

- [25] Wir danken Frau Dr. I. Block, Staatliches Untersuchungsamt, Oldenburg, für die atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung des Kupfergehalts in unseren Proben.
- [26] M. C. Linder, *Biochemistry of Copper*, Plenum, New York, 1991, S. 5–6.
- [27] M. Daunerer, *Klinische Toxikologie*, Bd. 8, III-9.3, ecomed, Landsberg, 1981.
- [28] Wir verwenden einen geringen Überschuß an Kupfer, da dadurch die Reaktion beschleunigt wird. Bei einer Reaktion werden ca. 30% des Kupfers oxidiert. Das Kupfer-Kupferiodid-Gemisch kann zweimal als Initiator wieder eingesetzt werden. Der Einsatz von 1.3 Äquivalenten Kupfer – wenn auch dreimal verwendbar – erscheint hoch, gerade unter ökologischen Gesichtspunkten. Hinsichtlich Preis und Gewicht ist die eingesetzte Menge an Kupfer im Vergleich zu denen der angeführten Übergangsmetallkomplexe [9–13], z.B. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, niedrig. Darüber hinaus ist die Abtrennung oder gar Rückgewinnung der homogenen Katalysatoren oft schwierig oder nicht möglich, die von Kupfer bei unserer Reaktionsführung aber völlig unproblematisch. Auch eine Reaktions-temperatur von 130 °C erscheint unter ökologischen Gesichtspunkten durchaus angemessen, wenn man bedenkt, daß wir etwa bei dieser Temperatur unsere Speisen garen.

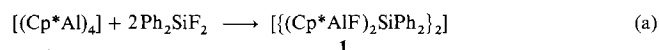
Synthese und Struktur von metallorganischen Verbindungen mit $(\text{Al}_2\text{Si})_2$ - und Al_3Sb_2 -Gerüsten**

Stephan Schulz, Torsten Schoop, Herbert W. Roesky*,
Ludger Häming, Alexander Steiner und
Regine Herbst-Irmer

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Über die Reaktivität von metallorganischen Verbindungen mit Elementen der 13. Gruppe des Periodensystems in der Oxidationsstufe I ist nur wenig bekannt. Dies beruht im Falle von Indium und Thallium auf der Beständigkeit der Verbindungen mit einwertigem Metall und bei Aluminium und Gallium darauf, daß derartige Verbindungen erst seit kurzer Zeit präparativ zugänglich sind^[1–3]. Seitdem wir eine einfache Synthese für $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, gefunden haben, beschäftigen wir uns eingehend mit der Reaktivität dieser Verbindung^[3]. Aluminium(I)-Verbindungen reagieren vorzugsweise zu Verbindungen mit dem Metall in der Oxidationsstufe III, wie an wenigen Beispielen gezeigt werden konnte^[3–5]. Es stellte sich nun die Frage, wie sich $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ gegenüber Verbindungen verhält, die thermodynamisch sehr stabile Si-F-Bindungen (Bindungsenergie Si-F 543 kJ mol⁻¹ (exp.))^[6] enthalten. Für den Verlauf solcher Reaktionen ist neben der Neigung von Aluminium(I), in Aluminium(III) überzugehen, die Bildung der thermodynamisch sehr stabilen Al-F-Bindung (Bindungsenergie Al-F 659–672 kJ mol⁻¹ (exp.))^[6] entscheidend. Als Reaktionspartner wählen wir Ph_2SiF_2 .

$[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ wurde mit Ph_2SiF_2 im Überschuß drei Tage in Toluol unter Rückfluß erhitzt, bis eine fast farblose Lösung vorlag. Beim Abkühlen erhielt man einen farblosen Feststoff, Komplex **1** [Gl. (a)]. Dieser löste sich bei Erwärmen wieder.



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. S. Schulz, Dipl.-Chem. T. Schoop, Dipl.-Chem. L. Häming, Dr. A. Steiner, Dr. R. Herbst-Irmer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-3373

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Volkswagen-Stiftung und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft. T. S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen zweifelsfrei, daß bei der Reaktion die Cp^* -Liganden nicht eliminiert worden sind ($\delta = 1.83$ bzw. $\delta = 11.4$ und 115.5) wie bei der Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ mit $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiF}_2]$, welche zur Bildung von $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiF}_2]_3\text{Al}$ führte^[7]. Das Massenspektrum zeigt für **1** als schwerstes Ion das Fragment $[\text{M} - \text{Cp}^*]$ (m/z 953) mit 10% relativer Intensität in korrekter Isotopenverteilung.

Durch langsames Abkühlen einer Lösung von **1** in Toluol im Verlauf von 20 h konnten für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) geeignete Einkristalle gewonnen werden. **1** kristallisiert

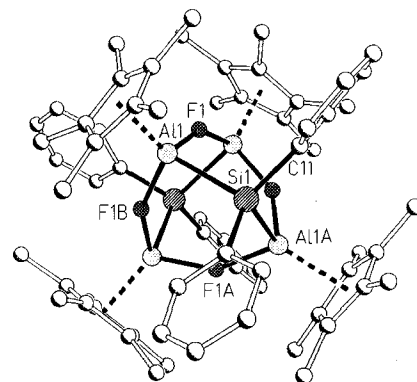


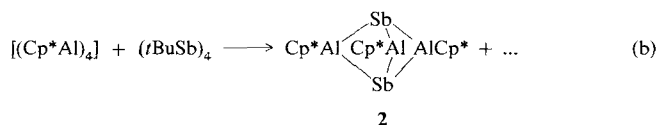
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: Al1-F1 184.3(1), Al1-F1B 184.8(1), Al1-C1 218.1(2), Al1-C2 217.2(2), Al1-C3 247.8(2), Al1-C4 267.2(3), Al1-C5 249.0(2), Al1-Cp*(Zentrum) 208.6(2), Al1-Si1 245.1(1); Al1-F1-Al1C 149.0(1), F1-Al1-F1B 88.3(1), F1-Al1-Si1 99.9(1), F1B-Al1-Si1 99.9(1), Al1-Si1-Al1A 99.7(1), C11-Si1-C11A 110.5(1), Al1-Si1-C11 110.7(1), Al1A-Si1-C11 112.5(1).

tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}_2c$ ^[8]. Die kristallographische 4-Achse verläuft durch die beiden Siliciumatome, so daß das Molekül zur Punktgruppe S_4 gehört. **1** enthält einen achteckrigen Al_4F_4 -Ring, das heißt, daß sich in vier der sechs ehemaligen Al-Al-Bindungen des Al_4 -Tetraeders ein Fluoratom eingeschoben hat. Jeweils zwei Aluminiumatome werden über eine Ph_2Si -Brücke miteinander verknüpft, so daß in **1** jeweils vierfach koordinierte Aluminium- und Siliciumatome vorliegen. Eine solche Brückenfunktion eines Siliciumatoms zwischen zwei Aluminiumatomen ist nicht bekannt; es gibt lediglich einige Verbindungen mit einer Al-Si-Bindung, in denen das Siliciumatom Bestandteil einer endständigen SiMe_3 -Gruppe ist^[9]. Die Al-F-Bindungslängen betragen im Mittel 184.6 pm, womit sie im Bereich der Bindungslängen der wenigen strukturell charakterisierten Aluminiumfluoride^[10–12] und der Bindungslänge von kovalenten Bindungen (190 pm) liegen. Besonders auffällig ist die gute Übereinstimmung der Al-F-Bindungslänge und der Al-F-Al-Winkel (149°) von **1** mit den entsprechenden Werten im tetrameren Me_2AlF (181.0 pm und 146°), welches ebenfalls einen achteckrigen Al_4F_4 -Ring enthält^[13]. Offenbar ist dieser Strukturtyp eine stabile Form für metallorganische Aluminiumfluoride. Die Al-Si-Bindungslängen (245.1 pm) liegen im Bereich bekannter Al-Si-Abstände^[9].

Das monomere $[\text{Cp}^*\text{Al}]$ ist als Carbenanalogon anzusehen. Dies erleichtert das Verständnis der Bildung von **1**, bei der das Aluminiumatom von $[\text{Cp}^*\text{Al}]$ in die Si-F-Bindung inseriert. Wir stellten uns daher die Frage, ob Kopplungsreaktionen mit anderen Carbenanaloga möglich sind und ob sich daraus neuartige Aluminium-Element-Verbindungen aufbauen lassen. Als Reaktionspartner wählten wir $(t\text{BuSb})_4$ ^[14].

$[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ wurde mit $(t\text{BuSb})_4$ im Molverhältnis 1:1 in Toluol (60 °C) umgesetzt und das Lösungsmittel von der erhalte-

nen orangebraunen Lösung langsam im Vakuum entfernt. Es entsteht [(Cp*Al)₃Sb₂] **2** [Gl. (b)] als orangebraune hexagonale Kristallstäbchen. Die Reaktion verläuft nicht stöchiometrisch zu **2** und tBu₃Sb; es entsteht neben **2** elementares Antimon und weitere Zersetzungsprodukte^[15].



(tBuSb)₄ zersetzt sich dabei unter Eliminierung von tBu-Gruppen, wie es bereits bei der Darstellung dieser Verbindung sowie beim Erwärmen von (tBuSb)₃ beobachtet wurde^[16].

Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **2** erkennt man lediglich Signale des Cp*-Liganden. Das Massenspektrum zeigt als schwerstes Ion den Molekülpeak mit korrekter Isotopenverteilung und mit 20% relativer Intensität. Daneben treten Fragmentierungen auf. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **2**.

Das Röntgenbeugungsexperiment von **2** liefert ein Modell, dessen Schweratomlagen mit der in Gleichung (b) dargestellten Atomanordnung konsistent ist^[17].

Die Reaktion von [(Cp*Al)₄] mit elementarem Phosphor führt zu [P₄(Cp*Al)₆]^[4]. Bei der Bildung von **2** fungiert (tBuSb)₄ als Antimonquelle. Mit elementarem Antimon reagiert [(Cp*Al)₄] nicht.

Experimentelles

1: Eine Lösung aus [(Cp*Al)₄] (0.16 g, 0.25 mmol) und Ph₂SiF₂ (0.66 g, 3 mmol) wird 3 d in Toluol (60 mL) unter Rückfluß erhitzt und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei erhält man **1** (0.21 g, 0.22 mmol, 88%) als farblose, dreieckige Kristalle.

1: Schmp. 292 °C; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 1.83 (s, C₅Me₅, 60 H), 7.02–7.95 (m, C₆H₅, 20 H); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 11.4 (s, C₅Me₅), 115.5 (s, C₅Me₅), 131.4 (s, ortho-Aren-C), 132.1 (s, para-Aren-C), 134.7 (s, meta-Aren-C), 136.3 (s, Si-C); IR (CsI): ν̄ [cm⁻¹] = 1261 st, 1152 st, 1094 sst, 1028 st, 998 st, 799 sst, 729 sst, 700 sst, 636 st, 599 st, 465 sst, 370 sst, 310 sst, 273 st; Massenspektrum (EI, m/z (%)): 953 (10) [M⁺ – Cp*], 525 (100) [M⁺/2 – F], 181 (15) [Cp*AlF], 162 (80) [Cp*Al]. Korrekte Elementaranalyse.

2: [(Cp*Al)₄] (0.16 g, 0.25 mmol) wird in Toluol (40 mL) vorgelegt und eine Lösung von (tBuSb)₄ (0.18 g, 0.25 mmol) in Toluol (20 mL) zugetropft. Anschließend wird 6 h auf 60 °C erwärmt, wobei sich die Lösung orangebraun verfärbt. Danach wird das Lösungsmittel langsam im Vakuum entfernt. Man erhält **2** (0.16 g, 0.22 mmol, 65% bezogen auf eingesetztes [(Cp*Al)₄]) als orangebraune Kristalle.

2: Zersetzung bei 199 °C; ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 2.07 (s, C₅Me₅); ¹³C-NMR (63 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 11.9 (s, C₅Me₅), 116.1 (s, C₅Me₅); IR (CsI): ν̄ [cm⁻¹] = 1261 st, 1146 st, 1098 sst, 1022 sst, 800 sst, 751 s, 726 s, 697 s, 588 s, 447 sst, 405 st; Massenspektrum (EI, m/z (%)): 730 (20) [M⁺], 568 (20) [M⁺ – Cp*Al], 406 (25) [M⁺ – 2Cp*Al], 162 (100) [Cp*Al]. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 2. Dezember 1994 [Z 7519]

Stichworte: Aluminiumverbindungen · Antimonverbindungen
Hauptgruppenelemente · Siliciumverbindungen

- [1] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [2] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362; W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *ibid.* **1992**, *104*, 1378 bzw. **1992**, *31*, 1364.
- [3] 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.
- [4] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 199.
- [5] S. Schulz, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, *105*, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *32*, 969.

- [6] R. T. Sanderson, *Polar Covalence*, Academic Press, New York, **1983**, S. 155; L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**, S. 85.
- [7] H.-J. Koch, Dissertation, Göttingen, **1992**.
- [8] Kristalldaten zu **1**: C₆₄H₉₀Al₄F₂Si₂ · 2C₇H₈, M_r = 1273.65, Raumgruppe P4₂/c, a = b = 1586.7(2), c = 1418.8(2) pm, V = 3.5720(8) nm³, ρ_{ber.} = 1.184 Mg m⁻³, F(000) = 1360, λ = 71.073 pm, μ(MoKα) = 0.151 mm⁻¹. Intensitätsbestimmungen wurden bei 193 K an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [18] nach der 2θ/ω-Methode im Bereich 8° ≤ 2θ ≤ 50° auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer durchgeführt. Der oktaedrische Kristall war farblos und hatte die Abmessungen 0.8 × 0.6 × 0.6 mm. Von 10773 gemessenen Reflexen waren 3122 unabhängig (R_{int} = 0.03). Anhand von 208 Ψ-abgetasteten Reflexen wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [19] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren nach F² verfeinert (SHELXL-93) [20]. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell, in dem die Methylgruppen um ihre lokale Achse rotieren können, verfeinert. Die Fehlordnung der Phenylgruppe wurde in zwei über die Position von C11 leicht verdrehte Stellungen mit einem Besetzungsverhältnis von 0.64/0.36 verfeinert. Das fehlgeordnete Toluolmolekül auf der zweizähligen Achse wurde auf zwei Positionen mit dem Besetzungsverhältnis 0.29/0.21 verfeinert. Für die abschließende Verfeinerung der 346 Parameter wurden 545 Restriktionen benutzt. Der Flack-Parameter verfeinerte auf 0.1(2) [21]. In der letzten Differenz-Fourier-Synthese ergibt sich ein Minimum von –237 e nm⁻³ und ein Maximum von 209 e nm⁻³. R1 = 0.0343 (für Reflexe mit F > 4σ(F)) und wR2 = 0.0954 (alle Daten). Die Werte von R1 und wR2 sind definiert als R1 = Σ||F_o| – |F_c|| / Σ|F_o| und wR2 = {Σw(F_o² – F_c²)² / Σw(F_o²)²}^{1/2}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [9] J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4341; *ibid.* **1988**, *27*, 4335; J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* **1989**, *8*, 506; M. L. Sierra, V. S. J. de Mel, J. P. Oliver, *ibid.* **1989**, *8*, 2312; L. Rösch, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 480.
- [10] W. Clegg, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 47.
- [11] G. Allegra, G. Perego, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 185.
- [12] J. L. Atwood, W. R. Newberry III, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 15.
- [13] G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 77.
- [14] H. J. Breunig, W. Kanig, *Chem.-Ztg.* **1978**, *102*, 263; K. Issleib, B. Hamann, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 298.
- [15] Bei Raumtemperatur reagiert [(Cp*Al)₄] mit (tBuSb)₄ nicht. Die gewählten Reaktionsbedingungen sind bereits das Optimum zwischen nicht stattfindender Reaktion und starker Zersetzung.
- [16] H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 175.
- [17] Aufgrund von Problemen, die vermutlich aus einem Übergitter erwachsen, konnte kein abschließendes Strukturmodell erhalten werden.
- [18] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [21] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.

Berichtigung

In der Zurschrift "Stabile 1:1-Addukte aus Iodacetylenen und Iodid-Ionen: Ionenpaarspannung als zusätzliche Triebkraft?" von R. Weiß et al. (*Angew. Chem.* **1995**, *107*, 483) enthält die Reaktionsgleichung der Synthese von **4** und **5** Fehler. Die richtige Gleichung ist:

