

nutzt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Selektion von Antikörpern, die selbst unter exotisch anmutenden Bedingungen, z.B. in Gegenwart organischer Lösungsmittel oder toxischer Substanzen, funktionieren könnten.

- [1] R. A. Lerner, A. S. Kang, J. D. Bain, D. R. Burton, C. F. Barbas III, *Science* **1992**, 258, 1313–1314; A. S. Kang, T. M. Jones, D. R. Burton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, 88, 11120–11123; C. F. Barbas III, E. Björling, F. Chiodi, N. Dunlop, D. Chababa, T. M. Jones, S. L. Zebede, M. A. Persson, P. L. Nara, E. Norrby, D. R. Burton, *ibid.* **1992**, 89, 9339–9343; D. R. Burton, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 405–411.
 [2] S. M. Barbas, P. Ghazal, C. F. Barbas III, D. R. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2161–2162.
 [3] A. Skerra, A. Plückthun, *Science* **1988**, 240, 1038–1041; M. Better, C. P. Chang, R. R. Robinson, A. H. Horvitz, *ibid.* **1988**, 240, 1041–1043.

- [4] J. W. Larrick, Y. L. Chiang, R. Cheng-Dong, G. Senyk, P. Casali, *Prog. Biotechnol.* **1988**, 5, 231; R. Orlandi, D. H. Güssow, P. T. Jones, G. Winter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 3833–3837.
 [5] W. D. Huse, L. Sastry, S. A. Iverson, A. S. Kang, M. Alting-Mees, D. R. Burton, S. J. Benkovic, R. A. Lerner, *Science* **1989**, 246, 1275–1281.
 [6] G. P. Smith, *Science* **1985**, 228, 1315–1316; J. K. Scott, G. P. Smith, *ibid.* **1990**, 249, 386–390.
 [7] J. McCafferty, A. D. Griffiths, G. Winter, D. J. Chiswell, *Nature* **1990**, 348, 552–554; A. S. Kang, C. F. Barbas III, K. D. Janda, S. J. Benkovic, R. A. Lerner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, 88, 4363–4366; C. F. Barbas III, A. S. Kang, R. A. Lerner, S. J. Benkovic, *ibid.* **1991**, 88, 7978–7982; T. Clackson, H. R. Hoogenboom, A. D. Griffiths, G. Winter, *Nature* **1991**, 352, 624–628.
 [8] Y.-C. J. Chen, T. Danon, L. Sastry, M. Mubarak, K. D. Janda, R. A. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 357–358.
 [9] B. Posner, J. Smiley, I. Lec, S. Benkovic, *Trends Biochem. Sci.* **1994**, 19, 145–150; J. D. Stewart, S. J. Benkovic, *Int. Rev. Immunol.* **1993**, 10, 229–240.

Anorganische Synthesechemie von und mit Hochtemperaturspezies am Beispiel subvalenter Aluminiumhalogenide

Jörg J. Schneider*

Durch die Pionierarbeiten von P. L. Timms vor nunmehr 20 Jahren wurde zum ersten Mal das Synthesepotential subvalenter, d. h. unterhalb der maximalen Gruppenwertigkeit liegender Verbindungen EX_n , insbesondere der dritten und vierten Hauptgruppe und hier speziell mit $E = B$ und Si , erschlossen^[1] (Schema 1). Zur Erzeugung und weiteren Umsetzung dieser Teilchen mit geeigneten Reaktionspartnern wurde eine Reihe spezieller Arbeitstechniken entwickelt, insbesondere auch, um solche Hochtemperatur(HT)-Spezies im Labormaßstab in präparativen Mengen handhabbar zu machen^[1, 2]. Mittlerweile ist eine Vielzahl derartiger Moleküle experimentell zugänglich (Tabelle 1). Zur Synthese bedient man sich zumeist Dis- und Komproportionierungsreaktionen (Schema 2). In allen Fällen ist dabei als zweiter Schritt nach der eigentlichen Synthese bei meist hoher Temperatur das Abfangen bei tiefer Temperatur, z.B. bei

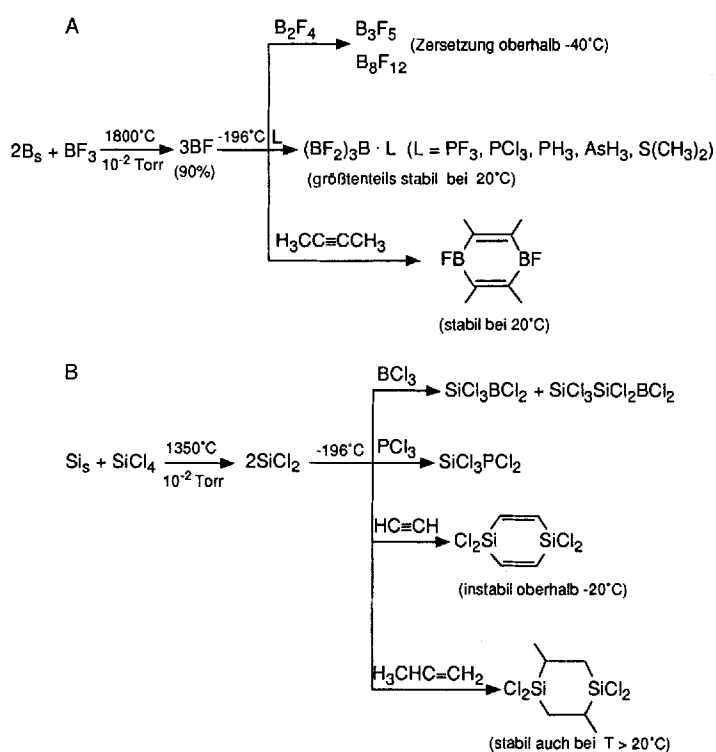


Tabelle 1. Einige ausgewählte Beispiele präparativ zugänglicher, subvalenter HT-Spezies von Hauptgruppenelementen [2 b].

BF	CS	
BCl	CF ₂	
BCl ₂	CBr ₂	
B ₂ O ₂		
AlCl	SiO	P ₂
AlF	SiS	PF
	SiC	PN
	SiF ₂	PF ₂
	SiCl ₂	

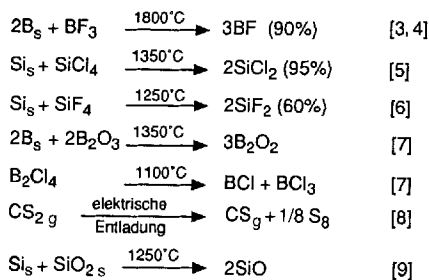
[*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider^[+]
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

[+] Neue Adresse:
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
 Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen
 Telefax: Int. + 201/183-2402

Schema 1. Ausgewählte Cokondensationsreaktionen der subvalenten HT-Spezies BF (A) und SiCl₂ (B) mit organischen und anorganischen Verbindungen bei -196°C .

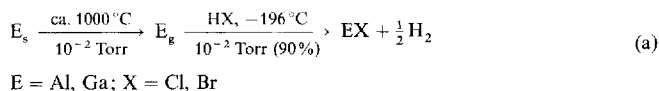
-196°C , notwendig, um die außerordentliche Reaktivität dieser Moleküle „zu bändigen“. So weisen die Zentralatome aller in Tabelle 1 vorgestellten HT-Moleküle Koordinationszahlen auf, die weit unterhalb ihrer maximalen Koordinationszahl liegen, was ihre hohe Reaktivität begründet. Die schonende Um-

setzung dieser Moleküle mit geeigneten Reaktanten im Temperaturintervall von -196°C bis Raumtemperatur führt zu weitgehend selektiven Reaktionen. Hat der Experimentator erst die Hürden, die aus den in vielerlei Hinsicht herausfordernden Versuchsbedingungen bei der Synthese solcher Verbindungen resultieren, überwunden, so wird er mit ansprechenden Ausbeuten und der bereits erwähnten außerordentlich hohen Reaktivität dieser ungewöhnlichen Moleküle belohnt, die eine reichhaltige Synthesechemie auch noch bei sehr tiefen Temperaturen zuläßt. Das mögliche Potential von subvalenten HT-Spezies, insbesondere des Aluminiums, wurde in der jüngsten Zeit wiederentdeckt.



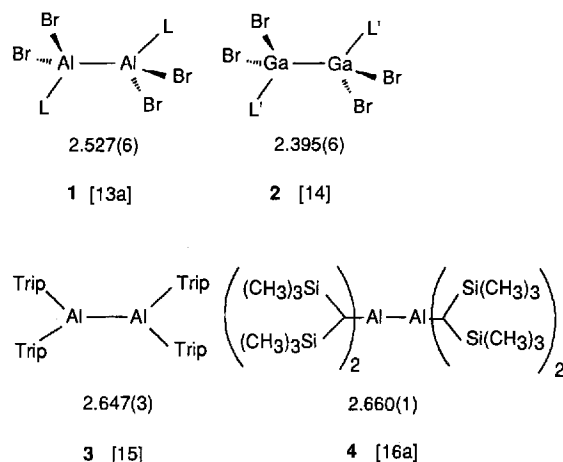
Schema 2. Dis- und Komproportionierungsreaktionen zur Synthese subvalenter HT-Verbindungen von Elementen der dritten und vierten Hauptgruppe mit Angabe der Literaturstellen. Der Druck liegt für alle Reaktionen bei $<10^{-1}$ Torr.

Speziell auf die Erzeugung von subvalentem EX (E = Al, Ga; X = Cl, Br) und die Erforschung seiner Reaktionschemie hat sich der Arbeitskreis von H. Schnöckel seit einiger Zeit spezialisiert. AlX und GaX werden hier durch Cokondensation aus atomarem Al bzw. Ga und HX-Gas in sehr guten Ausbeuten erhalten [Gl. (a)]^[10].



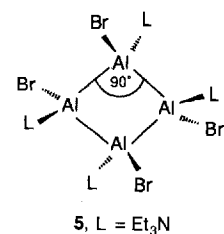
Nachdem anfänglich die eigentliche Synthese, die Matrixisolation und das spektroskopische Studium dieser HT-Spezies im Vordergrund der Arbeiten standen, sind es in letzter Zeit präparativ orientierte Untersuchungen, insbesondere des Alandiyls AlCl, mit denen wichtige Beiträge zur Chemie von Al^I und neuerdings auch Al^{II} erbracht wurden. Entscheidend für den präparativen Durchbruch in dieser Hochtemperaturchemie war die Beobachtung, daß sowohl AlCl als auch das schwerere Homologe GaCl als metastabile Moleküle herstellbar und in einer Mischung aus Toluol und Diethylether eine geraume Zeit bei tiefer Temperatur haltbar sind. Spektakuläres Ergebnis dieser Studien war z.B. die Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Al}]_4$ ^[11], dem ersten homoeleptischen $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Al}$ -Cluster, über den bereits in einem früheren Highlight berichtet wurde^[12]. Vor kurzem wurde wiederum von der Gruppe um H. Schnöckel über die Synthese und Charakterisierung von Donor-stabilisiertem AlBr₂, **1** (Schema 3)^[13], einem bei Raumtemperatur stabilen, subvalenten Aluminium(II)-halogenid berichtet. Die vergleichbare Verbindung **2** des schwereren Homologen Gallium ist schon seit geraumer Zeit bekannt und strukturell charakterisiert^[14]. Donor-stabilisiertes AlBr₂ bildet sich durch Komproportionierung aus

der Cokondensationslösung von AlBr und Anisol, in der auch 10 % AlBr₃ vorliegen. Das eigentliche Primärprodukt der Reaktion AlBr₂ wird durch das Donorsolvens Anisol (L) bei -30°C als stabiler Komplex Al₂Br₄ · L₂ **1** abgefangen. Das Vorliegen der „Verunreinigung“ AlBr₃ im Cokondensat ist damit entscheidend für die In-situ-Bildung der neuen Al^{II}Br₂-Spezies. Der Umweg über AlBr bei der Synthese von **1** ist notwendig, da AlBr₂ nicht direkt aus Al-Atomen und HBr in präparativem Maßstab zugänglich ist^[13b]. In festem Zustand disproportioniert **1** nicht in Al^I- und Al^{III}-Verbindungen.



Schema 3. E-E-Bindungslängen [Å] in den subvalenten Verbindungen **1**–**4**. L = Anisol, L' = 1,4-Dioxan, Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

In **1** ist der Al-Al-Abstand deutlich kürzer als in anderen Organoalanen wie **3** und **4** und ähnelt eher dem, der für das Radikalanion **3**^{•−} ermittelt wurde. Bei der Einelektronenreduktion von **3** und **4** zu **3**^{•−} bzw. **4**^{•−} treten starke Bindungsverkürzungen der zentralen Al-Al-Bindung auf ($\Delta d(\text{Al-Al}) = 0.17$ ^[15] bzw. 0.13 Å ^[16]), für die zusätzliche π -Bindungsanteile in den Radikalanionen die Ursache sein sollen. Geht man – rein hypothetisch – von einer gleichartigen Verringerung der Al-Al-Abstandes wie bei der Reduktion von **3** und **4** beim Übergang **1** → **1**^{•−} aus, so würde möglicherweise ein Al₂-System mit noch kürzerem E-E-Abstand als bislang in **3**^{•−} und **4**^{•−} nachgewiesen resultieren. H. Schnöckel et al. gelang es jetzt auch, Et₃N-donorstabilisiertes AlBr, **5**, herzustellen und spektroskopisch wie auch strukturell zu charakterisieren. Darüber wurde vor kurzem in der *Angewandten Chemie* berichtet^[17]. Anders als das donorstabilisierte AlBr₂ **1** liegt **5** im Kristall als tetramere Verbindung [BrAl ← NEt₃]₄ mit quadratischem Al₄-Gerüst vor. Die Al-Al-Bindungslängen in **5** liegen mit $2.643(3) \text{ Å}$ im Bereich von Al-Al-Einfachbindungslängen^[11, 15, 16a].



5 bildet sich im Gegensatz zu **1** bereits bei ca. -100°C aus der Cokondensationsmischung (AlBr/Toluol und Et₃N). Demnach erfolgt unter diesen Reaktionsbedingungen keine effiziente Bildung von AlBr₂ aus AlBr und AlBr₃, wie dies bei der Synthese von **1** angenommen wird, und es kommt daher auch nicht zur Bildung eines Aluminium(II)-Systems. Erst ab ca. -30°C setzt

die eigentliche Komproportionierungsreaktion zwischen AlBr und AlBr_3 unter Bildung von AlBr_2 ein^[13]. Somit ist das Abfangen der HT-Spezies AlBr mit dem jeweiligen Donorsolvens im richtigen Temperaturintervall von entscheidender Bedeutung für die Bildung von Molekülen AlX oder AlX_2 bei diesen Synthesen. Dieser Sachverhalt wird bei weiteren Studien mit AlX , möglicherweise auch mit GaX , sicherlich zu berücksichtigen sein. Für die Formulierung von **5** als Aluminium(I)-bromid sprechen die im Vergleich zu **1**^[13] und AlBr_3 ^[18] stark vergrößerten Al-Br-Abstände. Das gleiche gilt für die Al-N-Abstände, wenn man sie mit denen der NH_3 - und Me_3N -Addukte von AlBr_3 ^[19] vergleicht. Diese Beobachtungen sind in Einklang mit der zunehmenden Größe der Ionen in der Reihenfolge $\text{Al}^{3+} < \text{Al}^{2+} < \text{Al}^+$.

Mit der Synthese von **5** gelang die zweite Erzeugung eines homonuclearen Al_4 -Clustersystems aus monomerem AlX . Es bleibt abzuwarten, ob, wie im Falle von $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Al}_4$ ^[20] bereits geschehen, für **5** und möglicherweise auch für **1** ein konventioneller präparativer Zugang zu diesen ungewöhnlichen Al^{I} - und Al^{II} -Verbindungen gefunden wird. **1** bietet sich als Edukt für die Synthese anderer Dialane(4) an, da die E-E-Bindung bereits vorhanden ist und die Halogenidsubstitution leicht erfolgen sollte. Am Beispiel der schwereren Elementhomologen Ga und In wurde dies bei Verbindungen des Typs **2** bereits gezeigt^[21]. Dies eröffnet einen alternativen Zugang zu dieser Verbindungskategorie, die bislang nur über die Reduktion von Dialkylelementhalogeniden zugänglich ist^[22].

Die präparative Synthesechemie unter extremen Bedingungen, sei es in Form der Verwendung von freien Atomen oder, wie in diesem Bericht vorgestellt, hochreaktiver, subvalenter Moleküle, hat einmal mehr gezeigt, daß sie einen festen Platz unter den präparativen Verfahren verdient, erbringt sie doch immer wieder überraschende Ergebnisse in Form so unerwarteter Moleküle wie **1** und **5**. In diesem Zusammenhang sei abschließend noch der spekulative Blick auf den Nachbarn des Aluminiums in der vierten Hauptgruppe erlaubt. Vielleicht existieren ja hier, ganz analog wie bei AlX und GaX , auch für das SiX_2 ^[23] oder auch das SiO – zwei durchaus präparativ zugängliche subvalente HT-Spezies – unerwartete Möglichkeiten zur Stabilisierung, so daß auch komplexgebundenes SiO , sei es an Hauptgruppen- oder an Übergangsmetallzentren (analog zum CO ?), für die Zukunft auf diesem Wege vielleicht erreichbar ist.

- [1] a) P. L. Timms in *Cryochemistry* (Hrsg.: M. Moskovits, G. A. Ozin), Wiley, New York, 1976, Kap. 2, S. 9, zit. Lit.; b) speziell Bor- und Siliciumsubhalogenide: P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* 1973, 6, 118.
- [2] a) A. G. Massay, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1983, 26, 1; b) eine Übersicht über bislang präparativ zugängliche HT-Spezies findet sich z.B. in W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry. A Unified Approach*, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1993, S. 473.
- [3] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 4585.
- [4] R. W. Kirk, P. L. Timms, D. L. Smith, W. Airey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1392.
- [5] D. L. Smith, R. W. Kirk, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 295.
- [6] P. S. Maddren, Dissertation, University of Bristol, England, 1975.
- [7] K. J. Klabunde, C. M. White, H. F. Efnor, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 1778.
- [8] K. J. Klabunde, E. Moltzen, A. Senning, *Chem. Rev.* 1988, 88, 391.
- [9] E. Schaschel, D. N. Gray, P. L. Timms, *J. Organomet. Chem.* 1972, 35, 69.
- [10] a) H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B* 1976, 31, 1291; b) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* 1978, 50, 275, 267; c) M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2895; d) M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenberg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, 604, 35; e) D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1059.
- [11] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 1991, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 564.
- [12] P. Paetzold, *Angew. Chem.* 1991, 103, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 544.
- [13] a) M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 1994, 106, 946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 862; b) über die spektroskopische Charakterisierung von donorfreiem AlX_2 berichteten bereits G. A. Olah, O. Farooq, S. M. Farnia, M. R. Bruce, F. L. Clouet, P. M. Morton, G. K. S. Prakash, R. C. Stevens, R. Bau, K. Lammertsma, S. Suzer, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3231.
- [14] a) J. C. Beamish, R. W. H. Small, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 220; b) R. W. H. Small, I. J. Worall, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1982, 38, 250.
- [15] R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2983.
- [16] a) W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 1988, 43, 1113; b) C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* 1993, 105, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 388.
- [17] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1754.
- [18] P. A. Akishin, N. G. Rambidi, E. Z. Zasov, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* 1959, 4, 167.
- [19] a) M. Hargittai, I. Hargittai, V. P. Spiridonov, M. Pellisier, J. F. Labarre, *J. Mol. Struct.* 1975, 24, 27; b) M. Hargittai, I. Hargittai, V. P. Spiridonov, A. A. Ivanov, *ibid.* 1977, 39, 225; c) D. F. Grant, R. C. G. Killeen, J. L. Lawrence, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1969, 25, 377.
- [20] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1729.
- [21] a) W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* 1989, 364, 289; b) W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *ibid.* 1989, 368, 139.
- [22] W. Uhl, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1386.
- [23] Die Komplexierung von SiCl_2 auf klassischem Wege gelang erstmals G. Schmid, H. J. Balk, *Chem. Ber.* 1970, 103, 2240.