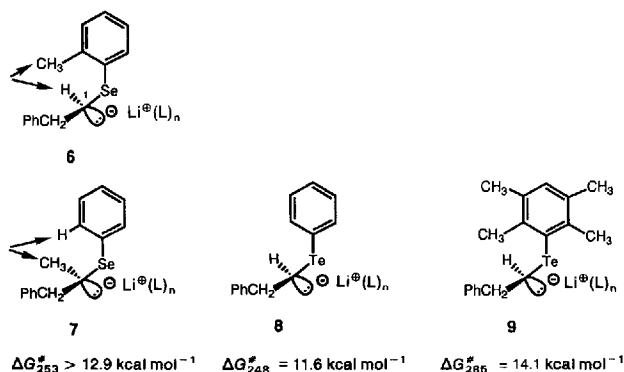


suchten wir das System 7, bei dem innerhalb des Stabilitätsbereiches ($< -20^{\circ}\text{C}$) keine Koaleszenz der Signale der diastereotopen Benzylprotonen beobachtet werden konnte. Diese Ergebnisse legen nahe, daß zumindest bei **5d**, **5e** und **7** eine Rotation um die C1–Se-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Racemisierung ist^[18]. Daß dies auch für die Verbindungen **5a–5c** der Fall sein könnte, bleibt Vermutung. Das genaue Schicksal des Lithiumkations nach seiner Ablösung vom Kohlenstoff ist bisher noch ungeklärt. Es könnte während der Konfigurationsumkehr des carbanionischen Systems am Heteroatom koordinieren, oder es könnte sich ein lösungsmittelgetrenntes Ionenpaar bilden.



Das Ausmaß der substituentenbedingten Rotationshinderung bei der Enantiomerisierung von **1** sollte auch von der Länge der C–X-Bindung in **1** abhängen. Das zeigte sich beim Übergang zu den analogen Tellur-Verbindungen **8** und **9**. Hier betragen die aus den Koaleszenztemperaturen abgeschätzten Topomerisierungsschwellen 11.6 und 14.1 kcal mol^{–1}. Wenn diese für die Racemisierung entscheidende Rotationsbarriere bei den Aryltellur-Verbindungen durch *ortho*-Substitution um $\geq 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhöht wird, dann sollte dieser Substituenteneffekt bei den Arylselen-Verbindungen noch ausgeprägter sein. Entsprechend erwarten wir für Mesitylthio- oder Durylthio-substituierte Alkylolithium-Verbindungen eine deutliche Steigerung der Konfigurationsstabilität.

Eingegangen am 7. Mai 1993 [Z 6065]

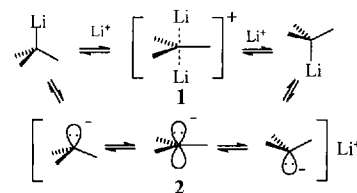
- [1] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; c) G. Boche, *ibid.* **1989**, *101*, 286–306 bzw. **1989**, *28*, 277–297.
- [2] a) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 151–162; b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467–6475.
- [3] a) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337; b) O. Eppers, H. Günther, *ibid.* **1992**, *75*, 2553–2562.
- [4] H. J. Reich, D. P. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8729–8731.
- [5] R. Hirsch, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 975–982, zit. Lit.
- [6] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 137–138; b) E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597–1607.
- [7] J. Heinzer, J. F. M. Oth, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1848–1862.
- [8] H. J. Reich, M. A. Medina, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11 003–11 004.
- [9] J. M. Lehn, G. Wipff, J. Demuynck, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1239–1246, zit. Lit.
- [10] H. J. Reich, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8994–8995.
- [11] a) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. Günther, F. Lopez, H. J. Lindner, S. Braun, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1061–1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1025; b) H.-J. Gais, S. Hellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4439–4440.
- [12] G. Binsch, *Top. Stereochem.* **1967**, *3*, 97–192.
- [13] H. J. Reich, R. R. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7041–7042.

- [14] G. Fraenkel, J. A. Cabral, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1551–1557, zit. Lit.
- [15] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543–549.
- [16] J. E. Wollrab, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5058–5066; vgl. auch J. D. Swalen, J. A. Ibers, *ibid.* **1962**, *36*, 1914–1918; C. C. Costain, G. B. B. M. Sutherland, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 321–324.
- [17] MNDO-Rechnungen zur Rotation um die Aryl-Se-Bindung und die C1–Se-Bindung in den **5** entsprechenden Carbanionen **2** zeigen, daß der Arylring während einer Rotation um die C1–Se-Bindung mit der C–Se-Bindung coplanar bleiben möchte, also nicht spontan „herausdreht“.
- [18] H. J. Reich und R. R. Dykstra berichten in der direkt folgenden Zuschrift (*Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 10), daß bei anderen α -heterosubstituierten Alkylolithium-Verbindungen die Rotation um die Carbanion–C–Heteroatom-Bindung bei der Racemisierung geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Wir danken Prof. H. J. Reich für Vorabinformationen.

Auswirkungen von Ionenpaartrennungen auf Inversion und Rotation von schwefel-, selen- und siliciumstabilisierten Organolithium-Reagentien**

Von Hans J. Reich* und Robert R. Dykstra

Die meisten Vinyl-^[1], Cyclopropyl-^[2] und α -Alkoxyalkyl-lithium-Reagentien^[3] sind konfigurationsstabil. Andere Organolithium-Verbindungen racemisieren so schnell, daß sie entweder gar nicht abgefangen werden können^[4a, 5] oder bei sehr tiefen Temperaturen gehandhabt werden müssen, um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu verhindern^[4a, 6]. Fortschritte hinsichtlich der Anwendbarkeit chiraler lithi-organischer Reagentien hängen von detaillierten Informationen über ihre Struktur^[7] und vom Verständnis der Racemisierungsmechanismen ab. Ein mechanistischer Grenzfall der Epimerisierung lithiorganischer Reagentien ist ein bimolekularer, assoziativer Prozess über die Zwischenstufe **1**^[4b]. Da polare Lösungsmittel gewöhnlich die Racemisierung beschleunigen, wurde häufig als Alternative ein Prozeß vorgeschlagen, bei dem es zu einer Dissoziation des Ionenpaares unter Bildung von **2** kommt^[1a, 2a, 6a]. Jedoch konnte

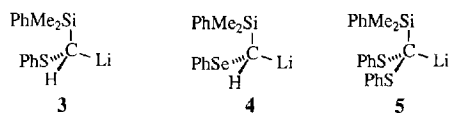


dieser Vorschlag nicht direkt überprüft werden, weil der Ionenpaarcharakter der meisten Organolithium-Reagentien unbekannt ist. Unsere Hexamethylphosphorsäuretriimid-(HMPA)-Titrationstechnik^[4c, d, 8] ist für die Untersuchung dieses Problems geeignet, indem sie die eindeutige Identifizierung von Kontakt- und getrenntem Ionenpaar ermöglicht. Wir konnten jetzt mit dieser Technik die Beziehung zwischen der Struktur von Ionenpaaren und Inversionsbarrieren für einige Organolithium-Reagentien aufklären.

Wir wählten die Verbindungen **3**^[9] und **4** für detaillierte Untersuchungen aus. Diese und verwandte Verbindungen

[*] Prof. Dr. H. J. Reich, R. R. Dykstra
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)
Telefax: Int. + 608/265-4534

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.



sind wertvolle Reagentien^[10], die leicht darzustellen und in polaren Lösungsmitteln stabil sind. Die Anwesenheit mehrerer NMR-aktiver Kerne (^1H , ^{13}C , ^7Li , ^{29}Si und ^{77}Se) ermöglicht sorgfältige NMR-Studien. Abbildung 1 zeigt NMR-Ergebnisse der Titration von **3** mit HMPA. Nach den ^7Li -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten sowie weiteren, nicht abgebildeten Spektren liegt **3** in THF als Kontaktionenpaar ($^1J_{\text{Li,C}} = 18.5 \text{ Hz}$) mit pyramidalem carbanionischem Zentrum ($^1J_{\text{C,H}} = 132 \text{ Hz}$ ^[7,11], $^1J_{\text{C,Si}} = 75 \text{ Hz}$) vor^[9]. Mit der diastereotopen Dimethyl(phenyl)silylgruppe als Sonde wurde die Einstellung des Konfigurationsgleichgewichtes nachgewiesen. Es zeigte sich, daß **3** unterhalb von -100°C auf der NMR-Zeitskala chiral ist. Auch das Addukt **3** · 1 HMPA ist noch ein pyramidales ($^1J_{\text{C,H}} = 136 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{C,Si}} = 85 \text{ Hz}$) und chirales Kontaktionenpaar ($^1J_{\text{C,Li}} = 14.4 \text{ Hz}$). Nach der Zugabe von drei Äquivalenten HMPA ist **3** allerdings ein vollständig lösungsmittelgetrenntes Ionenpaar, erkennbar an dem charakteristischen $\text{R}^-//\text{LiH}_3^+$ -Quartett und $\text{R}^-//\text{LiH}_4^+$ -Quintett in den ^7Li -NMR-Spektren, sowie an der fehlenden Kopplung zwischen Lithium und Kohlenstoff. Die Bildung des getrennten Ionenpaares geht nicht mit Diastereotopieverlust der SiMe_2 -Gruppe einher, obwohl der Anstieg der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{C,H}}$ von 136 auf 148 Hz und $^1J_{\text{C,Si}}$ von 85 auf 106 Hz^[4e] eine deutliche Planarisierung des Carbanions anzeigt.

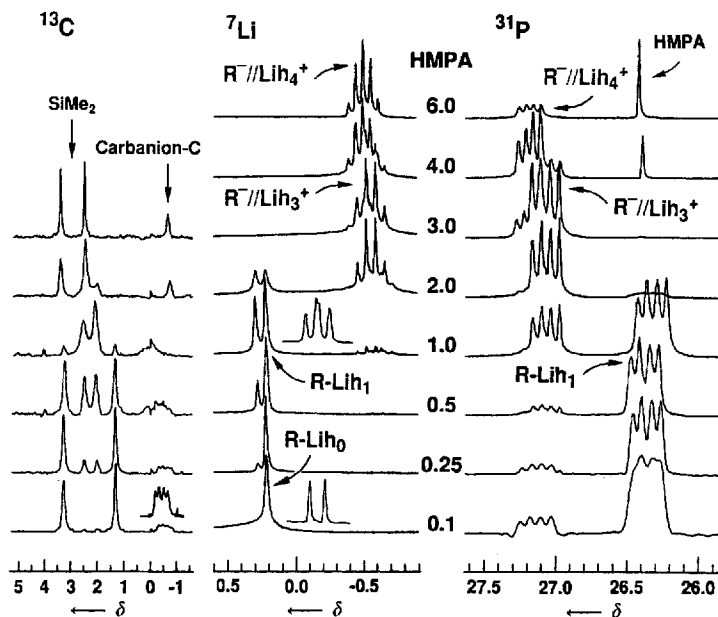


Abb. 1. ^{13}C -, ^7Li - und ^{31}P -NMR-Spektren der HMPA-Titration einer Lösung von **3** in THF-Ether (3:2) bei -121°C . Die eingefügten Spektrenausschnitte stammen von einer ^{13}C -angereicherten Probe. (h = HMPA, // = solvens-separiertes Ionenpaar).

Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektren von **3** in THF, THF-1 HMPA und THF-3 HMPA zeigt Abbildung 2. Koaleszenz wird in THF bei -100°C und in THF-1 HMPA bei -112°C beobachtet. Die leichte Erniedrigung der Barriere bei Koordination mit HMPA ($\Delta G^\ddagger = 8.0$ bis $7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **3** und 8.2 bis $7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **4**) scheint auf eine Inversion der pyramidalen Struktur hinzudeuten, die dadurch beschleunigt wird, daß der starke Donorligand HMPA eine

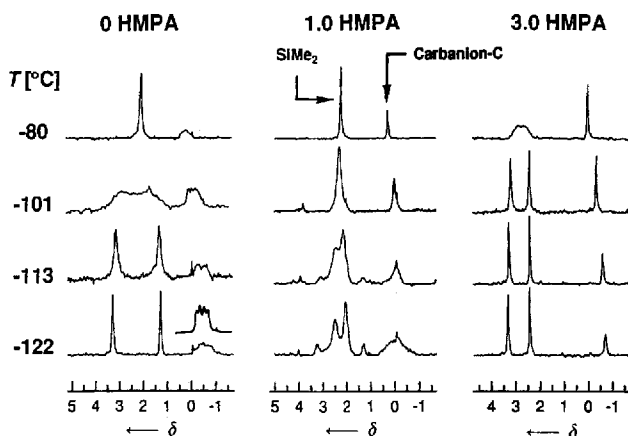
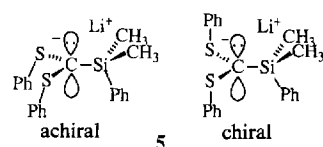


Abb. 2. Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektren einer Lösung von **3** in THF-Ether (3:2) nach Zugabe von null, einem und drei Äquivalenten HMPA.

Schwächung der C–Li-Bindung verursacht. Man könnte daher im Falle des getrennten Ionenpaares eine noch niedrigere Barriere erwarten. Mit einer Koaleszenztemperatur $> -80^\circ\text{C}$ ($\Delta G^\ddagger = 9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **3** und $9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **4**) racemisiert das getrennte Ionenpaar jedoch langsamer (ca. 1/20 der Geschwindigkeit bei -101°C). Bei der Ionenpaartrennung (Bildung von **2**) kann es sich nicht um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Racemisierung von **3** und **4** handeln. Diese Daten lassen sich schwierig mit einem Inversions-, wohl aber mit einem Rotationsprozeß erklären. Ähnliche Schlußfolgerungen wurden von R. W. Hoffmann et al. bei Untersuchungen an Arylselen- und Aryltellur-substituierten Alkylolithium-Reagentien gezogen^[12]. Rotationsbarrieren bei Carbanionen haben ihre Ursache in stabilisierenden $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkungen, wenn sich das Carbanion-Elektronenpaar nach der S-Ph- oder Si-R-Bindung ausrichtet, und in destabilisierender Abstoßung zwischen nichtbindenden Elektronenpaaren, wenn das Carbanion nicht in dieser Weise orientiert ist^[13]. Derartige Wechselwirkungen sollten in einem freien Carbanion stärker sein, als in einem Kontaktionenpaar. Wenn sich das C-Atom des Carbanions aus der bevorzugten Orientierung herausdreht, muß die Ladungsdichte am C-Atom zunehmen. Diese zusätzliche Ladungsdichte wird durch das Lithium in einem Kontaktionenpaar besser stabilisiert als in einem getrennten Ionenpaar.

Die Racemisierungsgeschwindigkeit von **3** in THF ist unabhängig von der Konzentration (0.04 bis 0.64 M), und die Anwesenheit von einem Moläquivalent des getrennten Ionenpaares Fluorenyllithium^[4d] hat keinen Einfluß auf die Racemisierungsgeschwindigkeit. Die Zwischenstufe I ist also nicht an der Reaktion beteiligt. Das Fluorenyllithium senkt allerdings die Koaleszenztemperatur (des Verlustes der Li–C-Kopplung) von -92 auf -112°C . Demnach könnte ein intermolekularer Li–Li-Austausch erfolgen.

Das komplexe Verhalten von **3** und **4** veranlaßte uns, ein System zu untersuchen, bei dem eindeutig zwischen Inversion und Rotation unterschieden werden kann. Das Organolithium-Reagens **5** ist, wenn keine Rotationsbarrieren auftreten, achiral, selbst wenn die Inversion langsam ist. Neben **5** wurde auch das verwandte $\text{PhS}(\text{PhSe})\text{CLiSiMe}_2\text{Ph}$ **6** untersucht. Beide sind sowohl in THF, als auch in THF-HMPA überwiegend voneinander getrennte Ionenpaare, und beide



zeigen bis mindestens -20°C diastereotope SiMe_2 -Gruppen. Bei einer Lösung von **5** in einer 1:3-Mischung aus THF-Ether koaleszieren die SiMe_2 -Signale bei -12°C ($\Delta G^{\ddagger} = 13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), wohingegen im Fall von **6** die Koaleszenz in einer 3:2-Mischung aus THF-Ether bei 7°C ($\Delta G^{\ddagger} = 14.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) eintritt. Die gemessene Barriere entspricht vermutlich der Rotation um die C-S-Bindung, die die chirale Konformation von **5** in die achirale überführt.

Diese Befunde liefern die Grundlage für das Verständnis eines ungewöhnlichen Aspektes im Verhalten von **3**: Je mehr HMPA zugegeben wurde, desto größer wurde die Racemisierungsbarriere des getrennten Ionenpaares ($T_c = -98^{\circ}\text{C}$ bei zwei Äquivalenten HMPA, -79°C bei drei Äquivalenten und -75°C bei sechs Äquivalenten). Das läßt vermuten, daß die Racemisierung des „getrennten Ionenpaares“ $\text{R}^{-}/\text{LiH}_3^{+}$ tatsächlich über ein Kontaktpaar verlaufen könnte. Wenn die Rotationsbarriere für das getrennte Ionenpaar **3** genauso hoch wie die für **5** und **6** gemessenen ist, dann erklärt ein Mechanismus unter Beteiligung einer Rekoordination des Lithiums an den Kohlenstoff (begleitet vom Verlust eines oder mehrerer koordinierter HMPA-Liganden) den geschwindigkeitsverlangsamenden Effekt hoher HMPA-Konzentrationen. Ohne Zweifel ist die Racemisierung mechanistisch komplex. Unseren Daten entspricht ein gekoppelter Inversions/Rotations-Prozeß, wobei die Inversion im Falle des Kontaktpaares in THF einen bedeutenden Anteil hat, während im Falle des (möglicherweise planaren) getrennten Ionenpaares in THF-HMPA die Rotation dominiert. Wir stellen uns einen Mechanismus vor, der es dem Lithium gestattet, sich durch seine Koordination an S oder Se ohne die Notwendigkeit der Ionenpaartrennung von einer Seite zur anderen zu bewegen. Gekoppelte Rotations/Inversions-Prozesse sind bei Sulfensäureamiden, die isoelektronisch mit Phenylthiocarbanionen sind, umfassend untersucht worden^[14].

Bei lithiierten Sulfonen^[6d, 15], bei denen Lithium an Sauerstoff koordiniert ist, treten beträchtliche Rotationsbarrieren auf, nicht aber bei lithiierten Sulfiden, Seleniden oder Silanen^[12]. Die starke Bevorzugung der äquatorialen Position durch das Lithium in lithiierten Dithianen^[16] entspricht hohen Rotationsbarrieren in acyclischen Systemen. Die Beobachtung einer diastereotopen CH_2 -Gruppe im Tetramethylethyldiamin(TMEDA)-Addukt von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li}$ ($\Delta G^{\ddagger} = 7 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[17], die mit dem Auftreten einer Inversionsbarriere gedeutet wird, schließt mit ein, daß auch bei C-P-Bindungen eine beträchtliche Rotationsbarriere auftritt. Die relativ hohen Epimerisierungsbarrieren von α -lithiierten Seleniden^[4a, 6a], Sulfiden^[4a, 5], Aminen^[6b] und Ethern^[3] müssen mit dieser Information aus einer neuen Perspektive betrachtet werden.

Eingegangen am 12. Mai 1993 [Z 6081]

- [1] a) E. J. Panek, B. L. Neff, H. Chu, M. G. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3996; R. Knorr, E. Latke, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3969; b) D. Seyferth, L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 883; H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2785.
- [2] a) G. Köbrich, D. Merkel, K. Imkamp, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2017; b) D. E. Applequist, A. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 862; H. M. Walborsky, F. J. Impastato, A. E. Young, *ibid.* **1964**, *86*, 3283.
- [3] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201; D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422.
- [4] Frühere Veröffentlichungen: a) H. J. Reich, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8994; b) für ein Cyclohexyllithiumderivat ist ein bimolekularer Mechanismus beschrieben worden: H. J. Reich, M. A. Medina, M. D. Bowe, *ibid.* **1992**, *114*, 11003; c) H. J. Reich, D. P. Green, *ibid.* **1989**, *111*, 8729; d) H. J. Reich, J. P. Borst, *ibid.* **1991**, *113*, 1835; e) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *ibid.* **1993**, *115*, 7041.
- [5] P. G. McDougal, B. D. Condon, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 789.
- [6] a) Selenide: R. W. Hoffmann, M. Julius, K. Oltmann, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7419; A. Krief, G. Evrard, E. Badaoui, V. de Beys, R. Dieden, *ibid.* **1989**, *30*, 5635; b) Amine: W. H. Pearson, A. C. Lindbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8546; S. T. Kerrick, P. Beak, *ibid.* **1991**, *113*, 9708;

- c) Bromide: R. W. Hoffmann, T. Ruhland, M. Bowersdorf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 195; d) Sulfone: H.-J. Gais, G. Hellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4439.
- [7] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224; G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277.
- [8] P. R. Raithby, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1011.
- [9] H.-J. Gais, J. Vollhardt, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1092.
- [10] a) E. Schaumann, C. Fries, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7033; b) D. I. Ager, M. B. East, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3983; J. Otera, Y. Niibo, H. Nozaki, *ibid.* **1989**, *54*, 5003; M. R. Myers, T. Cohen, *ibid.* **1989**, *54*, 1290.
- [11] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543; G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1399; D. Seebach, J. Gabriel, R. Hassig, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1083.
- [12] T. Ruhland, R. Dress, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 10.
- [13] J.-M. Lehn, G. Wipff, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1239; F. Bernardi, A. Bottoni, G. S. Valli, A. Venturini, *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, *120*, 301; P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arod, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467.
- [14] M. Raban, D. Kost, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3345.
- [15] H.-J. Gais, G. Hellmann, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 100.
- [16] E. L. Eliel, A. A. Hartmann, A. G. Abatjoglou, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1807.
- [17] G. Fraenkel, W. R. Winchester, P. G. Williard, *Organometallics* **1989**, *8*, 2308.

[Al⁺Bu]₆⁻: ESR-spektroskopischer Nachweis und ab-initio-Rechnungen**

Von Carsten Dohmeier, Mario Mocker, Hansgeorg Schnöckel*, Albert Löt, Uwe Schneider und Reinhart Ahlrichs*

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Perhalogenierte *clos*-Borate $[\text{BX}]_n^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit $n = 8-12$ ^[1-3] sind bereits seit längerer Zeit bekannt^[4]. Vor kurzem konnte auch eine erste analoge Aluminiumverbindung, $[\text{Al}/\text{Bu}]_{12}^{2-}$, charakterisiert werden^[5]. Wir berichten hier über den zweiten anionischen Aluminiumcluster, das Radikalanion $[\text{Al}/\text{Bu}]_6^{1-}$ ^[6]. Nach tetraedrischem $[(\text{AlCp})_4]^{9, 10}$ und ikosaedrischem $[\text{Al}/\text{Bu}]_{12}^{2-}$ ^[5] ist 1^{-} der erste von einer oktaedrischen Geometrie abgeleitete Aluminiumcluster.

Die Reaktion einer Lösung von AlCl_3 in Toluol und Diethylether^[11] mit $t\text{BuLi}$ ergibt eine tiefrote Lösung, aus der sich langsam LiCl abscheidet. NMR-spektroskopisch läßt sich ein einheitlicher Reaktionsverlauf nachweisen^[12]. Die Analyse des Produkts zeigt, daß es sich um eine Verbindung des einwertigen Aluminiums handelt^[13]. Nach Reduktion

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel[†], Dipl.-Chem. C. Dohmeier, Dipl.-Chem. M. Mocker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München

[†] Neue Adresse:
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 6980, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4290
Priv.-Doz. Dr. A. Löt
Institut für Physikalische Chemie der Universität München
Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. U. Schneider
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
Kaiserstraße 12, D-76131 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. J. Voigtländer für die Bereitstellung des ESR-Spektrometers.