

- selbe terminale S-Atom entsteht. Vergleiche beispielsweise a) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1959, S. 572, zit. Lit.; b) L. A. Ochrymowycz, C. P. Mak, J. D. Michna, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2079.
- [11] Die Struktur des aus *para-α,α'*-Xylylendibromid und **1** gebildeten Cyclisierungsprodukts wurde durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig gesichert, nachdem Molekulargewichtsbestimmungen bereits auf eine 1 + 1-Reaktion für alle Umsetzungen von **1** mit den Xylylendibromiden hingedeutet hatten: J. J. H. Edema, H. T. Stock, J. Buter, R. M. Kellogg, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] J. J. H. Edema, J. Buter, R. M. Kellogg, F. van Bolhuis, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [13] W. N. Setzer, E. Cacioppo, E. G. Grant, R. S. Glass, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1989**, 45, 223.
- [14] R. Sato, J. Kumagai, K. Yonesaka, S. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 947.
- [15] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3a**: $C_{14}H_{24}S_6$, $M = 388.77$, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.485(4)$, $b = 5.4334(10)$, $c = 17.894(3)$ Å, $\beta = 117.63(2)^\circ$, $V = 1936.9(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.333 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.7 \text{ cm}^{-1}$. Die Beugungsdaten eines farblosen, transparenten Kristalls wurden auf einem CAD-4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, Zr-Filter, $\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$) gesammelt. Die Struktur wurde mit der TREF-Option des SHELXS-86-Programms gelöst. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DIFABS durchgeführt. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELX-76 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F , verfeinert. Mit einem Fehlordnungsmo- dell wurde eine konformative Fehlordnung (53:47) in einem Teil des Ringes berücksichtigt. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.078$ ($R_w = 0.053$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.000043F^2$) für 592 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ [18].
- [16] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3b**: $C_{14}H_{24}S_6O_2$, $M = 416.74$, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.3406(5)$, $b = 9.3270(4)$, $c = 11.1102(5)$ Å, $\beta = 108.3(3)^\circ$, $V = 1016.98(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.361 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.5 \text{ cm}^{-1}$. Die Beugungsdaten eines farblosen Kristalls wurden auf einem CAD-4T-Diffraktometer mit rotierender Anode ($\text{MoK}\alpha$, 9 kW, $\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$) gesammelt. Die Struktur wurde mit dem Programm DIRDIF92 gelöst und mit SHELX-76 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf F , verfeinert; $R = 0.047$ ($R_w = 0.038$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$) für 1395 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ [18].
- [17] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[(\mathbf{3b})_2\text{Ag}_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$: $M = 930.61$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$ (ungefähre Kristallgröße $0.45 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}$), $a = 14.920(1)$, $b = 12.237(2)$, $c = 16.426(1)$ Å, $\beta = 92.12(1)^\circ$, $V = 2996.9(9)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.062 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19.06 \text{ cm}^{-1}$. Die Beugungsdaten eines farblosen, transparenten Kristalls wurden auf einem CAD-4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, Zr-Filter, $\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und, basierend auf F , nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert auf $R = 0.043$ ($R_w = 0.042$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$) für 4430 Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ [18] und 361 Parameter.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [19] a) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 16; b) P. G. Sears, G. R. Lester, L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 1433.

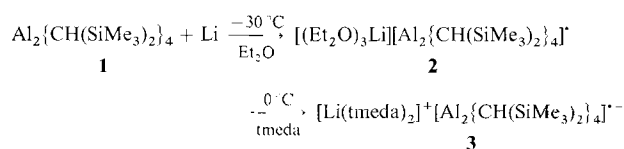
Eine Al-Al-Einelektronen- π -Bindung**

Von Christian Pluta, Klaus-R. Pörschke*, Carl Krüger und Knut Hildenbrand

Seit einigen Jahren interessieren wir uns für Koordinationsverbindungen von (Alken)nickel(0)-Komplexen mit Hauptgruppenmetallalkaniden ($\text{LiR}^{[1a, b]}$, $\text{MgR}_2^{[1c]}$, $\text{SnR}_2^{[1d]}$) und -hydriden $[\text{M}_A\text{H}^{[2]}]$, $[\text{M}_A\text{H}_n\text{M}_B\text{R}_{4-n}]^{[3]}$ ($\text{M}_A = \text{Li, Na}$; $\text{M}_B =$

Al, Ga), $\text{HAlMe}_2^{[4]}$. Ausgangspunkt derartiger Untersuchungen war der von Ziegler et al. beobachtete „Nickel-Effekt“^[5a], der nach Wilke et al. auf einer Wechselwirkung von Nickel(0) mit Trialkylaluminium-Verbindungen beruht^[5b]. Bis heute ist allerdings noch keine Synthese von Verbindungen mit definierten Nickel-Aluminium-Bindungen gelungen^[6]. Wir haben deshalb versucht, das von Uhl^[7] hergestellte Dialan(4) **1** mit $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^{[8]}$ und $[(\text{tmeda})\text{Li}]_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ($\text{tmeda} = \text{Tetramethylethylendiamin}$)^[9] umzusetzen. Während $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ nicht reagierte, wurden mit dem lithiierten Komplex tiefrote Lösungen erhalten, aus denen sich jedoch kein einheitliches Produkt isolieren ließ. Daher haben wir **1** direkt mit Lithium umgesetzt^[10].

Das Dialan **1** reagiert mit einem Moläquivalent Lithium^[11] in Ether bei -30°C zu einer blauviolett Lösung, aus der sich bei -78°C langsam große, schwarz-violette Kristalle von **2** abscheiden. Wird die Reaktionslösung von **2** bei 0°C mit tmeda versetzt, so fallen feine, schwarzviolette Kristalle der ionischen Verbindung **3** aus. Beide Verbindungen sind äußerst luftempfindlich und zersetzen sich unter Entfärbung.



Festes **2** zersetzt sich langsam bei 20°C unter Entfärbung. Offenbar werden die Ether-Liganden leicht abgegeben, wobei sich die Ausgangskomponenten **1** (farblos) und Li zurückbilden. Dagegen ist festes **3** bei 20°C haltbar; wegen der Abschirmung des Lithium-Ions durch zwei tmeda -Liganden ist eine Rückreaktion wie bei **2** nicht möglich. In aromatischen Lösungsmitteln zeigen die Komplexe ein analoges Verhalten^[12]. **2** und **3** ergeben mit THF blauviolette, bei Raumtemperatur über mehrere Wochen unverändert erscheinende Lösungen, in denen vermutlich die ionische Verbindung $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+[\text{Al}_2\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]^-$ **4** vorliegt. Aus diesen Befunden kann geschlossen werden, daß das Radikationenpaar $\text{Li}^+[\text{Al}_2\text{R}_4]^-$ durch eine starke (Solvens-)Koordination des Lithium-Ions stabilisiert wird.

Bei der Protolyse von **2** mit 2-Propanol (unverdünnt; $-78/20^\circ\text{C}$) wurden 1.46 H_2 pro 2 Al aufgefangen^[13] und letztere dabei von der formalen Oxidationsstufe 1.5 zur formalen Oxidationsstufe III oxidiert. **2** und **3** sind nicht unzersetzt verdampfbar; ihre Massenspektren (70 eV, 100°C) entsprechen dem des Dialans **1**. Aussagekräftige NMR-Spektren ließen sich nicht erhalten^[14]. Magnetische Messungen ergaben für **3** Paramagnetismus mit einer Temperaturabhängigkeit nach dem Curie-Weiß-Gesetz^[15].

Das bei 60°C erhaltene ESR-Spektrum^[16] von **4** (Abb. 1a; $g = 2.0035 \pm 0.0005$) besteht aus elf Signalgruppen im Abstand von 1.19 mT. Die efflache Aufspaltung erklärt sich durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden magnetisch äquivalenten ^{27}Al -Kernen ($I = 5/2$; Häufigkeit 100%; $a^{\text{Al}} = 1.19 \text{ mT}$, 60°C). Jedes der elf Signale ist von ^{29}Si -Seitenbanden begleitet ($I = 1/2$; Häufigkeit 4.67%; $a^{\text{Si}} = 0.4 \text{ mT}$, 60°C). Eine Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den vier β -AlCH-Protonen tritt nicht auf. Dies wird dadurch erklärt, daß das ungepaarte Elektron überwiegend ein π -Orbital besetzt – das SOMO – und der Diederwinkel zwischen diesem Orbital und den C-H-Bindungen der in der SOMO-Knotenebene liegenden Protonen 90° beträgt^[17] (siehe Molekülstruktur von **3**).

Die Signalbreite des Hochtemperatur-ESR-Spektrums beträgt in der Spektrmitte ca. 0.09 mT und nimmt von dort

[*] Priv.-Doz. Dr. K.-R. Pörschke, Dr. C. Pluta, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, W-4330 Mülheim an der Ruhr
Dr. K. Hildenbrand
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Postfach 101365, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Der Titel impliziert die Nähe dieser Arbeit zu [25]. Wir danken Prof. Dr. H. Sabrowsky, Ruhr-Universität Bochum, für die Messung der magnetischen Suszeptibilität und dem Fonds der Chemischen Industrie für Forschungsbeihilfen.

mit wachsendem Abstand der Signale zu. Die Signalverbreiterung ist auf die Anisotropie der Al-Kopplung zurückzuführen, die sich besonders in den äußeren Spektralbereichen bemerkbar macht. Der Effekt wird durch Temperaturniedrigung verstärkt: So kann man bei -30°C nur noch fünf und bei -70°C nur noch drei Signalgruppen erkennen, während die restlichen sehr breit sind. Eine mögliche Erklärung ist die Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle in der Lösung und eine hierdurch sich vermindernde Möglichkeit zur Ausmittlung der Anisotropie (ähnliche Linienverbreiterungen traten bei einem Al-Ethin-Addukt in einer Neonmatrix auf^[18]). Das Ergebnis einer Spektrensimulation, bei welcher die Anisotropieeffekte nicht berücksichtigt wurden, ist in Abbildung 1 b wiedergegeben.

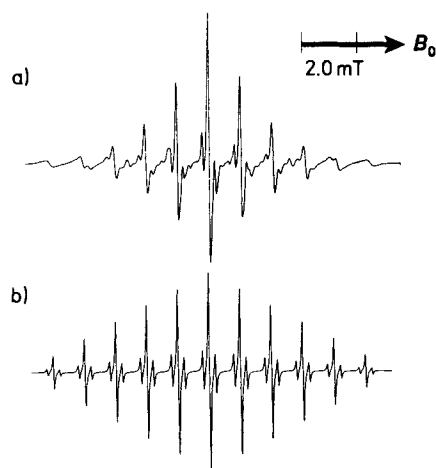


Abb. 1. a) ESR-Spektrum von **4** in THF bei 60°C ; b) Summe der simulierten ESR-Spektren zweier isotomerer Formen des Radikalanions in **4**, eine nur mit magnetisch inaktivem Si, die andere mit einem ^{29}Si -Kern. Es wurde völlige Ausmittlung der Anisotropie-Effekte angenommen. Nach der Binomialverteilung errechnen sich folgende Isotopomenanteile: Moleküle nur mit magnetisch inaktivem Si: 68,2%; Moleküle mit 1 ^{29}Si : 26,7%. Der Rest mit 2 oder mehr ^{29}Si wurde in der Simulation nicht berücksichtigt.

Während **2** amorph erscheint, konnte die Struktur von **3** im Kristall röntgenographisch bestimmt werden^[19]. **3** ist ionisch aus einem $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]$ -Kation und einem $[\text{Al}_2\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ -Radikalanion $\text{I}^{\cdot-}$ aufgebaut (Abb. 2). Zwei unabhängige Moleküle des Radikalanions (Mol 1 und Mol 2) sind um ein Inversionszentrum der Elementarzelle zentrosymmetrisch angeordnet ($C_i \equiv 1$); die Anionen enthalten ideal planare $\text{C}_2\text{Al}-\text{AlC}_2$ -Einheiten. Beide Moleküle entsprechen sich in den Bindungslängen und -winkeln, unterscheiden sich jedoch packungsbedingt geringfügig in den Torsions- und Interplanarwinkeln der Si-C-Si-Gruppen. Die vier $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten sind in beiden Molekülen so zueinander angeordnet, daß sich die (auf idealisiert berechneten Positionen befindlichen) H-Atome an C7 und C8 annähernd in der $\text{C}_2\text{Al}-\text{AlC}_2$ -Ebene befinden und gleichsinnig ausgerichtet sind. Damit entspricht der Aufbau des Anions $\text{I}^{\cdot-}$ dem des neutralen Dialans **1**^[7], aber in Einzelheiten zeigen die Strukturen von $\text{I}^{\cdot-}$ und **1** signifikante Unterschiede. So ist im Anion $\text{I}^{\cdot-}$ der Winkel C-Al-C mit $111,9(2)^\circ$ kleiner als im neutralen **1** ($116,7(1)^\circ$); die am trigonal-planaren Aluminium verbleibenden Winkel ergeben sich zu $\text{Al1}^*-\text{Al1}-\text{C7}$ $127(1)^\circ$ und $\text{Al1}^*-\text{Al1}-\text{C8}$ $121(1)^\circ$. Die Al-C-Bindungslängen des Anions sind mit $2,040(5) \text{ \AA}$ gegenüber denen des neutralen Dialans ($1,982(5) \text{ \AA}$) deutlich verlängert ($0,06 \text{ \AA}$), und die zentrale Al-Al-Bindung in $\text{I}^{\cdot-}$ ist mit $2,53(1) \text{ \AA}$ gegenüber der in **1** ($2,660(1) \text{ \AA}$) erheblich verkürzt ($0,13 \text{ \AA}$)^[20].

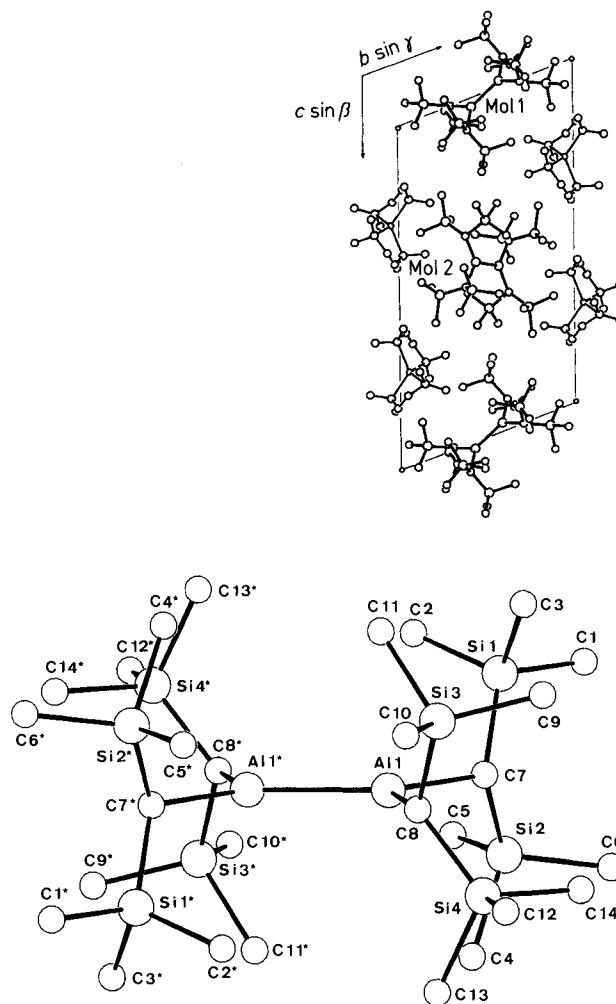


Abb. 2. Oben: Kristallstruktur von **3** (Elementarzelle). Unten: Struktur des Radikalanions in **3** im Kristall (ohne H-Atome). Gemittelte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Al1}^*-\text{Al1}$ $2,53(1)$, $\text{Al1}-\text{C7}$ $2,042(5)$, $\text{Al1}-\text{C8}$ $2,038(6)$; $\text{Al1}^*-\text{Al1}-\text{C7}$ $127(1)$, $\text{Al1}^*-\text{Al1}-\text{C8}$ $121(1)$, $\text{C7}-\text{Al1}-\text{C8}$ $111,9(2)$; Interplanarwinkel $\text{Al1}, \text{C7}, \text{C8}/\text{C7}, \text{Si1}, \text{Si2}$ $88,9/85,0^\circ$, $\text{Al1}, \text{C7}, \text{C8}/\text{C8}, \text{Si3}, \text{Si4}$ $79,3/83,3^\circ$.

Die Änderung der Strukturparameter bei der Einelektronenreduktion des neutralen Dialans **1** zum Radikalanion $\text{I}^{\cdot-}$ ist mit dem Vorliegen einer Al-Al- π -Bindung mit partiellem Mehrfachbindungscharakter in $\text{I}^{\cdot-}$ vereinbar. Beim Übergang $\text{1} + e \rightarrow \text{I}^{\cdot-}$ nehmen die in **1** vorhandenen, unbesetzten p_z -Orbitale der sp^2 -hybridisierten Aluminiumatome das Elektron auf, und dieses wird *bindend* delokalisiert. Der Ladungsschwerpunkt liegt zwischen den Aluminiumkernen, wie deren Äquivalenz im ESR-Spektrum zeigt. Die Reaktion von **1** mit Lithium führt demnach zu einer *Stärkung der Al-Al-Bindung*^[21]. Mit den experimentellen Befunden stimmen die Ergebnisse von MO-Berechnungen überein^[22]. Die Bindungsverhältnisse der Einelektronen- π -Bindung^[23, 24] in $\text{I}^{\cdot-}$ sind analog zu denen in den sehr stabilen Anionen $[\text{R}_2\text{B}-\text{BR}_2]^-$ ^[25] und $[\text{R}_2\text{B}=\text{BR}_2]^{2-}$ ^[26] (MO-Berechnungen^[27]). Das Radikalanion $\text{I}^{\cdot-}$ ist isovalenzelektronisch zu einem $[\text{R}_2\text{C}-\text{CR}_2]^+-$ -Ion. Angesichts der bekanntlich geringeren Neigung von Elementen der dritten und höherer Hauptgruppenperioden zur Bildung von Mehrfachbindungen ist die Realisierung dieses Bindungstyps für Aluminium überraschend.

Arbeitsvorschriften

2: Eine Lösung von $1,38 \text{ g}$ ($2,0 \text{ mmol}$) **1** in 60 mL Ether wird bei -78°C mit Lithium (50 mg) im Überschuß versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren langsam (2 h) auf -30°C erwärmt, wobei sie sich tief blauviolett färbt.

Nach Abfiltrieren des überschüssigen Lithiums kristallisieren bei -78°C in ca. 24 h große, schwarzviolette Kristalle, die mit einem Kapillärheber von der Mutterlauge befreit und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.2 g (65%); korrekte Elementaranalysenwerte.

3: Die Reaktionslösung von **2** wird bei 0°C mit 2 mL tmeda, verdünnt in 10 mL Ether, versetzt. Hierbei scheiden sich feine, schwarzviolette Kristalle ab, die man durch Filtration abtrennt, mit 10 mL Ether wäscht und im Hochvakuum bei 0°C trocknet. Ausbeute 875 mg (47%); korrekte Elementaranalysenwerte.

Eingegangen am 11. November 1992 [Z 5677]

- [1] a) K.-R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 275; b) K.-R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, *ibid.* **1988**, *121*, 1913; c) W. Kaschube, K.-R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, G. Wilke, *ibid.* **1988**, *121*, 1921; d) C. Pluta, K.-R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *ibid.* **1991**, *124*, 1321.
- [2] a) K.-R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 991; b) R. Goddard, C. Krüger, K.-R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 85; c) K.-R. Pörschke, G. Wilke, *ibid.* **1988**, *349*, 257.
- [3] a) K.-R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 313; b) W. Kleimann, K.-R. Pörschke, G. Wilke, *ibid.* **1985**, *118*, 323; c) K.-R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 519.
- [4] K.-R. Pörschke, W. Kleimann, Y.-H. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1267.
- [5] a) K. Ziegler, *Brennst. Chem.* **1954**, *35*, 321; K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541; b) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *ibid.* **1973**, *85*, 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 943; G. Wilke, *ibid.* **1988**, *100*, 189; bzw. **1988**, *27*, 185, zit. Lit.
- [6] Durch Kristallstrukturanalysen belegte Nickel-Aluminium-Wechselwirkungen: a) Siehe [4]; b) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.
- [7] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [8] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 565.
- [9] a) K. Jonas, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 752; b) K.-R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum, **1975**.
- [10] C. Pluta, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1992**.
- [11] Das Cyclovoltammogramm von **1** in THF (0.1 M NBu_4ClO_4) bei 20°C zeigt im Potentialbereich von $+1.6$ bis -3.2 V (Glaskohlenstoff-Elektrode) nur eine Stromwelle mit dem zugehörigen Spitzenpotential $E_p = -2.85$ V gegen SCE. Diesem Strom ist der von der Zersetzung des Leitsalzes verursachte Strom überlagert, wodurch eine schwache Schulter resultiert. Der zugehörige Elektronenprozeß (Reduktion) ist sogar bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 Vs^{-1} irreversibel; die Folgereaktion (Zersetzung) des Reduktionsproduktes ist also extrem schnell. Cyclovoltammetrisch läßt sich somit zwar zeigen, daß das Dialan reduziert wird, aber nicht entscheiden, ob die elektrochemische Reduktion ein- oder zweistufig ist.
- [12] Beim Lösen von **2** in Benzol tritt umgehend Entfärbung ein; neben der Freisetzung von Ether beobachtet man die Rückbildung von **1**. Dagegen ist eine Suspension von **3** in Benzol über längere Zeit stabil. Rührt man eine Suspension von **3** in Toluol bei 20°C , so tritt im Verlauf eines Tages vollständige Entfärbung ein, die wir auf eine Radikalreaktion mit dem Solvens zurückführen.
- [13] Mit MeOD entstanden 90% D_2 neben 10% HD (massenspektrometrischer Nachweis).
- [14] Die ^1H -NMR-Signale der Lösungen von **2** und **3** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (sie enthalten **4**) sind bei -80°C breit und zeigen für die $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen relativ zu den Et_2O - bzw. tmeda-Signalen nur ca. 10–20% der möglichen Intensität. Mit steigender Temperatur werden die Signale zwar schärfer und nehmen an Intensität zu, können aber bis 27°C nicht genauer interpretiert werden. Vermutlich sind die gemessenen NMR-Signale auf (diamagnetische) Zersetzungsprodukte des höchst empfindlichen (paramagnetischen) Radikalanions in **4** zurückzuführen.
- [15] Gouy-Methode; Temperaturbereich 81–293 K; das magnetische Moment ist weitgehend temperaturunabhängig und beträgt bei 293 K $\mu = 1.85 \mu_B$.
- [16] Spektrometer: Varian E-9; X-Band, 100 kHz Modulation.
- [17] Dies gilt unter der Annahme, daß die β -AlCH-Hyperfeinkonstante a^H durch den Hyperkonjugationsmechanismus erklärt werden kann und ihr Betrag somit winkelabhängig ist ($a = a_0 + a_1 \cos^2 \theta$). C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1535.
- [18] P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1165.
- [19] Kristallographische Daten von **3**: Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{76}\text{Al}_2\text{Si}_8 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Li}_4\text{N}_4$, Molmasse 930.9; Kristallgröße $0.35 \times 0.67 \times 0.35$ mm; $a = 12.100(2)$, $b = 13.239(2)$, $c = 22.817(3)$ Å, $\alpha = 106.50(1)$, $\beta = 98.03(1)$, $\gamma = 109.07(1)^{\circ}$, $V = 3201.5$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 0.97 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.16 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1034$ e, $Z = 2$, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode $\omega - 2\theta$, 19 211 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70$ Å⁻¹, 18 615 unabhängige und 8437 beobachtete Reflexe [$I > 3\sigma(I)$], 476 verfeinerte Parameter, Schweratommethode, H-Positionen berechnet und in die Least-

squares-Verfeinerung nicht aufgenommen, $R = 0.069$, $R_w = 0.088$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], maximale Restelektrendichte 0.49 e Å^{-3} ; die tmeda-Moleküle sind fehlgeordnet (50:50). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56868, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [20] Weitere Al-Al-Bindungslängen: a) Metallisches Aluminium 2.86 Å: W. P. Davey, *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 761; b) $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ 2.60 Å: R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557; c) $[\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]_4$ 2.77 Å: C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; d) $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{Bu}_{12}]$ 2.68 Å: W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *ibid.* **1991**, *103*, 182 bzw. **1991**, *30*, 179. e) Der in einer Sm_4Al_4 -Clusterverbindung ermittelte Al-Al-Abstand von 2.56(1) Å wird von den Autoren als nichtbindend angesehen: V. K. Belsky, Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Solovchik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 43.
- [21] Erwartet hatten wir eine reduktive Spaltung der Al-Al-Bindung von **1** und Bildung von zwei Äquivalenten $\text{Li}^+[\text{Al}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^-$, die jedoch ausbleibt.
- [22] Für $\text{Al}_2\text{H}_4^{2-}$ errechnet man ein D_{2h} -Energienminimum mit Al-Al 2.503 Å und H-Al-H 110.3° (MP2/6-31G*) oder Al-Al 2.490 Å, H-Al-H 110.7° (MP2/6-31+G**); für $\text{Al}_2\text{H}_4^{2-}$ erhält man Al-Al 2.465 Å, H-Al-H 106.0° (MP2/6-31G*). Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer für die Mitteilung dieser Daten.
- [23] Eine entsprechende Bindung liegt möglicherweise auch in dem blauen Produkt vor, das aus AlCl_3 bei der Reduktion (mit Alkalimetall oder elektrochemisch) in Pyridin entsteht: a) R. Köster, G. Benedikt, H. W. Schrötter, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 514; b) H. Lehmkuhl, G. Fuchs, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2511; c) E. Ziegler, G. Fuchs, H. Lehmkuhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 145.
- [24] Zu analogen Ergebnissen sind Uhl et al. gelangt: W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [25] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870.
- [26] a) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715; b) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082.
- [27] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.

Fixierung und Reduktion von N_2 durch V^{II} und V^{III} : Synthese und Struktur von Mesityl(distickstoff)vanadium-Komplexen**

Von Richard Ferguson, Euro Solari, Carlo Floriani*,
Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Die Reduktion homoleptischer Alkyl- und Arylmetallverbindungen sollte sehr reaktive, niedervalente, bifunktionelle Ionenpaare liefern, die ausschließlich σ -Donorliganden koordinieren, die die Elektronendichte am Metallatom nicht ausgleichen können. Ausgehend von dieser Überlegung haben wir die Aktivierung von Distickstoff durch frühe Übergangsmetalle untersucht und berichten hier über vorläufige Ergebnisse aus der Vanadium-Stickstoff-Chemie. Dieses Forschungsgebiet ist aus unterschiedlichen Gründen von großem Interesse: Erstens hat das erste, gut untersuchte, bifunktionelle System zur Umwandlung von N_2 in NH_3 und N_2H_4 ein $\text{V}^{\text{II}}/\text{Mg}^{\text{II}}$ -Zentrum^[1, 2]; zweitens wurde vor wenigen Jahren eine Vanadium enthaltende Nitrogenase entdeckt^[3]; drittens sind die entsprechenden Vanadium-Mo-dellverbindungen sehr selten^[4]. In einigen wichtigen Reak-

[*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. R. Ferguson, Dr. E. Solari
Section de Chimie, Université de Lausanne
Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli
Istituto di Strutturistica Chimica
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR
Università di Parma

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Grant-Nr. 20-28470.90) und von Ciba-Geigy SA (Basel, Schweiz) gefördert. Wir danken Professor C. Fiorani (I. T. S. E., Rom, Italien) für die Durchführung der magnetischen Messungen.