,  $b = 15.714(8)$ ,  $c = 18.02(1)$  Å,  $\beta = 122.94(4)^\circ$ ,  $V = 3717(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.20 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1408$ ,  $\mu = 5.1 \text{ cm}^{-1}$ , keine Absorptionskorrektur,  $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$ , 3133 Reflexe (1153 mit  $I > 2\sigma(I)$ ) (sehr wenige und schwache Daten),  $R = 0.081$ ,  $R_w = 0.072$ . Verfeinerung mit der vollen Matrix; Al, Si und Cl wurden anisotrop verfeinert. [Syntex P1 Diffraktometer, monochromatische  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.7106$  Å.] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52368, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilseley, J. P. Oliver, *Organometallics* 5 (1986) 1812.
- [12] A. F. M. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *Organometallics* 1 (1982) 881.
- [13] J. L. Atwood, P. A. Milton, *J. Organomet. Chem.* 52 (1973) 275.

### Redox-Disproportionierung von $\text{Ge}^{\text{II}}$ -Verbindungen: Synthese und Struktur von $[(\text{Me}_2\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{GeCl}_2$ und $[\mu-(\text{Me}_2\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ge}_2^{2+}$

Von Hans H. Karsch\*, Brigitte Deubelly, Jürgen Riede und Gerhard Müller

Niederwertige, monomere Germaniumverbindungen sind bekannt; über spontane Redoxreaktionen von Germanium(II)-Verbindungen unter Normalbedingungen wurde aber unseres Wissens bisher nicht berichtet. Wir haben bereits gezeigt, daß sich die Stabilisierung von Hauptgruppenelement-Phosphan-Komplexen durch anionische Phosphanliganden, z. B. Phosphinomethanide **1**, auch auf niederwertige Elemente (z. B.  $\text{Ge}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ )<sup>[1]</sup> ausdehnen läßt.



Nun zeigen wir am Beispiel von Germanium, daß derartige Liganden auch Redoxreaktionen von Phosphan-Komplexen niederwertiger Elemente einleiten können, die zu neuartigen Produkten mit Element-Element-Bindungen führen.

$\text{SnCl}_2$  läßt sich mit  $\text{Li}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CX}]$  (**1a**,  $\text{X} = \text{PMe}_2$ ; **1b**,  $\text{X} = \text{SiMe}_3$ ) glatt zu pseudo-trigonal-bipyramidal-konfigurierten  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Phosphan-Komplexen umsetzen<sup>[2]</sup>. Eine analoge Reaktion [Gl. (a)] ist auch mit  $\text{GeCl}_2$ -Dioxan durchführbar; es werden die Zinnkomplexen entsprechenden Germaniumkomplexe **2** gebildet. Die farblosen

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. B. Deubelly, J. Riede, Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Komplexe mit Phosphinomethan- und -methanidliganden, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.