

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 ($\Delta G^+ = 13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), wohingegen im Fall von **6** die Koaleszenz in einer 3:2-Mischung aus THF-Ether bei 7°C ($\Delta G^+ = 14.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) 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 Ionenpaars ($T_c = -98^{\circ}\text{C}$ bei zwei Äquivalenten HMPA, -79°C bei drei Äquivalenten und -75°C bei sechs Äquivalenten). Das läßt vermuten, daß die Racemisierung des „getrennten Ionenpaars“ $\text{R}^-/\text{LiH}_3^+$ tatsächlich über ein Kontaktionenpaar 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 geschwindigkeitsverlangsamen 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 Kontaktionenpaars in THF einen bedeutenden Anteil hat, während im Falle des (möglicherweise planaren) getrennten Ionenpaars 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 Tetramethyl-ethylenediamin(TMEDA)-Addukt von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li}$ ($\Delta G^+ = 7 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[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. Lattke, *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. Merk, 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. Bewersdorf, *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. Friese, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7033; b) D. J. Ager, M. B. East, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3983; J. Otera, Y. Niubo, 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. Bottini, 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*t*Bu]₆⁻: ESR-spektroskopischer Nachweis und ab-initio-Rechnungen**

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

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Perhalogenierte *closo*-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 Radikal anion $[\text{Al}/\text{Bu}]_6^{1-}$ ^[6]. Nach tetraedrischem $[(\text{AlCP})_4]^{10-}$ ^[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 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^[1+1], 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. Lötz
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. Voitländer für die Bereitstellung des ESR-Spektrometers.

der Lösung mit Na/K-Legierung sind in den NMR-Spektren kaum Veränderungen festzustellen. Lediglich das Protonenspektrum zeigt durch eine sehr breite Resonanz ($\delta = 1.4$) die Anwesenheit einer paramagnetischen Spezies an. Dies wird durch das ESR-Spektrum (Abb. 1) bestätigt. Die 31 Linien

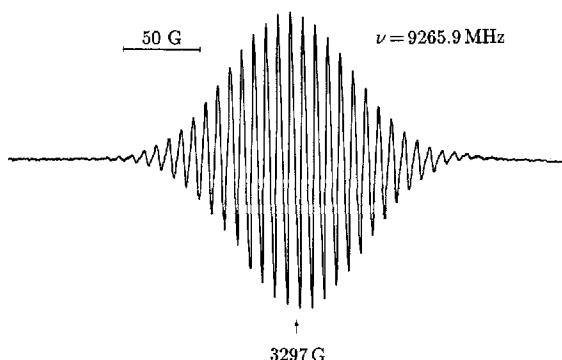
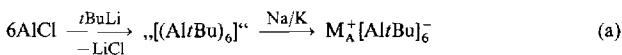


Abb. 1. ESR-Spektrum von $[\text{Al}(\text{tBu})_6]^-$ in C_6D_6 ($a(^{27}\text{Al}) = 8.2\text{G}$, $g = 2.008$).

weisen eindeutig auf eine Verbindung mit sechs äquivalenten Aluminiumatomen hin (^{27}Al : 100 %, $I = 5/2$). Die analoge Alkylierung von AlBr ^[14] an Stelle von AlCl führt ohne Reduktion zu Lösungen, die die gleichen NMR- und ESR-Spektren geben^[15]. Folglich kann für die ESR-spektroskopisch nachgewiesene Verbindung eine halogenhaltige Spezies ausgeschlossen werden. Da weder Isomerisierungen noch Eliminierungen der *tert*-Butylsubstituenten festzustellen sind, ist zu folgern, daß das Radikal anion $[\text{Al}(\text{tBu})_6]^- \mathbf{1}^{\cdot-}$ vorliegt. Die Isolierung von $[(\text{Al}(\text{tBu})_6)] \mathbf{1}$ und $\text{M}_\lambda^+ \mathbf{1}^-$ [Gl. (a)] ist



bislang nicht gelungen^[16]. Um dennoch Aussagen zur Struktur und Elektronenverteilung von $\mathbf{1}^{\cdot-}$ machen zu können, wurde eine Geometrieoptimierung^[17] auf SCF-Niveau durchgeführt. Ergänzend wurden mit diesen Methoden auch AlBu und $\mathbf{1}$ untersucht.

Nach den Wade-Regeln sollten Al_6 -Käfige nur als Dianion einen perfekten Oktaeder bilden. Bei neutralen Verbindungen oder Monoanionen führt ein oktaedrischer Käfig jedoch zu einer Besetzung des HOMOs t_{2g} mit vier bzw. fünf Elektronen und damit zu einer Jahn-Teller-Verzerrung, die im Rahmen der SCF-Näherung verifiziert wurde. Alle Rechnungen wurden in der Symmetrie D_{3d} durchgeführt (siehe Abb. 2), da dies die höchstmögliche Symmetrie ist, die mit *tBu*-Gruppen als Liganden vereinbar ist, auf sechs äquivalente Al-Atome führt und außerdem einen stetigen Über-

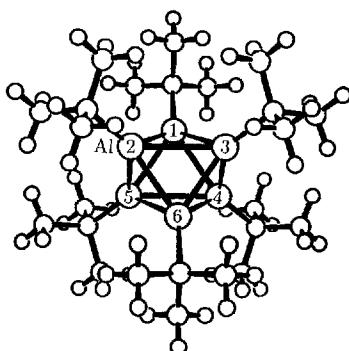
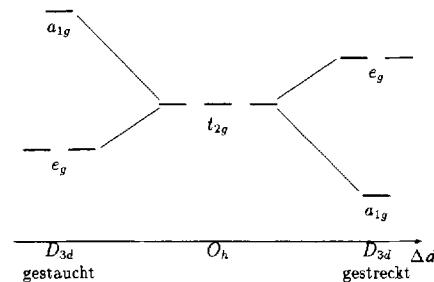


Abb. 2. Kugel-Stab-Modell der mit ab-initio-Methoden berechneten Struktur von $[\text{Al}(\text{tBu})_6]$ (D_{3d} -Symmetrie).

gang zwischen Oktaeder und Ring erlaubt^[18]. Dann resultiert aus dem t_{2g} -HOMO im Oktaeder ein a_{1g} - und ein e_g -Orbital, deren energetische Abfolge davon abhängt, ob entlang einer dreizähligen Achse gedehnt oder gestaucht wurde (Schema 1). Es wurden alle Zustände untersucht, die



Schema 1. Korrelationsdiagramm des HOMOs oktaedrischer Al_6 -Verbindungen bei Verzerrung nach D_{3d} . Δd = Abstandsänderung.

durch Besetzung dieser a_{1g} - und e_g -Orbitale mit insgesamt vier oder fünf Elektronen entstehen (Tabelle 1 und 2 für 3 bzw. 1)^[19]. Die Analyse der SCF-MOs zeigt, daß diese Orbitale auf den Al_6 -Käfig beschränkt sind, d. h. daß die *tBu*-Liganden nur sehr geringe Beiträge haben^[20].

Tabelle 1. Die Konfiguration von $[(\text{Al}(\text{tBu})_6)]$ in der Symmetrie D_{3d} , Atombezeichnung wie in Abbildung 2, Energien relativ zu $^3A_{1g}$ ($a_{1g}^0 e_g^4$, $E_{\text{SCF}} = -2389.35068$ a.u.).

Zustand	$^1A_{1g}$ ($a_{1g}^0 e_g^4$)	3E_g ($a_{1g}^1 e_g^3$)	$^3A_{2g}$ ($a_{1g}^2 e_g^2$)
ΔE_{SCF} [kJ mol ⁻¹]	+12	+12	0
ΔE_{Hex} [kJ mol ⁻¹]	-536	-536	-548
$d(\text{Al1}-\text{Al2})$ [pm]	289.1	275.2	262.7
$d(\text{Al1}-\text{Al4})$ [pm]	258.2	267.2	281.1
$d(\text{Al}-\text{C})$ [pm]	201.1	201.0	201.3

Tabelle 2. Die Konfigurationen von $[\text{Al}(\text{tBu})_6]$ in der Symmetrie D_{3d} , Atombezeichnungen wie in Abbildung 2, Energien und Elektronenaffinitäten relativ zu $^3A_{1g}$ ($a_{1g}^2 e_g^2$, $E_{\text{SCF}} = -2389.35068$ a.u.).

Zustand	$^2A_{1g}$ ($a_{1g}^1 e_g^4$)	2E_g ($a_{1g}^2 e_g^3$)
ΔE_{SCF} [kJ mol ⁻¹] (eV)	-143 (-1.48)	-128 (-1.33)
$\epsilon(\text{HOMO})$ [eV]	-2.59	-2.52
$d(\text{Al1}-\text{Al2})$ [pm]	275.2	263.9
$d(\text{Al1}-\text{Al4})$ [pm]	261.7	272.7
$d(\text{Al}-\text{C})$ [pm]	203.4	203.5

Für das neutrale System und das Anion liegen mehrere Konfigurationen vor, die untereinander jeweils nur um wenige kJ mol⁻¹ separiert sind, die sich aber in der Struktur des Al_6 -Käfigs erheblich unterscheiden. Das wichtigste Resultat ist die bemerkenswerte Stabilität der Hexamere bezüglich sechs monomerer Einheiten [Gl. (b)]^[21].

$$\Delta E_{\text{Hex}} = 6 E(\text{Al}/\text{Bu}) - E([(Al)/\text{Bu}]) \approx 540 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{b})$$

Die vertikale Elektronenaffinität des neutralen Clusters läßt sich zum einen aus der Energiedifferenz von Neutralteilchen und Anion (Geometrie des Neutralteilchens) zu

$$E_A = 1.41 \text{ eV } (a_{1g}^0 e_g^4 \rightarrow a_{1g}^1 e_g^4) \text{ und } E_A = 1.24 \text{ eV } (a_{1g}^2 e_g^2 \rightarrow a_{1g}^2 e_g^3)$$

abschätzen, zum anderen mit Koopmans' Theorem aus der HOMO-Energie des Anions^[22]:

$$E_A = 2.14 \text{ eV} (a_{1g}^0 e_g^4 \rightarrow a_{1g}^1 e_g^4) \text{ und } E_A = 2.33 \text{ eV} (a_{1g}^2 e_g^2 \rightarrow a_{1g}^2 e_g^3)$$

Obwohl die berechneten Al-Al-Abstände zwischen 258 und 289 pm variieren (Tabelle 1 und 2), liegen die mittleren Al-Al-Abstände in allen betrachteten Fällen bei 271 ± 3 pm und damit in dem Bereich, der auch für AlX-Tetramere typisch ist^[10].

Die D_{3d} -Symmetrie eines $[\text{AlR}]_6^-$ -Anions erscheint auch im Vergleich zu den Bindungsverhältnissen in $[\text{nBu}_4\text{N}] [\text{B}]_6^-$ ^[7, 8] plausibel. Dessen (zwei kristallographisch verschiedene) Anionen (C_i -Symmetrie) zeigen innerhalb der Dreiecke B1,B2,B3 und B4,B5,B6 (Numerierung analog Abb. 2) deutlich längere B-B-Bindungen (175–191 pm) als zwischen diesen Dreiecken (165–170 pm). Somit liefert die verzerrte D_{3d} -Symmetrie der $[\text{B}]_6^-$ -Einheit – in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen an **1'** – ein zusätzliches Argument dafür, daß Al_6^- -Cluster mit D_{3d} -Struktur für die Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums verantwortlich sind.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt. NMR-Spektren (C_6D_6 , 25 °C): Joel-GSX-270-Spektrometer (^1H , ^{13}C , ^{27}Al ; TMS bzw. externes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ als Standard). ^{27}Li -NMR (Bruker-AC-200, externes $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$ als Standard). ESR-Spektren wurden an einem Varian-E-Line(E101)-Spektrometer aufgenommen.

1: 6.6 mL einer Lösung von 2 mmol AlCl in Toluol/Diethylether (3:1) wurden bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 2.24 mmol $t\text{BuLi}$ in 6 mL Pentan versetzt; nach 18 h wurde auf Raumtemperatur erwärmt, und nach weiteren 24 h wurde die dunkelrote Lösung filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine analog hergestellte Lösung wurde mit 90 mg Na/K-Legierung (1:3) versetzt und 24 h bei $+4^\circ\text{C}$ gerührt. Die entstandene, nochmals dunkler gewordene Lösung wurde wiederum filtriert. Eine Probe wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, in C_6D_6 aufgenommen und für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen verwendet. Die nach 24 h Reduktionszeit ermittelte Ausbeute an **1** kann ESR-spektroskopisch zu ca. 5% abgeschätzt werden (es wurden Relativmessungen mit dem Konzentrationsstandard 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl in C_6D_6 durchgeführt).

Eingegangen am 11. November 1992,
veränderte Fassung am 4. Mai 1993 [Z 5675]

- [1] W. H. Knott, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159.
- [2] E. H. Wong, R. M. Kabbani, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 451.
- [3] R. M. Kabbani, E. H. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 462.
- [4] $[\text{BCl}]_6^{2-}$ und $[\text{BCl}]_6^-$ lassen sich elektrochemisch zu stabilen Radikal-anionen oxidieren ($[\text{BCl}]_6^{2-} : [2], [\text{BCl}]_6^- : \text{E. H. Wong, M. G. Gatter, R. M. Kabbani, Inorg. Chim. Acta}$ **1982**, *57*, 25).
- [5] W. Hiller, K.-W. Klinkhamer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [6] In der Borchemie sind $[\text{BtBu}]_6$, (S. L. Emery, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6790), $[\text{BtBu}]_4$ (T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173; T. Davan, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 250) und $[\text{BtBu}]_5^-$ bekannt; letzteres wurde ESR-spektroskopisch charakterisiert (H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17).
- [7] A. Heinrich, H.-L. Keller, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 184.
- [8] Auch die oktaedrischen Clusteranionen $[\text{BX}]_6^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) konnten vor kurzem charakterisiert werden (J. Thesing, J. Baurmeister, W. Preetz, D. Thiery, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 800 und [7]).
- [9] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [10] Strukturen und spektroskopische Eigenschaften von $[(\text{AlCp})_6]$ (a) und $[(\text{Al}(\text{SiBu}_3)_4)]$ (b) wurden theoretisch berechnet: (a): R. Ahlrichs, M. Ehrlig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 227; (a) + (b): J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402; (b): U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 353. Der Nachweis dieser Verbindungen gelang spektroskopisch.
- [11] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [12] ^1H : $\delta = 1.21(\text{s}), ^{13}\text{C}$: $\delta = 30.5, ^{27}\text{Al}$: $\delta = 160$ ($\omega_{1/2} = 3000$ Hz). Signale bei ^1H : $\delta = 0.69(\text{t}), 3.52(\text{q}), ^{13}\text{C}$: $\delta = 13.3, 67.8$ und ^{27}Li : $\delta = -0.4$ ordnen wir nicht abgetrenntem $\text{LiCl} \cdot (\text{OEt}_2)_x$ zu (Verhältnis OEt_2 zu $t\text{Bu}$ 1:2.5).
- [13] Die filtrierte Lösung wurde mit $\text{HCl}_{\text{hautkonz.}}$ protolysiert und die entstandene H_2 -Menge ($\text{Al}^{3+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2$) mit dem Gesamtaluminumgehalt korriert. Die mittlere Oxidationsstufe für Al ergibt sich zu 1 ± 0.3 .
- [14] M. Mocker, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.

[15] In diesem Fall wirken möglicherweise subvalente Al-Br-Spezies als Reduktionsmittel.

[16] Aus den NMR-Spektren [12] ist für das aus AlCl und $t\text{BuLi}$ gebildete Primärprodukt eine sehr symmetrische Struktur abzuleiten. Wir halten die Bildung des Hexamers **1** gemäß Gleichung (a) für plausibel, denn die aus den quantenchemischen Rechnungen resultierende hohe Al-Al-Bindungsenergie in alkylierten Aluminiumclustern (siehe auch [10]) hat zur Folge, daß Oligomere $[(\text{Al}/t\text{Bu})_n]$ mit $n < 6$ gegenüber dem Hexamer energetisch benachteiligt sind, während die Spaltung größerer Cluster unter den gegebenen experimentellen Bedingungen sehr unwahrscheinlich ist. Außerdem gibt es weder im ESR- noch in den NMR-Spektren Hinweise auf Radikal-anionen oder Dianionen, die nach Reduktion anderer Oligomere zu erwarten wären.

[17] Die Berechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165) auf IBM-RISC-6000-Workstations durchgeführt. Die offensichtlichen Moleküle wurden nach dem RHF-Formalismus behandelt (C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 179). Basissätze: Al: (10s7p)/[4s3p] + d ($\eta = 0.30$); C (quartär): (7s4p)/[3s2p] + d ($\eta = 0.80$), C (primär): (6s3p)/[2s1p]; H: (3s)/[1s]. Die ersten beiden Basissätze wurden am Atom und die beiden letzten am Neopantan vollständig energieoptimiert (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571).

[18] Für die Modellverbindung $[(\text{AlMe})_6]$ wurde durch eine SCF-Kraftkonstantenrechnung die erhaltene Struktur als lokales Minimum verifiziert.

[19] Für die energetisch relativ hochliegenden Zustände 3E_g ($a_{1g}^1 e_g^3$) und 2E_g ($a_{1g}^2 e_g^3$) ist anzumerken, daß nach dem Jahn-Teller-Theorem eine weitere Symmetrieverniedrigung zu erwarten ist, die zu nicht-äquivalenten Al-Atomen führt.

[20] Eine Mulliken-Populationsanalyse zeigt, daß die Elektronen in den hochliegenden a_{1g} - und e_g -Orbitalen zu mehr als 99% auf den Al_6 -Käfig lokalisiert sind.

[21] Die Einbeziehung der Korrelationsenergie im Rahmen der Störungsrechnung 2. Ordnung (MP2) erhöht bei der Modellverbindung $[(\text{AlMe})_6]$ die Stabilisierung von 540 kJ mol^{-1} um 320 kJ mol^{-1} auf 860 kJ mol^{-1} . Das entspricht den Verhältnissen in den AlX-Tetrameren, wo MP2 eine Stabilisierung von 50 kJ pro mol AlX liefert.

[22] Durch die Vernachlässigung der Orbitalrelaxation überschätzt Koopmanns' Theorem die Elektronenaffinität systematisch.

Gekoppelte Aktivierung von molekularem Sauerstoff sowie von C-H- und C-C-Bindungen in Gasphasenreaktionen von O_2 mit $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ ($\text{M} = \text{Sc-Zn}$)**

Von *Detlef Schröder und Helmut Schwarz**

Professor Rudolf Zahradník gewidmet

In biologischen Systemen sind Eisenverbindungen essentiell für Transport, Speicherung und Aktivierung von molekularem Sauerstoff^[11]; Eisen enthaltende Proteine, wie Cytochrome oder Ferredoxine, sind von besonderer Bedeutung in zahlreichen Redoxprozessen einschließlich der Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen^[21]. In der Effizienz und Vielseitigkeit biologisch wichtiger Oxidationsreaktionen stehen den Eisenverbindungen nur noch Kupferkomplexe nahe^[31]. Es stellt sich die Frage, ob die außergewöhnliche Rolle dieser Elemente eine intrinsische Eigenschaft der Metalle ist oder ob die Reaktivität durch eine spezielle Ligandenumgebung im biologischen System bedingt wird. In Gasphasenexperimenten können modellhaft die Einflüsse von Liganden, Gegenionen, Solvathüllen, Aggregaten etc. weitgehend ausgeschaltet werden, und es läßt sich die spezifische Rolle eines Übergangsmetall-Kations M^+ in der gekoppelten Aktivierung von molekularem Sauerstoff^[4] und von C-H- und C-C-Bindungen experimentell untersuchen. Wir berichten hier

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

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