

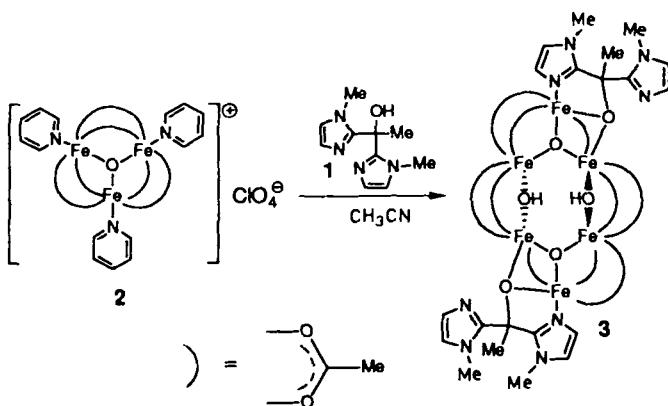
[Mo(CO)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 13939-06-5; [W(CO)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 14040-11-0; [W(CO)<sub>5</sub>(MeCN)<sub>1</sub>]<sub>2</sub>, 16800-47-8; [W(CO)<sub>5</sub>(EtCN)<sub>1</sub>]<sub>2</sub>, 84580-21-2; [Cr(CO)<sub>5</sub>(EtCN)<sub>1</sub>]<sub>2</sub>, 91513-88-1; [Cr(CO)<sub>5</sub>(MeCN)<sub>1</sub>]<sub>2</sub>, 16800-46-7; [Mo(CO)<sub>5</sub>(EtCN)<sub>1</sub>]<sub>2</sub>, 103933-26-2; [Mo(CO)<sub>5</sub>(MeCN)<sub>1</sub>]<sub>2</sub>, 15038-48-9; [Me<sub>2</sub>SiCl]<sub>2</sub>, 75-77-4.

- [1] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 87.
- [2] M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [3] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* 100 (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 280.
- [4] M. Baudler, D. Ouzounis, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 381.
- [5] M. Baudler, T. Etzbach, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [6] Übersichten: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1104; *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1140, zit. Lit.
- [7] Siehe auch: J. A. Chamizo, M. Ruiz-Mazón, R. Salcedo, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 879.
- [8] Koordinationsverschiebung  $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$ ; S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5573.
- [9] Siehe beispielsweise: a) J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2541; b) F. Mathev, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5748.
- [10] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 979.
- [11] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 263.
- [12] I. J. Hyams, R. T. Bailey, E. R. Lippincott, *Spectrochim. Acta Part A* 23 (1967) 273.
- [13] G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 692.

## Ein sechsatomiger Eisen(III)-Komplex mit $S = 5$ -Grundzustand \*\*

Von Daniel F. Harvey\*, Cheryl A. Christmas,  
James K. McCusker, Paula M. Hagen, Raj K. Chadha  
und David N. Hendrickson\*

Oxoverbrückte Eisenkomplex-Einheiten kommen in Metalloproteinen vor<sup>[1]</sup>. Untersuchungen zur Oligomerisierung der niedrigkernigen Oxo-Fe<sup>III</sup>-Einheiten haben zur Herstellung von höherkernigen Oxo-Eisen-Komplexen geführt<sup>[2]</sup>. Es hat sich gezeigt, daß bei allen diesen High-spin-Fe<sup>III</sup>-Komplexen Oxo-, Hydroxo- oder Alkoxobrücken nur antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen zwei Fe<sup>III</sup>-Ionen begünstigen. Wir berichten hier über die Reaktion des Chelatliganden 1,1-Bis(*N*-methylimidazol-2-yl)ethanol 1 mit dem Acetato-Oxo-Fe<sup>III</sup>-Komplex 2 zum sechsatomigen Fe<sup>III</sup>-



[\*] Prof. Dr. D. F. Harvey, Prof. Dr. D. N. Hendrickson, C. A. Christmas, J. K. McCusker, P. M. Hagen, Dr. R. K. Chadha  
Department of Chemistry - 0506  
University of California at San Diego  
La Jolla, CA 92093-0506 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den U. S. National Institutes of Health (GM39972 für D. F. H. und HL13652 für D. N. H.) und der American Cancer Society (D. F. H.) gefördert.

Komplex 3. Dieser zeigt neuartige magnetische Eigenschaften, denn obwohl alle sechs Eisen-Ionen High-spin-Fe<sup>III</sup>-Ionen sind, hat 3 einen  $S = 5$ -Grundzustand.

Die Zugabe von 3.1 Äquivalenten 1 unter Röhren zu einer Lösung von einem Äquivalent [Fe<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> 2 in Acetonitril lieferte eine dunkelbraune Lösung, die nach 20 min Reaktionszeit im Vakuum zu einem braunen Öl eingedickt wurde. Zusatz von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab eine braune Lösung, in der sich beim Stehenlassen bei Raumtemperatur im offenen Kolben durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels rote quaderförmige Kristalle von 3·8CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildeten, die sich für eine röntgenkristallographische Charakterisierung eigneten<sup>[3]</sup>. Weiteres Trocknen ergab 3·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40% Ausbeute)<sup>[4]</sup>, das für die Magnetisierungsuntersuchungen verwendet wurde. Die Struktur von 3 im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Der Komplex 3 besitzt ein Inver-

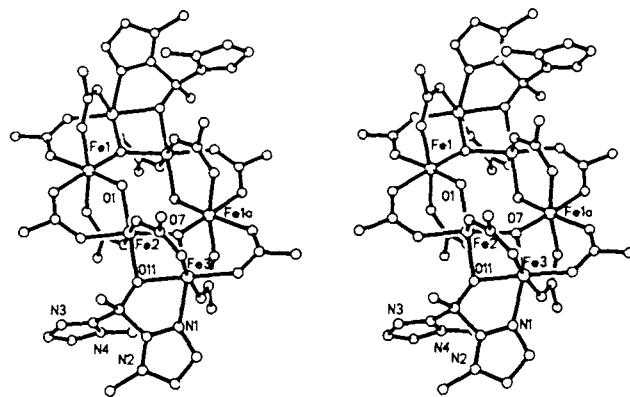
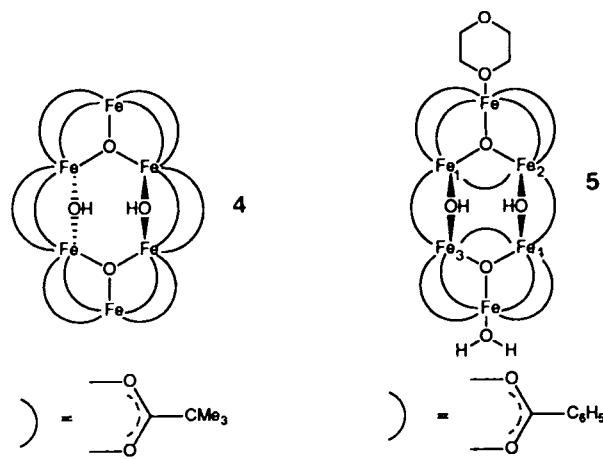


Abb. 1. Stereoskopische Ansicht von 3. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $\text{\AA}$ ]: Fe1-O7 1.873(4), Fe2-O7 1.963(3), Fe3-O7 1.908(5), Fe3-N1 2.111(6), Fe1-O1 1.977(4), Fe2-O1 1.948(4), Fe2-O11 2.014(5), Fe3-O11 2.021(3), Fe1-O7-Fe2 137.9(3), Fe2-O7-Fe3 100.2(2), Fe1-O7-Fe3 119.7(2), Fe1-O1-Fe2 123.5(2), Fe3-O11-Fe2 94.8(2), O7-Fe3-N1 157.7(1).

sionszentrum und drei unterschiedliche Fe<sup>III</sup>-Zentren. Die Eisenatome Fe1 und Fe2 koordinieren beide nur Sauerstoffliganden, Fe3 dagegen sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffliganden. Fe1 ist an eine  $\mu_3$ -Oxo- und an eine  $\mu_2$ -Hydroxo-brücke sowie an vier Acetat-Sauerstoffatome gebunden. Fe2 ist wie Fe1 koordiniert, allerdings ist eines der Acetat-Sauerstoffatome durch einen  $\mu_2$ -O-gebundenen, deprotonierten Liganden 1 ersetzt. Fe3 hat (wie Fe2) nur drei  $\mu_2$ -Acetat-Sauerstoffatome in seiner Koordinationsphäre; die übrigen Koordinationsstellen sind von einem der Imidazolringe des Liganden 1 und dessen  $\mu_2$ -Alkoxidfunktion besetzt. Der zweite Imidazolring von 1 ist an keines der Eisenzentren gebunden. Diese Struktur läßt sich als zwei ungleichseitige  $\mu_3$ -Oxo-verbrückte Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>-Dreiecke, die durch vier  $\mu_2$ -Aceta-to- und zwei  $\mu_2$ -Hydroxoliganden verbrückt sind, betrachten. Die vier zentralen Eisenatome (Fe1, Fe2, Fe1a und Fe2a) liegen in einer Ebene; eine der  $\mu_2$ -Hydroxobrücken liegt oberhalb, die andere unterhalb dieser Ebene.

Vor kurzem wurden ähnliche Fe<sub>6</sub>-Komplexe beschrieben. Die Struktur von 3 gleicht derjenigen von [Fe<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-(O<sub>2</sub>CCMe<sub>3</sub>)<sub>12</sub>] 4<sup>[2f]</sup>, unterscheidet sich jedoch grundlegend von der von [Fe<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-(O<sub>2</sub>CPh)<sub>12</sub>(1,4-dioxan)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 5<sup>[2g,h]</sup>. Bei 4 sind die beiden Eisenatome an der Peripherie fünffach koordiniert; alle Carboxylatliganden sind Pivalate. Nur in Komplex 5 sind auch Fe1 und Fe2 sowie Fe3 und Fe4 durch Carboxylatliganden verbrückt. Bei 5 befinden sich die verbrückenden Hydroxoliganden auf der gleichen Seite der zentralen Fe<sub>4</sub>-Ebene, bei 3 und 4 sind sie oberhalb und unterhalb dieser angeordnet.



Die ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften des Komplexes **3** sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Bei 10.0 kG steigt das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  pro Molekül langsam in Abhängigkeit von der Temperatur von 9.21  $\mu_{\text{B}}$  bei 346.1 K auf ein Maximum von 10.89  $\mu_{\text{B}}$  bei 20.00 K, wo es zunächst stagniert und dann auf einen Wert von 10.44  $\mu_{\text{B}}$  bei 6.00 K abfällt. Der Anstieg von  $\mu_{\text{eff}}$  mit sinkender Temperatur wurde bei Komplexen, die nur aus High-spin-Fe<sup>III</sup>-Ionen bestehen, bisher nicht beobachtet. Nullfeld-Mößbauer-Spektren bei 300 und 200 K können mit Parametern von High-spin-Fe<sup>III</sup>-Ionen simuliert werden<sup>[5]</sup>.

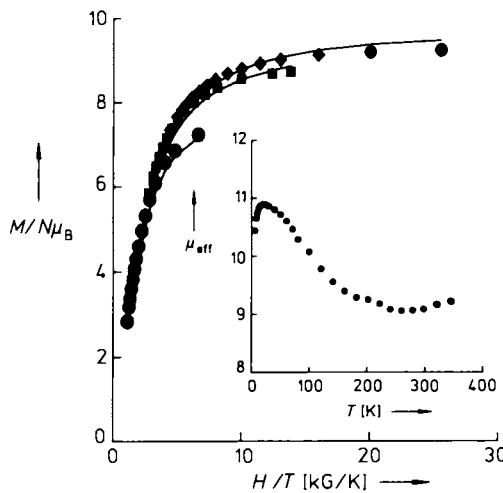


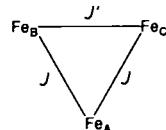
Abb. 2. Auftragung der reduzierten Magnetisierung ( $M/N\mu_{\text{B}}$ ) einer polykristallinen Probe von Komplex **3**– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen  $H/T$ , wobei die Werte für  $H$  ● 10.0, ■ 25.0 und ▲ 40.0 kG sind. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung aller Daten an einen Spin-Hamilton-Operator für einen  $S = 5$ -Grundzustand. In dem kleinen Bild ist das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  pro Molekül [ $\mu_{\text{B}}$ ] für **3** in einem angelegten Feld von 10.0 kG gegen die Temperatur aufgetragen.

Der Spinwert des Grundzustands eines Fe<sub>6</sub><sup>III</sup>-Komplexes kann Werte von  $S = 0$  bis  $S = 15$  annehmen. Nach der Literatur<sup>[2]</sup> kann man jedoch erwarten, daß antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen Fe-Fe-Paaren in einem Fe<sub>6</sub><sup>III</sup>-Komplex einen Grundzustand von  $S = 0$  ergeben, den Komplex **5** auch haben soll<sup>[2g,h]</sup>. Die Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}$  von **3** gegen die Temperatur (Abb. 2) spricht stark für einen Komplex mit Grundzustand  $S = 5$ , für den man bei einem Fe<sub>6</sub><sup>III</sup>-Komplex einen Spin-only-Wert von 10.95  $\mu_{\text{B}}$  pro Molekül erwarten würde. Darüber hinaus sprechen auch feldabhängige Magnetisierungsmessungen dafür. Aufgrund der Topologie des Komplexes **3** ist es nicht möglich, das Kambe-Operator-Austauschverfahren<sup>[6]</sup> zur Ableitung der Energie-

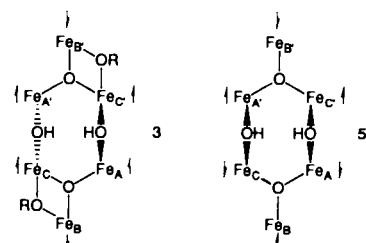
eigenwerte von **3** anzuwenden. Um die bei 10.0 kG für **3** erhaltenen Suszeptibilitätsdaten und die Ableitung der Austauschparameter für paarweise Fe<sup>III</sup>–Fe<sup>III</sup>-Wechselwirkungen in Einklang zu bringen, wäre bei jeder Iteration die Diagonalisierung einer  $46\,656 \times 46\,656$ -Matrix erforderlich.

Aus den Magnetisierungsdaten bei konstantem Feld (1.51–9.04 K bei 10.0 kG, 1.81–9.00 K bei 25.0 kG, 1.57–9.04 K bei 40.0 kG; Abb. 2) geht jedoch endgültig hervor, daß der Grundzustand von **3**  $S = 5$  ist. Im stärksten angelegten Feld ist die reduzierte Magnetisierung  $M/N\mu_{\text{B}}$  ( $N$  ist die Avogadrosche Zahl und  $\mu_{\text{B}}$  das Bohrsche Magneton) bei  $\approx 9.2 \mu_{\text{B}}$  gesättigt. Die durchgezogenen Linien zeigen, wie gut die theoretischen und experimentellen Daten unter Annahme eines  $S = 5$ -Grundzustands mit axialen Nullfeld-Wechselwirkungen ( $D\hat{S}_z^2$ ) übereinstimmen. Die drei bei konstantem Feld erhaltenen Datensätze können mit den Parametern  $g = 1.94$  und  $D = 0.22 \text{ cm}^{-1}$  für  $S = 5$  simuliert werden (Diagonalisierung von zwei  $(2S + 1) \times (2S + 1)$ -Matrizen bei jeder Iteration), im Gegensatz dazu ergeben Spin-Hamilton-Operator-Matrizen für  $S = 4$  und  $S = 6$  keine sinnvollen  $g$ -Werte (2.39 bzw. 1.63).

Der ungewöhnliche Grundzustand  $S = 5$  von Komplex **3** kann mit einer „Spin-Störung“ (spin frustration) erklärt werden. Unter Spin-Störung verstehen wir den Effekt, bei dem das Zusammenwirken mehrerer Austauschwege zu einer Anordnung der Spinvektoren führt, die von derjenigen abweicht, die man aufgrund von paarweisen Wechselwirkungen erwarten würde. Das Auftreten von Spin-Störungen ist bei Komplexen mit M<sub>3</sub>-Dreiecken gut dokumentiert<sup>[7]</sup>. Man betrachte beispielsweise die Austauschwechselwirkungen in einem gleichschenkligen Fe<sub>3</sub><sup>III</sup>-Dreieck: Ist sowohl  $J$  als auch  $J'$  negativ und  $|J/J'| > 2$ , beträgt der Grundzustand  $S = 5/2$ .



Das Überwiegen der beiden Wechselwirkungen vom  $J$ -Typ führt zu einer Störung der Fe<sub>B</sub>–Fe<sub>C</sub>-Wechselwirkung und zur parallelen Ausrichtung der Spinvektoren an Fe<sub>B</sub> und Fe<sub>C</sub>, obgleich die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Ionen antiferromagnetisch ist. Bei höherkernigen Komplexen ist die Spin-Störung nicht so gut dokumentiert<sup>[8]</sup>. Der  $S = 5$ -Grundzustand beim Fe<sub>6</sub><sup>III</sup>-Komplex **3** und der  $S = 0$ -Grundzustand beim analogen Komplex **5** können mit einem unterschiedlichen Spin-Störungs-Grad in den jeweiligen Fe<sub>3</sub>-Dreiecken erklärt werden. Eine der Möglichkeiten zeigt die schematische Zeichnung (Schema 1). Bei beiden Komplexen nimmt man an, daß die durch die Hydroxobrücke vermittelte Wechselwirkung die schwächste paarweise Austauschwechselwirkung ist. In Komplex **3** stört die  $\mu_2$ -OR-Gruppe die Symmetrie der paarweisen Wechselwirkungen



Schema 1. Beschreibung des Grundzustands von **3** ( $S = 5$ ) und **5** ( $S = 0$ ). Die Pfeile symbolisieren die relativen Spinorientierungen, geben aber keine absoluten Größen wieder.

innerhalb des Eisendreiecks. Ist eine dieser Wechselwirkungen ausreichend stark, kann eine Störung der schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkung über die  $\mu\text{-OH}^\ominus$ -Gruppen stattfinden, was eine gleichsinnige Ausrichtung der Spinvektoren dieser Ionen und einen  $S = 5$ -Grundzustand zur Folge hat. Wahrscheinlich überwiegt in **5** keine der Wechselwirkungen, so daß alle drei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen jedes Dreiecks vergleichbar stark an einer gegenseitigen Spinpolarisierung beteiligt sind, woraus ein  $S = 0$ -Grundzustand resultieren könnte.

Eingegangen am 2. Januar 1991 [Z 4365]

- [1] a) S. J. Lippard, *Chem. Br.* 22 (1986), 222–227; b) S. J. Lippard, *Angew. Chem. 100* (1988) 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344–361; c) L. Que, Jr., R. C. Scarro, *Metal Clusters in Proteins (ACS Symposium Ser.* 372 (1988) 152–178); d) P. C. Wilkins, R. G. Wilkins, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1987) 195–214; e) B.-M. Sjöberg, A. Gräslund, *Adv. Inorg. Biochem.* 5 (1983) 87–110; f) E. C. Thiel, *Metal Clusters in Proteins (ACS Symposium Ser.* 372 (1988) 179–195).
- [2]  $\text{Fe}_1$ -Komplexe: a) S. J. Lippard, S. M. Gorun, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4568–4570; b) S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *ibid.* 109 (1987) 4244–4255;  $\text{Fe}_4$ -Komplexe: c) S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 149–156, zit. Lit.; d) S. Drücke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, E. L. Boinaara, A. Sawaryn, H. Winkler, A. X. Trautwein, *ibid.* 28 (1989) 4477–4483, zit. Lit.; e) J. L. Sessler, J. W. Sibert, V. Lynch, *ibid.* 29 (1990) 4143–4146;  $\text{Fe}_5$ -Komplexe: f) A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, G. A. Timko, *Koord. Khim.* 14 (1988) 266–270; g) W. Micklitz, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3067–3069; h) W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bensten, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 372–374; i) K. Hegetschweiler, H. Schmalke, H. M. Streit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3625–3627;  $\text{Fe}_8$ -Komplex: j) K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 66–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 77–78;  $\text{Fe}_{11}$ -Komplexe: k) S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3337–3348, zit. Lit.
- [3] Röntgenbeugungsdaten: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.167(2)$ ,  $b = 12.921(4)$ ,  $c = 15.394(4)$  Å,  $\alpha = 114.41(2)$ ,  $\beta = 97.641(15)$ ,  $\gamma = 102.17(2)$ ,  $V = 2087.4$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ , Datensammlung mit  $4.0 \leq 2\theta \leq 45.0$ , 4179 unabhängige Reflexe mit  $F > 6.0\sigma(F)$ ,  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.059$ , Datensammlung bei  $T = 173$  K; Acht Solvensmoleküle ( $\text{CH}_3\text{Cl}_2$ ) wurden in der Elementarzelle gefunden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, Cambridge GB-CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [4] Befriedigende Elementaranalyse für  $\text{Fe}_5\text{Cl}_2\text{O}_3\text{N}_8\text{C}_{41}\text{H}_{60}(3\text{-CH}_3\text{Cl}_2)$ .
- [5] Mößbauer-Hyperfein-Parameter für zwei Doublets mit Flächenverhältnis 1:2 (Werte bezogen auf Eisenfolie): 300 K:  $\delta$  [0.406(6), 0.383(3) mm s $^{-1}$ ];  $\Delta E_0$  [1.056(11), 0.729(5) mm s $^{-1}$ ]. 200 K:  $\delta$  [0.510(6), 0.350(14) mm s $^{-1}$ ];  $\Delta E_0$  [1.061(12), 0.78(3) mm s $^{-1}$ ].
- [6] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 5 (1950) 48.
- [7] S. Ghose, A. W. Hewat, M. Pinkney, *Solid State Commun.* 74 (1990) 413, zit. Lit.
- [8] a) J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggins, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; b) J. K. McCusker, E. A. Schmitt, D. N. Hendrickson in D. Gatteschi, (Hrsg.): *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer Academic Publishers, im Druck.

## Die tetramere Aluminium(I)-Verbindung

### $\{\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_4$ \*\*

Von Carsten Dohmeier, Christian Robl, Matthias Tacke und Hansgeorg Schnöckel\*

Gasförmige, niederwertige Aluminiumverbindungen sind seit längerer Zeit bekannt. So berichteten bereits 1948 Klemm

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, C. Dohmeier, Priv.-Doz. Dr. C. Robl,

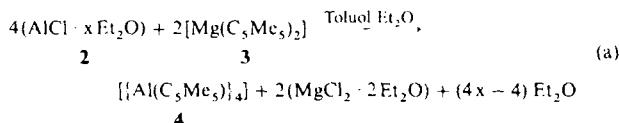
Dr. M. Tacke

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

et al.<sup>[1]</sup> über die Bildung von gasförmigen  $\text{AlCl}$  bei der Reaktion von  $\text{Cl}_2$  mit Al bei 1000 °C. Die ersten strukturellen Untersuchungen an Verbindungen mit niederwertigem Aluminium und Al-Al-Bindungen sind jedoch ziemlich neu. So gelang Nesper et al. die Herstellung des Festkörpers  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ <sup>[2]</sup> und Uhl die Synthese der ersten molekularen Verbindung mit Al-Al-Bindung:  $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ) **1**<sup>[3]</sup>.

Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit dem Hochtemperaturmolekül  $\text{AlCl}$ <sup>[4]</sup>, seiner Stabilisierung und seiner Verwendung in der präparativen Chemie. Durch Anwendung kryochemischer Methoden konnten ungewöhnliche Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums aus  $\text{AlCl}$  und ungesättigten organischen Molekülen synthetisiert werden<sup>[5]</sup>. Vor kurzem gelang es uns, eine bei –78 °C metastabile Lösung von  $\text{AlCl}$  in einem Toluol/Diethylether-Gemisch herzustellen und zu charakterisieren<sup>[6]</sup>. Durch Umsetzung dieser Lösung mit  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$  konnte die erste raumtemperaturstabile Verbindung des einwertigen Aluminiums synthetisiert werden [Gl. (a)].



Die Konstitution des ( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)-aluminiums(**1**) **4** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[7]</sup> bestätigt. Die vier Aluminiumatome bilden ein reguläres Tetraeder. Jeder Pentamethylcyclopentadienylring ist an ein Al-Atom  $\eta^5$ -koordiniert, wobei die Ebenen der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ringe in guter Näherung parallel zur jeweils gegenüberliegenden Basisfläche des Tetraeders liegen. Der mittlere Al-C-Abstand beträgt 233.4 pm und ist mit demjenigen von **3** (234.8 pm)<sup>[8]</sup> vergleichbar.

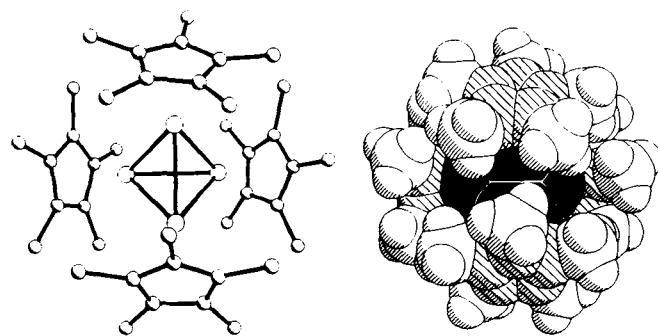


Abb. 1. Links: Struktur von **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]. Standardabweichungen in Klammern. ( $d_{\max}/d_{\min}/\bar{d}$ )  $\text{Al}-\text{Al}$  (277.3(4)/176.7(5)/276.9),  $\text{Al}-\text{C}_{\text{Ring}}$  (229.2(13)/237.8(11)/233.4),  $\text{Al}-\text{C}_{\text{zentrum}}$  (203.2/199.7/201.5),  $\text{Al}-\text{Al}-\text{Al}$  (60.1(1)/59.9(1)/60.0). Rechts: Kalottenmodell von **4**; Al-Atome sind schwarz, C-Atome schraffiert und Methyl-C- sowie H-Atome weiß.

Der mittlere Al-Al-Abstand liegt mit 276.9 pm zwischen demjenigen in **1** (266.0 pm)<sup>[3]</sup> und dem Abstand in metallischem Aluminium (286 pm). Damit unterscheidet sich die Aluminium-Verbindung von den oligomeren bzw. polymeren  $\text{M}^1\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$ ) bezüglich des intermetallischen Abstandes. Im oktaedrischen Cluster  $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_6$ <sup>[9]</sup> betragen die In-In-Abstände 394.2 bzw. 396.3 pm und sind damit wesentlich länger als diejenigen im In-Metall (324, 336 pm). Kürzere Metallatom-Abstände liegen im „dimeren“  $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5)]$  vor (363.1 pm)<sup>[10]</sup>. In der strukturanalogen Verbindung des Thalliums  $[\text{Tl}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5)]$ <sup>[11]</sup> beträgt der Abstand der Thalliumatome