

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 Fe^{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. Scarrow, *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] Fe_3 -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; Fe_4 -Komplexe: c) S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 149–156, zit. Lit.; d) S. Drücke, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, E. L. Bominaar, 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; Fe_6 -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; Fe_8 -Komplex: j) K. Wiegardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 66–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 77–78; 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, $\alpha = 114.41(2)$, $\beta = 97.641(15)$, $\gamma = 102.17(2)$, $V = 2087.4$ Å³, $Z = 1$, Datensammlung mit $4.0^\circ \leq 2\theta < 45.0^\circ$, 4179 unabhängige Reflexe mit $F > 6.0\sigma(F)$, $R = 0.046$, $R_w = 0.059$. Datensammlung bei $T = 173$ K; Acht Solvensmoleküle (CH_2Cl_2) wurden in der Elementarzelle gefunden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [4] Befriedigende Elementaranalyse für $\text{Fe}_8\text{Cl}_2\text{O}_{26}\text{N}_8\text{C}_{41}\text{H}_{60}$ ($3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_2$).
- [5] Mößbauer-Hyperfein-Parameter für zwei Dubletts mit Flächenverhältnis 1:2 (Werte bezogen auf Eisenfolie): 300 K: δ [0.406(6), 0.383(3) mm s⁻¹]; ΔE_Q [1.056(11), 0.729(5) mm s⁻¹]; 200 K: δ [0.510(6), 0.350(14) mm s⁻¹]; ΔE_Q [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. Coggin, 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*

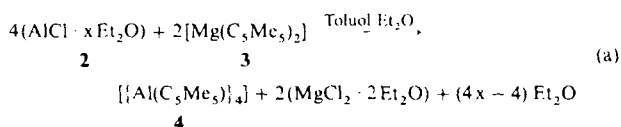
Gasförmige, niederwertige Aluminiumverbindungen sind seit längerer Zeit bekannt. So berichteten bereits 1948 Klemm

[*] 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.^[1] über die Bildung von gasförmigen AlCl bei der Reaktion von 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 $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ ^[2] und Uhl die Synthese der ersten molekularen Verbindung mit Al-Al-Bindung: $\text{R}_2\text{Al-AlR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$)^[3].

Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit dem Hochtemperaturmolekül AlCl ^[4], seiner Stabilisierung und seiner Verwendung in der präparativen Chemie. Durch Anwendung kryochemischer Methoden konnten ungewöhnliche Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums aus AlCl und ungesättigten organischen Molekülen synthetisiert werden^[5]. Vor kurzem gelang es uns, eine bei -78°C metastabile Lösung von AlCl in einem Toluol/Diethylether-Gemisch herzustellen und zu charakterisieren^[6]. 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 (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-aluminiums(I) **4** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[7] bestätigt. Die vier Aluminiumatome bilden ein reguläres Tetraeder. Jeder Pentamethylcyclopentadienylring ist an ein Al-Atom η^5 -koordiniert, wobei die Ebenen der C_5Me_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)^[8] vergleichbar.

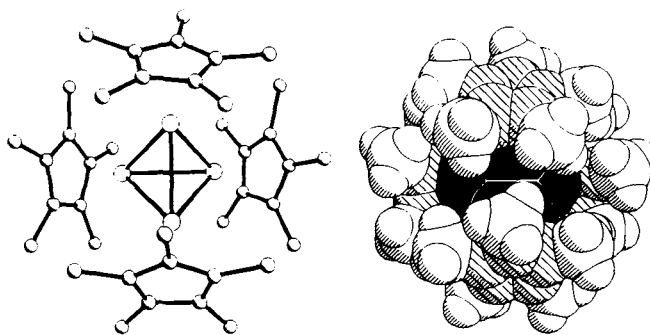


Abb. 1. Links: Struktur von **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$, Standardabweichungen in Klammern. ($d_{\text{max}}/d_{\text{min}}$)/Al-Al (277.3(4)/176.7(5)/276.9), Al-C_{ring} (229.2(13)/237.8(11)/233.4), Al-C_{pzentrum} (203.2/199.7/201.5), Al-Al-Al (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)^[3] und dem Abstand in metallischem Aluminium (286 pm). Damit unterscheidet sich die Aluminium-Verbindung von den oligomeren bzw. polymeren $\text{M}^{\text{I}}\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{In, Tl}$) bezüglich des intermetallischen Abstandes. Im oktaedrischen Cluster $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_6$ ^[9] 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)^[10]. In der strukturanalogen Verbindung des Thalliums $[\text{Tl}\{\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\}]$ ^[11] beträgt der Abstand der Thalliumatome

363.2 pm, in metallischem Thallium 336 pm und 343 pm. $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^{[12]}$ bildet eine polymere Kettenstruktur aus alternierend angeordneten Thalliumatomen und C_5Me_5 -Ringen. Der Abstand der Ketten (641 pm) ist hier so groß, daß eine Ti-Ti-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Demnach sind die Wechselwirkungen zwischen den Aluminiumatomen in **4** deutlich größer als bei den bekannten Cyclopentadienylverbindungen des einwertigen Indiums oder Thalliums.

Im FT-Ramanspektrum^[13] von festem **4** ist eine breite Bande bei 377 cm^{-1} ^[14] zu beobachten, die wir der Atmungsschwingung (A_1) des Al_4 -Tetraeders zuordnen. Die Al-Al-Schwingung von **1** liegt bei 373 cm^{-1} ^[13]. Trotz der Bindungsschwächung in der Al_4 -Spezies gegenüber der Al-Al-Bindung in **1** zeigen die Frequenzen gute Übereinstimmung, was in der veränderten Schwingungsgleichung begründet ist^[15]. Die Lösung von **4** in Benzol liefert im ^{27}Al -NMR-Spektrum (70.4 MHz, externer Standard $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) ein scharfes Signal bei $\delta = -80.8$ ($\omega_{1/2} = 170\text{ Hz}$), unserer Kenntnis nach die höchste bekannte chemische Verschiebung für einen Aluminiumkern. Die Struktur und Reaktionen von **4** in Lösung sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

$[\{\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_4]^{[16]}$ **4** ist die erste, bei Normalbedingungen stabile, molekulare Aluminium(I)-Verbindung, deren Struktur mit Hilfe von Beugungsmethoden gesichert werden konnte und nach In und Tl das dritte Beispiel für eine $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ -Verbindung der Elemente der III-Hauptgruppe. Die gelungene Synthese von **4** läßt erwarten, daß auch die fehlenden Glieder $[\text{B}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ und $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ auf ähnlichem Weg herzustellen sind^[16].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 3.3 mmol **2** in 13 mL Toluol wird bei -78°C langsam eine Lösung von 1.5 mmol **3** in 10 mL Toluol getropft. Aus der erhaltenen tiefroten Lösung lassen sich bei -25°C 214 mg gelbe oktaedrische Kristalle von **4** (44%) isolieren. Das Produkt ist luft- und hydrolyseempfindlich.

Eingegangen am 17. Dezember 1990 [Z 4329]

CAS-Registry-Nummern:

2, 132645-88-6; **3**, 74507-64-5; **4**, 132645-87-5.

- [1] W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 256 (1948) 15.
- [2] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 557.
- [3] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1113.
- [4] a) H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1291; b) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* 50 (1978) 275.
- [5] a) H. Schnöckel, M. Leimkühler, R. Lotz, R. Mattes, *Angew. Chem.* 98 (1986) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 921; b) C. Dohmeier, R. Mattes, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 358.
- [6] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2895.
- [7] Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Al}_4$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1095.3(2)$, $b = 1101.2(3)$, $c = 1828.8(4)\text{ pm}$, $\alpha = 83.83(2)$, $\beta = 83.88(2)$, $\gamma = 66.80(2)$, $V = 2010.6 \times 10^6\text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.07\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 704$, $\mu = 1.4\text{ cm}^{-1}(\text{MoK}\alpha)$, 295 K , ω -Scan, $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$, Meßgeschwindigkeit $2.93\text{ }^\circ/14.65\text{ Grad min}^{-1}$, Scanbreite 1.2° , Siemens R3m V-Diffraktometer, Graphitmonochromator, 7665 Reflexe gemessen, davon 6966 symmetrieunabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0240$; 4891 Reflexe mit $|F| > 3\sigma(|F|)$ als beobachtet eingestuft. Berechnungen mit SHELXTL-Plus, 374 Parameter inklusive eines isotropen Extinktionsparameters verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert mit Ausnahme von C(21) $C(30)$; $R = 0.1227$, $R_w = 0.0970$, $S = 0.0801$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Extrema der abschließenden Differenzfouriersynthese $+1.1$ – $-0.5\text{ e} \times 10^{-3}\text{ pm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55176, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* 312 (1986) C49.
- [9] a) O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* 8 (1989) 346; b) O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4666.

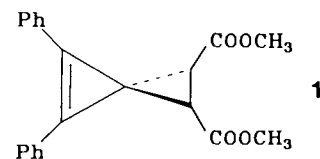
- [10] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebe, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* 363 (1989) 243.
- [11] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 789.
- [12] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) C57.
- [13] FT-Ramanspektrum von **4** (Bruker FRA 106 (Nd:YAG Laser $1.06\text{ }\mu\text{m}$)) [cm^{-1} (rel. Int.)]: 2910(10), 2859(4), 2721(2), 1486(2), 1431(5), 1179(1), 601(3), 559(2), 377(breit, 4), 124(5).
- [14] Möglicherweise kommt die große Halbwertsbreite durch eine Bandenüberlagerung zustande.
- [15] Das G-Matrix Element in einem Al_4 -Tetraeder ist doppelt so groß, wie das für eine Al-Al-Einheit. Das F-Matrix Element enthält für die Al_4 -Einheit neben der Al-Al-Kraftkonstante noch Wechselwirkungskraftkonstanten; vgl. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.
- [16] Anmerkung bei der Korrektur (14. März 1991): In dem kürzlich von Uhl et al. (W. Hiller, K. W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* 103 (1991) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 179) hergestellten Dodecaaluminat $\text{K}_2[\text{Al}_{12}(\text{iBu})_{12}]$ beträgt der Al-Al-Abstand 268 pm.

Differenzelektronendichte in einem Spiropenten**

Von Hermann Irrgartinger* und Stefan Gries

Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Spiropenten ist eines der am stärksten gespannten organischen Moleküle mit einer berechneten Spannungsenergie von $82.1\text{--}92.3\text{ kcal mol}^{-1}$ ^[1,2]. Um die Biegung der Bindungen nachzuweisen, haben wir die Differenzelektronendichte am kristallinen Spiropentenderivat 4,5-Diphenyl-4-spiropenten-(E)-1,2-dicarbonsäuredimethylester **1** durch Tieftemperatur-Röntgenbeugungsmessungen (105 K) nach der X-X-Methode bestimmt^[3].



Das Spiropenten **1** wurde nach Carbenoid-Additionsverfahren synthetisiert^[5]. Wie in Spiropentenen^[6] sind auch im Spiropenten **1** die zentralen Bindungen kürzer als die periphere C-C-Einfachbindung (Abb. 1). Wegen der großen Spannung und der Konjugation zu den beiden Phenylringen ist die C-C-Doppelbindung in **1** (C4-C5: 1.311 Å) länger als in Cyclopropen (Mikrowellenstrukturbestimmung: 1.296 Å ^[7]). Die Möglichkeit zur Konjugation mit den beiden Phenylringen ist günstig, da die Verdrehungswinkel nur 6.0 und 11.3 betragen.

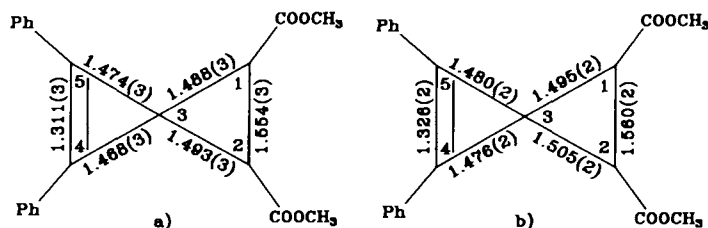


Abb. 1. Bindungslängen des Spiropentens **1**: a) bei Raumtemperatur (293 K), b) bei 105 K.

[*] Prof. Dr. H. Irrgartinger, Dipl.-Chem. S. Gries
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

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