

Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen: Synthesen, Strukturen und Reaktionen

Carsten Dohmeier, Dagmar Loos und Hansgeorg Schnöckel*

In memoriam Wilhelm Klemm

Bereits Ende des letzten Jahrhunderts gab es die ersten Hinweise auf die Existenz von Al^{I} -Halogeniden. Aber erst durch die grundlegenden Arbeiten von W. Klemm, dessen Geburtstag sich am 6. Januar 1996 zum 100. Mal jährt, wurden detaillierte spektroskopische und anwendungstechnische Untersuchungen möglich. Nachdem seit Ende der siebziger Jahre auch die Reaktivitäten von AlX_3 - und GaX_3 -Spezies in festen Edelgasen durch zahlreiche Beispiele nachgewiesen wurden, gelang es in den letzten Jahren, Spezies mit formal ein-

wertigem Al und Ga im präparativen Maßstab darzustellen. Außer den ersten Halogeniden konnten dabei auch metallorganische Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen isoliert und bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften untersucht werden. Die grundlegende Bedeutung solcher Spezies ist in dieser Zeitschrift unter anderem in zwei Highlights beschrieben worden, in denen exemplarisch experimentelle und theoretische Aspekte beleuchtet sowie Parallelen und Unterschiede zur Borchemie aufgezeigt wurden. In dem vorliegenden Über-

sichtsartikel wird zum einen die chronologische Entwicklung dieses Forschungsgebiets während der letzten Jahre dargestellt, und zum anderen wird versucht, die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich Struktur, Thermodynamik und Reaktivität sowohl mit quantenchemischen Rechnungen als auch durch vergleichende Betrachtungen einzuordnen.

Stichworte: Aluminiumverbindungen · Galliumverbindungen · Matrixisolierung · Subvalente Verbindungen

1. Einleitung

1993 erschien in dieser Zeitschrift ein Übersichtsartikel von W. Uhl^[1] über metallorganische Verbindungen der formal zweiwertigen Elemente Al und Ga mit Metall-Metall-Bindungen. Hier möchten wir nun auf Verbindungen der formal einwertigen Elemente eingehen^[2]. Subvalente Hydride^[3], die Chalkogenide^[4] sowie die vielfältigen intermetallischen Verbindungen^[4, 5] werden dabei weitgehend ausgespart. Das Hauptaugenmerk soll auf Halogenverbindungen und metallorganische Spezies gerichtet werden.

Warum erfahren eigentlich die Al^{I} - und Ga^{I} -Verbindungen zur Zeit eine solch große Aufmerksamkeit? Verglichen mit der faszinierenden Vielfalt der Boranstrukturen oder dem großen Gebiet der Subhalogenide von Indium und Thallium waren die Kenntnisse über subvalente Al- und Ga-Verbindungen bisher mehr als spärlich. Al^{I} - und Ga^{I} -Verbindungen waren nur als Hochtemperaturmoleküle bekannt; sie galten als Exoten, mit denen sich allenfalls Spektroskopiker beschäftigten. Für präpa-

rativ arbeitende Chemiker schien dieses Gebiet tabu und wenig fruchtbar. Erst nachdem dieses Vorurteil durch einige der im folgenden diskutierten spektakulären Beispiele^[1, 6] ausgeräumt wurden, wurden die unerwarteten Möglichkeiten dieser Verbindungsklasse sichtbar.

Zunächst ist eine Sonderstellung von Al^{I} - und Ga^{I} -Verbindungen in der dritten Hauptgruppe nicht verständlich, denn sowohl bei den schwereren als auch bei leichteren Homologen dieser Gruppe sind Verbindungen der einwertigen Elemente seit langem bekannt. So gibt es eine große Zahl von Polyeder-Molekülverbindungen des Typs B_nX_m , mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ^[7]. Die Vielfalt täuscht hierbei eine allgemeine Verfügbarkeit vor, doch meist sind diese Verbindungen nur im mg-Maßstab dargestellt worden. Demgegenüber sind die ionisch aufgebauten Halogenide der schwereren Homologen In und Tl leicht zugänglich und jedem Chemiker aus den ersten Semestern des Studiums geläufig. Aus dieser Sicht ist es also verwunderlich, daß bei Raumtemperatur stabile Al^{I} - und Ga^{I} -Verbindungen bis vor kurzem unbekannt waren^[8]. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dies zum einen auf die mangelnde Stabilität – z.B. hinsichtlich Disproportionierung – und zum anderen auf das Fehlen geeigneter Synthesemethoden zurückzuführen ist. Analoge Verbindungen mit Elementen der Nachbargruppe wie dimere und sogar monomere Silylene konnten erst in den letzten Jahren erfolgreich in der präparativen Chemie untersucht werden. Als Beispiele seien hier $[\text{SiCp}_2^*]^{10}$ und Disilene mit $\text{Si}=\text{Si}$ -Bindungen^[11] genannt.

* Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. C. Dohmeier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/6084854

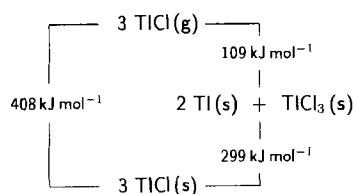
Dr. D. Loos
University of Oxford, Inorganic Chemistry Laboratory
Oxford (Großbritannien)

Anhand einiger thermodynamischer Betrachtungen soll zunächst die energetische Situation exemplarisch für die Monochloride der dritten Hauptgruppe beleuchtet werden.

2. Monohalogenide der dritten Hauptgruppe

2.1. Thermodynamische Betrachtungen

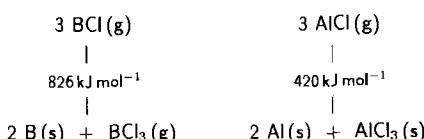
Anders als festes TiCl ist gasförmiges TiCl instabil hinsichtlich der Disproportionierung in Metall und festes Trichlorid ($\Delta_R H = -109 \text{ kJ mol}^{-1}$). Da die Stabilisierung von TiCl als Ionenkristall mit Ti-Cl-Ti -Brücken um weitere 299 kJ mol^{-1} deutlich günstiger ist, disproportioniert gasförmiges TiCl beim Abkühlen nicht (Schema 1). Für vergleichende Stabilitätsbetrachtungen ist nur TiCl(g) geeignet, da für die leichteren Homologen



Schema 1. Energieschema für die Disproportionierung von TiCl .

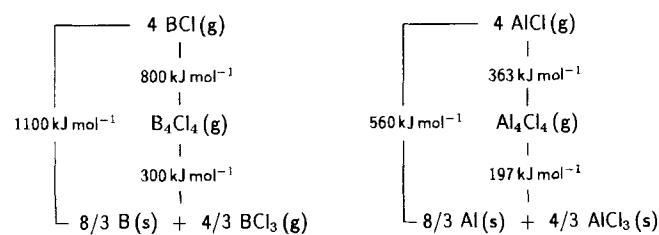
bisher nur Daten der gasförmigen Monochloride zur Verfügung stehen. Für molekulares InCl liegen ähnliche Verhältnisse vor, der Energiegewinn bei der Disproportionierung ist allerdings deutlich größer (267 kJ mol^{-1}). Die Instabilität der einwertigen

Verbindungen nimmt also, wie erwartet, bei den leichteren Homologen zu. Dennoch ist festes InCl im Vergleich zu den Disproportionierungsprodukten noch leicht begünstigt (66 kJ mol^{-1}). Bei den Monochloriden der Elemente Ga , Al und B ist eine solche ionische Stabilisierung bisher nicht festgestellt worden. Sie ist allenfalls bei GaCl möglich. Für die gasförmigen Monochloride von Al und B ist die Disproportionierung so exotherm, daß hier die Bildung von $2 \text{ M} + \text{MCl}_3$ aus 3 MCl energetisch stark begünstigt sein dürfte (Schema 2). Für gasförmiges BCl können statt eines ionischen Stabilisierungsprodukts meta-



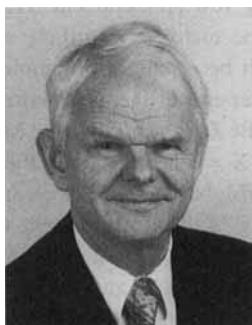
Schema 2. Energieschemata für die Disproportionierungen von BCl und AlCl .

stabile Polyederverbindungen mit B-B-Bindungen isoliert werden, z.B. molekulares B_4Cl_4 mit einem tetraedrischen B_4 -Gerrüst und terminalen Chloratomen. Die energetischen Beziehungen zwischen $\text{B}_4\text{Cl}_4(\text{g})$, BCl(g) und $\text{B(s)} + \text{BCl}_3(\text{g})$ sind in Schema 3 verdeutlicht. Sie resultieren aus experimentell ermittelten thermodynamischen Daten^[12] und Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen^[13].



Schema 3. Energieschemata für die Disproportionierungen von BCl und AlCl über Oligomere.

Auch im Al/Cl -System sind, wie quantenchemische Rechnungen ergaben^[14], ähnliche Oligomere zu erwarten (Schema 3). So ist Al_4Cl_4 mit einer zu B_4Cl_4 analogen Tetraederstruktur energetisch gegenüber einer Verbindung mit Heterocubanstruktur begünstigt. Die Isolierung dieser Spezies ist daher eine Herausforderung für den präparativ arbeitenden Chemiker. Dieses Syntheseziel wurde zwar bisher noch nicht erreicht, doch sind bereits entscheidende Teilerfolge erzielt worden, über die in den Abschnitten 2.3 und 3 berichtet wird^[15].



Hansgeorg Schnöckel, geboren in Marienburg, Westpreußen, studierte an der Universität Münster Chemie, wo er unter Anleitung von H. J. Becher 1970 mit einer Arbeit über spektroskopische Untersuchungen von borhaltigen Molekülen promoviert wurde. Anschließend beschäftigte er sich mit Matrixuntersuchungen von reaktiven Hochtemperaturmolekülen, über die er sich 1981 habilitierte. 1987 wurde er zum Professor an der Universität Münster ernannt und folgte 1989 einem Ruf auf eine Professur am Institut für Anorganische Chemie der Universität München. Seit 1993 hat er die Professur für Analytische Chemie an der Universität Karlsruhe inne. Seine Forschungssinteressen konzentrieren sich auf spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen von reaktiven Molekülen. Fußend auf solchen Arbeiten gewinnt in den letzten Jahren zunehmend die Präparative Chemie mit Hochtemperaturmolekülen wie Aluminiummonohalogeniden an Bedeutung.

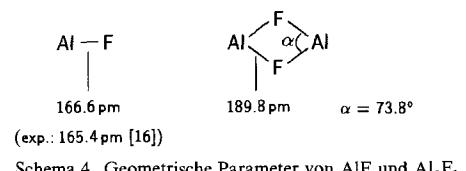
Carsten Dohmeier, geboren 1963 in Osnabrück, studierte Chemie an der Universität Münster. 1994 wurde er an der Ludwig-Maximilians-Universität, München, mit einer Arbeit über metallorganische Verbindungen von einwertigem Aluminium bei H. Schnöckel promoviert. Er beschäftigt sich derzeit an der Universität Karlsruhe mit subvalenten Verbindungen von Al und Elementen der vierten Hauptgruppe.

Dagmar Loos, geboren 1964 in München, studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München, wo sie 1994 bei H. Schnöckel mit einer Arbeit über Halogenide und Cyclopentadienylverbindungen von subvalentem Gallium promoviert wurde. Zur Zeit ist sie Postdoktorandin bei A. J. Downs an der University of Oxford.

2.2. Spektroskopische Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität

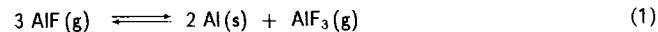
Für die systematische Analyse einer neuen Verbindungsklasse in Hinblick auf Struktur, Thermodynamik und Reaktivität eignen sich am besten spektroskopische Untersuchungen mit niedermolekularen Spezies. Dabei ist eine Ergänzung durch quantenchemische Rechnungen sinnvoll. Die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen werden wir jeweils gemeinsam mit denen der experimentellen Untersuchungen der Verbindungen präsentieren.

Die Strukturen der monomeren Monohalogenide, die nur als Hochtemperaturmoleküle im Singulett-Grundzustand thermodynamisch stabil sind, sind seit längerer Zeit bekannt^[16]. Sie wurden durch Auswertung der Feinstruktur von Elektronenspektren ermittelt. Rückschlüsse auf die Reaktivität der Monohalogenide können aus diesen Gasphasenuntersuchungen allerdings nicht gezogen werden. Bereits die einfachste Reaktion, die Dimerisierung, kann unter diesen Bedingungen nicht studiert werden, denn wegen der niedrigen Dimerisierungsenergie ist der Anteil an dimeren Spezies bei hohen Temperaturen sehr klein: Für AlF beträgt das Konzentrationsverhältnis von Dimer zu Monomer bei 1473 K nur etwa 10⁻¹¹:1 (Dimerisierungsenergie ~ 55 kJ mol⁻¹). Die erforderlichen thermodynamischen Daten für eine Abschätzung dieser Art stammen aus quantenchemischen Rechnungen^[17]. Als Gleichgewichtsstruktur wurde für Al₂F₂ ein Vierring mit D_{2h}-Symmetrie berechnet (Schema 4). Im



Vergleich zu monomerem AlF sind die Al-F-Bindungen in Al₂F₂ deutlich geschwächt. Dies ist auch der Grund für die niedrige Dimerisierungsenergie von AlF. Da Al⁺ wegen des doppelt besetzten 3s-AOs einen relativ großen Ionenradius hat, ist *d*(Al-F) größer als z.B. in AlF₃ (163 pm)^[18]. Die Geometrie von Al₂F₂ wird durch die F-F-Abstoßung beeinflußt. Dies geht aus der Vergrößerung der berechneten Dimerisierungsenergie bei Verwendung einer größeren F-Basis hervor, die die diffuse Ladungswolke des F⁻ besser beschreibt. Der kleine F-Al-F-Winkel deutet aber an, daß die Al-Al-Abstoßung dominiert. Dies erscheint plausibel, denn sowohl in AlF als auch in Al₂F₂ haben die HOMOs Al-3s-Charakter^[19]. Die aus den F(2p)-AOs gebildeten MOs liegen zwischen -0.6 und -0.74 Hartree. Wir haben hier, im Unterschied zu den Alkalimetallhalogeniden, den ungewöhnlichen Fall einer ionogenen Verbindung, bei der die überwiegend am Anion lokalisierten MOs energetisch tiefer liegen als die, die am Kation lokalisiert sind. Dies ist typisch für nicht valenzgesättigte Al-Verbindungen und zeigt deren starkes Reduktionsvermögen. Da die Orbitalenergie ϵ ein Maß für die räumliche Ausdehnung eines AOs ist ($r^{-1} \sim \sqrt{|\epsilon|}$)^[20], hat Al⁺ mit der Elektronenkonfiguration [Ne]3s² einen ungewöhnlich großen Kationenradius, der den des F⁻-Ions übertrifft. Auch nach diesen Betrachtungen sind die relativ großen Al-F-Abstände und die kleinen F-Al-F-Winkel in AlF und Al₂F₂ verständlich.

Einen experimentellen Zugang zu oligomeren AlF-Spezies bietet die Matrixisolationsspektroskopie. Hierbei werden zunächst die monomeren Hochtemperaturmoleküle gemeinsam mit einem Edelgas im großen Überschuß auf einer Kaltfläche (ca. 15 K) abgeschieden^[21], wodurch die Disproportionierung [Gl. (1)], die gleichgewichtsbedingt bei Temperaturerniedrigung



$$\Delta_R H = -614 \text{ kJ mol}^{-1}$$

in der Gasphase auftritt, vermieden wird. Beim Abscheiden der Monomere aus der Gasphase bilden sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Temperatur der Kaltfläche, Verdünnung durch das Edelgas) unterschiedliche Mengen an dimerem AlF. Aus dem Schwingungsspektrum von Al₂F₂ lassen sich Aussagen zu dessen Struktur ableiten: So weisen die beiden IR-aktiven Valenzschwingungen auf eine Vierringstruktur hin, und nach den aus den Spektren berechneten Al-F-Kraftkonstanten ist die Al-F-Bindung in Al₂F₂ mit 1.2 N cm⁻¹ deutlich schwächer als die in monomerem AlF (3.92 N cm⁻¹). Diese experimentellen Daten wurden durch die quantenchemisch berechneten Bindungslängen von 166.6 (AlF) und 189.8 pm (Al₂F₂) bestätigt. In Tabelle 1 sind für einige dimere Monohalogenide mit planarer Ringstruktur (D_{2h}) die beiden IR-aktiven Valenzschwingungen aus Matrixuntersuchungen zusammengestellt. Leider wurden bisher keine analogen Raman-Messungen durchgeführt, um so vollständige experimentelle Daten zur Struktur und zur Kraftkonstanten-Matrix zu erhalten.

Tabelle 1. Berechnete und experimentell bestimmte Frequenzen der IR-aktiven Valenzschwingungen einiger planarer [M(μ-X)M]-Verbindungen sowie deren berechnete geometrische Parameter und Dimerisierungsenergie ΔE (2 MX → M₂X₂)^[25].

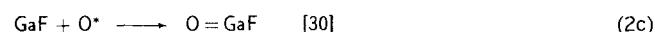
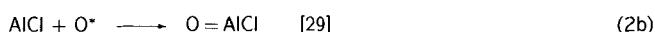
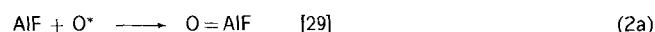
	Al ₂ F ₂	Al ₂ Cl ₂	Al ₂ Br ₂	Ga ₂ F ₂	Ga ₂ Cl ₂	Ga ₂ Br ₂
<i>d</i> (M-X) [pm]	188.8	247.9	268.0	200.1	256.2	275.3
<i>χ</i> (XMX) [°]	73.9	81.8	84.7	73.1	82.8	86.0
ΔE [kJ mol ⁻¹]	-91	-30	-33	-118	-57	-52
<i>v</i> (MX) [cm ⁻¹]: exp. (ber.)	403 [a]	252	-	320	208.5	-
	(437)	(270)	(212)	(347)	(210)	(151)
<i>v</i> (MX) [cm ⁻¹]: exp. (ber.)	430 [a]	270	-	358	220.8 [b]	-
	(486)	(272)	(217)	(395)	(221)	(159)

[a] Siehe Lit. [17, 26]. [b] Siehe Lit. [27].

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, daß die Matrixtechnik die Methode der Wahl ist, um die Reaktivität monomerer Spezies zu untersuchen – die einfachste Reaktion ist die Dimerisierung – und die Energien der Schwingungsübergänge der Reaktionsprodukte zu messen. AlX- oder GaX-Trimere und -Oligomere konnten mit der Matrixtechnik bisher nicht nachgewiesen werden, da deren Konzentration unter ähnlichen Randbedingungen^[22] deutlich kleiner als die der Dimere sein sollte^[23]. Da in jüngster Zeit empfindlichere Meßtechniken zur Verfügung stehen, ist anzunehmen, daß in näherer Zukunft auch weitere Oligomere nachgewiesen werden können. Untersuchungen dieser Art sind deshalb besonders erfolgversprechend, weil

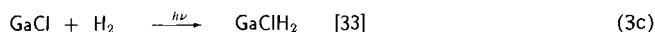
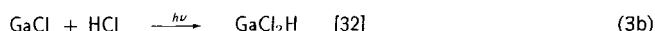
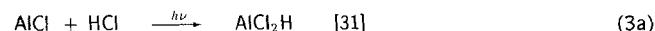
die zu erwartenden Schwingungsspektren sehr zuverlässig mit quantenchemischen Methoden berechnet werden können, wodurch die Zuordnung der gemessenen Schwingungsbanden abgesichert werden kann^[24].

Neben den Dimerisierungsreaktionen wurde mit der Matrixtechnik auch die Reaktivität gegenüber anderen Spezies wie atomarem Sauerstoff, Chlorwasserstoff und molekularem Wasserstoff untersucht. Sauerstoffatome, die durch Mikrowellenentladung aus O₂ gebildet werden, reagieren mit den Monohalogenidmolekülen in der Matrix zu linearen, dreiatomigen Halogenidoxiden. In diesen Verbindungen wurden erstmals Element-Sauerstoff-Doppelbindungen für Al und Ga nachgewiesen [Gl. (2a)–(2c); Schema 5]^[28].



Schema 5. Synthese von linearen Al- sowie Ga-Halogenid-oxid-Molekülen in festen Edelgasen.

Mit Chlorwasserstoff oder molekularem Wasserstoff reagieren AlCl und GaCl in festen Edelgasen unter Bildung von AlH- bzw. GaH-Bindungen [Gl. (3a)–(3c); Schema 6].



Schema 6. Synthese von Al- sowie Ga-Halogenid-hydrid-Molekülen in festen Edelgasen.

Der Untersuchung von einfachen (auch subvalenten) AlH- und GaH-Verbindungen kommt eine besondere Bedeutung zu^[3], da hier die Bindungsverhältnisse sowohl durch spektroskopische als auch durch quantenchemische Methoden besonders zuverlässig analysiert werden können^[34]. Mit der Matrixtechnik konnten so ausgehend von einwertigen Verbindungen auch ohne Verwendung von sperrigen Substituenten AlH- und GaH-Verbindungen erhalten werden, in denen das Metallatom nur dreifach koordiniert ist. Dabei werden z.B. die GaH-Bindungen mit zunehmender Zahl der Chlorsubstituenten stärker: GaH₃ < GaClH₂ < GaCl₂H^[33]. Weitere Ergebnisse für die Hydridverbindungen der dreiwertigen Elemente sind den jeweils angegebenen Originalarbeiten und bereits erschienenen Übersichtsartikeln^[3] zu entnehmen.

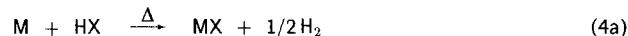
1972 wurde ein Hinweis darauf erhalten, daß das Hochtemperaturmolekül AlCl für synthetische Zwecke ungeeignet sei^[35]. In den folgenden Jahren wurde zunächst durch Matrixexperimente die Reaktivität solcher Spezies nachgewiesen, und in jüngster Zeit gelang es, Al- und Ga-Monohalogenide auch im präparativen Maßstab herzustellen und für Synthesen einzusetzen. Über diese Ergebnisse wird im folgenden Abschnitt berichtet.

2.3. Synthesen von subvalenten Al- und Ga-Halogeniden

Bereits anhand der Redoxpotentiale M⁺/M und M³⁺/M⁺ von Tl und In wird deutlich, daß in wäßriger Lösung nur Tl⁺ hinsichtlich der Disproportionierung stabil ist^[36]. Thalliummo-

nohalogenide können daher sehr einfach durch Oxidation des Metalls mit wäßriger HX-Lösung dargestellt werden. Die Monohalogenide der leichteren Homologen werden unter diesen Bedingungen unter H₂-Bildung oxidiert^[37]. Neuere Untersuchungen ergaben allerdings, daß InX-Verbindungen eine Ausnahmestellung zukommt. In Abschnitt 2.1 wurde erwähnt, daß festes InCl thermodynamisch stabil hinsichtlich der Disproportionierung ist. Daher ist es plausibel, daß auch In-Monohalogenide wegen ihrer Schwerlöslichkeit unter geeigneten Bedingungen aus wäßrigem Medium isoliert werden können^[38], wenn gleich die erzielten Ausbeuten sehr niedrig sind. Zur Synthese von InX ist es daher günstiger, stöchiometrische Mengen an geeigneten Ausgangsverbindungen (z.B. Indium und InX₃) in abgeschmolzenen Ampullen auf 300–400 °C zu erhitzen^[39].

Bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Al- und Ga-Monohalogenide sind nicht bekannt^[8]. Um metastabile AlX- und GaX-Verbindungen zu erhalten, müssen zunächst die bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabilen, gasförmigen MX-Spezies gebildet werden. Für ihre Darstellung bieten sich mehrere Methoden an. Einige Beispiele sind in Gleichung (4a)–(4c) dargestellt (Schema 7).



Schema 7. Mögliche Synthesewege zu MX-Spezies (M = Al, Ga; X = Halogen).

Um die Bildung der Trihalogenide, die bei tiefen Temperaturen bevorzugt ist, weitgehend zu unterdrücken, sind Temperaturen von 800–1000 °C erforderlich^[40]. Die so gebildeten gasförmigen MX-Spezies müssen dann auf tiefe Temperaturen abgeschreckt werden, um die Disproportionierung beim langsamen Abkühlen zu verhindern.

Die Darstellung von MX(g) (M = Al, Ga) durch Reaktion von HX(g) mit flüssigem Al bzw. Ga hat sich bereits bei den in Abschnitt 2.2 erwähnten Matrixexperimenten bewährt. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß sich der MX-Gasstrom leicht durch die zugeführte HX-Menge dosieren läßt. Daher wurde diese Darstellungsme- thode auch bei der präparativen Synthese verwendet. Die ver- wendete Apparatur (Abb. 1) entspricht in ihrem Aufbau prinzipiell den Versuchsauf- bauten, die Timms zur Gewinnung von ande- ren Hochtemperatur- molekülen (z.B. BF) eingesetzt hat^[35, 41]. Für Metallverdamp- fungssynthesen sind seit einiger Zeit ähnli- che Apparaturen im

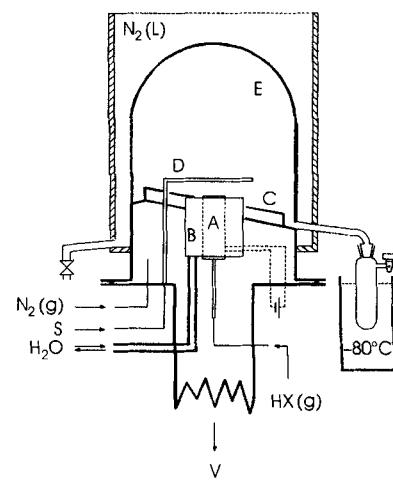


Abb. 1. Schematische Darstellung der für die präparativen Synthesen verwendeten Apparatur. A: Graphitzelle, B: Kühlschild, C: Ablaufrinne, D: Lösungsmittel-Flansch, E: Edelstahlglocke; S: Lösungsmittel; V: zur Vakuumpumpe.

Einsatz^[42]. Die Reaktion zwischen Metall und Halogenwasserstoffgas (HCl, HBr oder HI) findet in einer Graphitzelle statt, die sich in einer auf etwa 5×10^{-5} mbar evakuierten, 30 L fassenden Edelstahlglocke befindet. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine Gleichgewichtsgasmischung, die, abhängig von M, X und den jeweiligen Versuchsbedingungen, zu 90 bis 100% aus MX und H₂ besteht. Die kontinuierlich aus der Graphitzelle austretenden gasförmigen Monohalogenide werden mit einem Lösungsmittel auf die Innenfläche der auf 77 K gekühlten Edelstahlglocke kondensiert, während der Wasserstoff durch ein leistungsfähiges Pumpensystem entfernt wird. So können etwa 45 mmol MX in zwei Stunden erhalten werden.

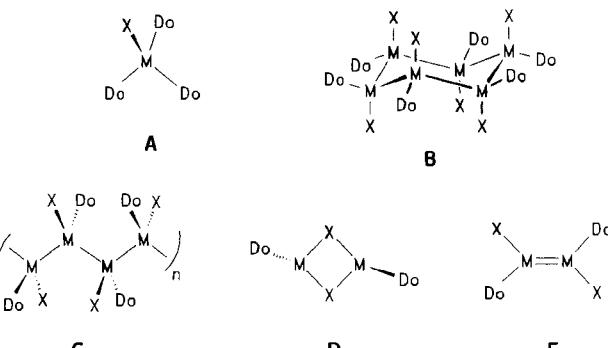
Anschließend wird das Kühlmittel entfernt und das daraufhin schmelzende Kondensat in einem unter einer Ablaufrinne befindlichen Schlenkgefäß gesammelt. Die so erhaltene Lösung kann mit konventionellen Techniken untersucht werden. Um beim Auftauen des Kondensats die Disproportionierung der MX-Spezies zu verhindern, müssen Lösungsmittel gewählt werden, die diese metastabilen Verbindungen stabilisieren^[43]. Die Auswahl an solchen Lösungsmitteln ist begrenzt, denn protische Solventien wie auch halogenierte Kohlenwasserstoffe kommen wegen ihrer hohen Reaktivität gegenüber MX-Bindungen nicht in Frage. Weiter eingeschränkt wird die Auswahl durch die Anforderungen, die bezüglich der physikalischen Eigenschaften an das Lösungsmittel gestellt werden müssen: Es sollte leicht verdampfbar sein und bereits bei möglichst tiefer Temperatur gut solvatisierende Eigenschaften aufweisen.

Anfängliche Versuche zur Stabilisierung von AlCl wurden mit Pentan durchgeführt. Das bei 77 K erhaltene, dunkelrote Kondensat färbt sich bei Erwärmung auf ca. 170 K durch das bei der Disproportionierung ($3 \text{ AlCl} \rightarrow 2 \text{ Al} + \text{AlCl}_3$) entstehende Aluminium spontan schwarz. Subvalente Al-Spezies konnten in der erhaltenen Lösung nicht nachgewiesen werden. Ähnlich erfolglos waren Experimente mit Toluol oder anderen aromatischen Lösungsmitteln^[44]. Demgegenüber erschien die Verwendung von THF zunächst erfolgversprechend: Nach dem Schmelzen des Kondensats erhält man in diesem Fall eine bei -78°C tiefrote Lösung, die mit Wasser unter heftiger H₂-Entwicklung reagiert. Auf die anfängliche Euphorie folgte aber rasch Ernüchterung, denn die THF-Lösungen entfärbten sich in wenigen Stunden sowie bei Erwärmung auf Raumtemperatur. Spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß dies auf Etherspaltungen zurückzuführen ist^[45, 46], wie sie auch bei Borhalogeniden bekannt sind^[47]. Diese unerwünschten Reaktionen treten bei weniger reaktiven Ethern wie Diethylether nicht auf. Bei Diethylether muß allerdings Toluol zugesetzt werden, um die kondensierten Spezies beim Erwärmen vollständig in Lösung zu bringen. Die hierbei erhaltene, ebenfalls dunkelrote Lösung ist bei etwa -50°C mehrere Wochen unverändert haltbar. Das elementaranalytisch bestimmte Verhältnis Al zu Cl sowie die bei der Hydrolyse der Lösung entstehende Wasserstoffmenge ($\text{Al}^+ + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2$) deuten auf das Vorliegen von solvatisiertem „AlCl“^[44].

Neuere Untersuchungen belegen, daß analog „AlBr“^[48], „AlI“^[49] und „GaX“ (X = Cl, Br, I)^[50, 51] stabilisiert werden können. Wie erwartet, werden die MX-Verbindungen mit steigenden Ordnungszahlen von M und X stabiler hinsichtlich der Disproportionierung. Am Beispiel „AlBr“ wurde festgestellt, daß die Lösungsmittelkombination Toluol/Diethylether durch

einige andere nucleophile Solventien ersetzt werden kann^[52], wobei die thermische Stabilität mit zunehmender Lewis-Basizität des Lösungsmittels zunimmt. Durch Zusatz eines aromatischen Lösungsmittels läßt sich die Temperaturbeständigkeit weiter erhöhen^[53]. Zwingend erforderlich war der Aren-Zusatz bislang aber nur in Kombination mit Diethylether, einer relativ schwachen und wenig polaren Lewis-Base.

Welche Strukturen sind für die gelösten AlX-Spezies zu erwarten? Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Stabilität der Lösungen legt Strukturen mit koordinierenden Lösungsmittelmolekülen nahe. Diese Strukturen werden durch die ¹H-NMR-Spektren bestätigt, in denen die Signale des jeweiligen Donors im Vergleich zu denen des nichtkoordinierenden Lösungsmittels stark verschoben sind. Für die möglicherweise gebildeten Koordinationsverbindungen vom Typ $[\text{M}_n\text{X}_n(\text{Do})_m]$ (Do = Donor) können anhand von Analogiebetrachtungen und quantenchemischen Rechnungen unter anderem die in Schema 8 wiedergegebenen Strukturvorschläge gemacht werden. So sind die cyclischen und die kettenförmigen Strukturen analog zu denen von Polysilanen, da donorstabilisierte Al- und Ga-Monohalogenide $[\text{MX} \cdot \text{Do}]$ isoelektronisch zu SiR_2 -Einheiten sind (Schema 8, B, C, E).



Schema 8. Strukturvorschläge für donorstabilisiertes „MX“ (M = Al, Ga; X = Halogen; Do = Donor).

Ein direkter Nachweis einer solchen Spezies ließ lange auf sich warten. Auf der Suche nach geeigneten Donoren gelang es nach zahlreichen Versuchen, „AlBr“ in einem Triethylamin/Toluol-Gemisch zu stabilisieren. In relativ guter Ausbeute (ca. 50%) wurde aus der erhaltenen Lösung das Addukt von NEt₃ an AlBr isoliert. Der blaßgelbe Festkörper zerstetzt sich erst bei 95°C unter Disproportionierung zu metallischem Aluminium und $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NET}_3$. Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse liegt das Addukt tetramer als $[\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NET}_3)_4]$ 1 vor und weist einen quadratischen Al-Vierring auf (Abb. 2). Die Bromatome und die Donormoleküle sind jeweils abwechselnd ober- und unterhalb der Ringebene angeordnet, so daß eine cyclobutananaloge Molekülstruktur resultiert^[54]. Analog wurde kürzlich die isostruktuelle Aluminium-Iod-Verbindung $[\text{Al}_4\text{I}_4(\text{NET}_3)_4]$ 2 aus dem „AlI“/Triethylamin-System isoliert^[55].

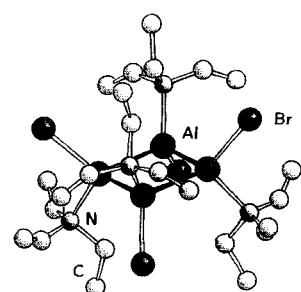


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NET}_3)_4]$ 1 im Festkörper (H-Atome sind nicht abgebildet).

Da **1** und **2** die ersten Al-Monohalogenide sind, deren Strukturen mit Beugungsmethoden bestimmt wurden, stehen zur Beurteilung der Bindungsabstände nur Ergebnisse aus quanten-chemischen Rechnungen zur Verfügung. Die für die Modellverbindung $[\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4]$ **3** berechnete Struktur (SCF-Niveau)^[54] unterscheidet sich im wesentlichen nicht von der von **1**. So gleicht der für **3** berechnete Al-Al-Abstand dem experimentell für **1** bestimmten (264 pm). Das Iodid **2** weist einen nur unwesentlich längeren Metall-Metall-Abstand von 265.2 pm auf. Erwartungsgemäß ist der gemessene Al-Halogen-Abstand ($d(\text{Al}-\text{I}) = 264 \text{ pm}$; $d(\text{Al}-\text{Br}) = 242 \text{ pm}$) in beiden Fällen länger als der in den monomeren gasförmigen AlX -Molekülen: $d(\text{Al}-\text{I}) = 254 \text{ pm}$; $d(\text{Al}-\text{Br}) = 230 \text{ pm}$ ^[161]. Auch die langen Al-N-Bindungen (**1**: 209.5 pm; **2**: 208.2 pm) weisen auf Al^{I} -Spezies hin, denn z.B. bei dem Trimethylaminaddukt von AlCl_3 ist der Al-N-Abstand mit 196 pm deutlich kürzer^[56]. Abgesehen von der Bedeutung von **1** und **2** für die Struktursystematik dürften diese Verbindungen besonders als definierte Ausgangsverbindungen zur Synthese von anderen Al^{I} -Spezies vielfältige Anwendungen finden.

Strukturen anderer donorstabilisierter Monohalogenide eines Elements der Gruppe 13 sind nicht bekannt. $[\text{InX}(\text{tmeda})_{0.5}]$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethan-1,2-diamin) konnte zwar isoliert, röntgenographisch aber bislang nicht charakterisiert werden^[57]. Borverbindungen des Typs $[\text{B}_n\text{X}_n(\text{Do})_m]$ sind unseres Wissens unbekannt.

Wird zur Stabilisierung von AlX statt Triethylamin Anisol verwendet, kann kein Aluminiummonohalogenid isoliert werden. Versuche, Einkristalle zu züchten, werden durch Disproportionierungen und Etherspaltungen erschwert. Diese Folgereaktionen treten auch mit anderen Methylethern auf^[48, 55]. In geringen Ausbeuten kann unter geeigneten Bedingungen das Anisoladdukt von AlBr_2 , **4**, als schwerlösliche Komponente aus einer Lösung von „ AlBr “ in Anisol isoliert werden^[58]. $[\text{Al}_2\text{Br}_4(\text{MeOPh})_2]$ **4** ist das erste bei Raumtemperatur stabile Al^{II} -Halogenid^[59]. Es bildet sich vermutlich schon bei tiefen

Temperaturen aus „ AlBr “ und AlBr_3 , das bei der Hochtemperatursynthese als Nebenprodukt entsteht^[60, 61]. Das donorstabilisierte AlBr_2 liegt dimer mit einer Al-Al-Bindung vor, wobei die Koordinationssphäre der Al-Atome durch je ein als Donor wirkendes Anisolmolekül vervollständigt wird (Abb. 3). Im System $\text{AlI}_2/\text{PEt}_3$ lässt sich ein analoges Dialan charakterisieren^[62].

Im Vergleich zu **1** ist die Al-Al-Bindung in **4** mit 253 pm fast 11 pm kürzer. Dieser deutliche Unterschied dürfte auf elektronische und weniger auf sterische Faktoren zurückzuführen sein: So werden die Al-Br-Abstände von Al_2Br_6 ^[18], $[\text{Al}_2\text{Br}_4(\text{MeOPh})_2]$ und $[\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NEt}_3)_4]$ in dieser Reihe größer (222 (terminal), 230 bzw. 242 pm). Es liegt nahe, diesen Trend sowie die unterschiedlichen Al-Al-Abstände in **1** und **4** auf den Anstieg der Radien in der Reihe Al^{III} , Al^{II} , Al^{I} zurückzuführen. Die Werte für die formale Oxidationsstufe spiegeln sich in der nach Ahlrichs und Heinzmann^[63] berech-

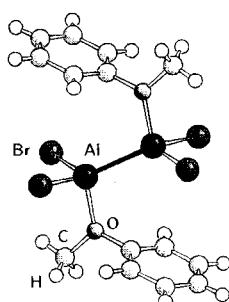


Abb. 3. Molekülstruktur von $[\text{Al}_2\text{Br}_4(\text{MeOPh})_2]$ **4** im Festkörper.

neten Ladung der Al-Atome wider: In der Modellverbindung $[\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4]$ beträgt $Q_{\text{Al}} = +0.32$, in **4** ist $Q_{\text{Al}} = +0.62$ (SCF-Niveau)^[64].

Mit Ausnahme von Tl sind für alle Elemente der Gruppe 13 ethanaloge Verbindungen des Typs $[\text{X}_2(\text{Do})\text{E} - \text{E}(\text{Do})\text{X}_2]$ mit Element-Element-Bindungen bekannt^[65]. Thallium bevorzugt unter ähnlichen Bedingungen die gemischvalente ionische Form $\text{M}^{\text{I}} [\text{M}^{\text{III}}\text{X}_4]$. Dieser Strukturtyp ist in Abwesenheit von Donoren auch für InX_2 - und GaX_2 -Spezies energetisch günstiger^[66].

Das Addukt **4** reagiert in Lösung schon bei Raumtemperatur zu Al-Metall und dem Anisoladdukt von AlBr_3 . Die Al^{II} -Verbindung ist somit deutlich disproportionierungsstabiler als die homologen $[\text{X}_2(\text{Do})\text{M} - \text{M}(\text{Do})\text{X}_2]$ -Verbindungen von Ga und In^[67]. Diese Stabilitätsabfolge der M^{II} -Verbindungen ändert sich, wenn man mit sterisch anspruchsvollen Liganden die Disproportionierung verhindert oder zumindest deutlich erschwert. Vergleicht man etwa die von Uhl ausführlich diskutierten Alkylverbindungen der formal zweiwertigen Metalle ($[\text{R}_2\text{M} - \text{MR}_2]$ mit $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$)^[68], so fällt auf, daß die thermische Stabilität der Verbindungen in der gleichen Reihe abnimmt, in der auch die M-C- und die M-M-Bindungsenergien abnehmen ($\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$). So zerfällt sich die Al-Verbindung erst bei 217 °C, während beim In-Pendant bereits bei 100 °C die Metallabscheidung festzustellen ist.

Mit ausreichend voluminösen Liganden kann sogar die Bildung einer Tl-Tl-Bindung erzwungen werden. Das erste Beispiel hierfür ist $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}\}_2\text{Tl} - \text{Tl}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$, das neben Tl als Disproportionierungsprodukt aus $[\text{Tl}^{\text{I}}(\text{NMe}_2)]$ und $\text{Rb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ entsteht^[69]. Bei ähnlichen Versuchen mit sterisch weniger anspruchsvollen σ -gebundenen Substituenten entstehen in der Regel als Folge der Disproportionierung Tl und eine Organo-Tl^{III}-Verbindung.

Vergleicht man die Molekülstrukturen der donorstabilisierten Dihalogenide mit denen der Organometallverbindungen des Typs $[\text{R}_2\text{M} - \text{MR}_2]$ ^[68, 70], so fällt auf, daß die M-M-Bindungen (Tabelle 2) in den Halogenverbindungen von Al und Ga trotz

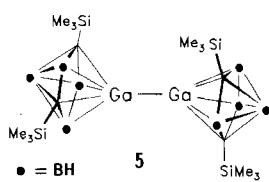
Tabelle 2. M-M-Abstände d [pm] einiger Dimetallverbindungen.

M	$[\text{R}_2\text{M} - \text{MR}_2]$	Lit.	$[\text{R}_2\text{M} - \text{MR}_2]^-$	Lit.	$[\text{X}_2(\text{Do})\text{M} - \text{M}(\text{Do})\text{X}_2]$	Lit.
Al	265–266	[68, 70]	247–253	[71]	253–256	[58, 62]
Ga	248–254	[68, 70]	234	[71]	239–242	[65, 72]

der größeren Koordinationszahl um etwa 5 % kürzer sind als die in $[\text{R}_2\text{M} - \text{MR}_2]$. Selbst bei der Reduktion einiger $[\text{R}_2\text{Al} - \text{AlR}_2]$ - und $[\text{R}_2\text{Ga} - \text{GaR}_2]$ -Spezies zu den Radikalationen $[\text{R}_2\text{M} - \text{MR}_2]^-$ wird die Bindung nur um 5–7 % verkürzt, obwohl hier die Metall-Metall- σ -Bindung durch eine Einelektronen- π -Bindung verstärkt wird^[71]. Als Ursache für die kleinen Abstände zwischen den Metallatomen in den $[\text{X}_2(\text{Do})\text{M} - \text{M}(\text{Do})\text{X}_2]$ -Verbindungen kann die verringerte Coulomb-Abstoßung zwischen den positivierten Metallrumpfen als Folge von π -Bindungsbeiträgen zwischen Halogen- und Metallatom sowie durch den koordinierenden Donor angeführt werden. Bei einem Vergleich der Metall-Metall-Bindungen müssen darüber hinaus sterische

Aspekte berücksichtigt werden, denn auch abstoßende Wechselwirkungen zwischen sperrigen Liganden können zu einer Verlängerung der M-M-Bindung führen.

Wie stark der Metall-Metall-Abstand der Dimetallverbindungen von geometrischen und elektronischen Veränderungen abhängt, wird anhand des jüngst beschriebenen Digallans **5** deutlich, das durch zweiwertige 2,4-Bis(trimethylsilyl)-2,4-dicarba-*nido*-hexaborat(2-)Liganden stabilisiert wird^[73]: Der sehr kurze Ga-Ga-Abstand von nur 234 pm entspricht



dem im Radikal anion $[R_2Ga-GaR_2]^-$ ($R = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$) (Tabelle 2).

Um den Einfluß von elektronischen und geometrischen Faktoren zuverlässig beurteilen zu können, sollten generell quantenchemische Rechnungen zumindest

für einfache Modellverbindungen durchgeführt werden. So wurde für die Stammverbindung $H_2Al-AlH_2$ ein Al-Al-Abstand von etwa 262 pm berechnet^[74]. Sterische Effekte beeinflussen die Bindungsparameter der in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen des Typs $[R_2Al-AlR_2]$ demnach kaum.

Die beschriebene Synthese für „AlX“-Lösungen kann problemlos auf „GaX“ übertragen werden. Die analytischen Daten der „GaX“-Lösungen sind mit der Oxidationsstufe I für Ga im Einklang, und die thermische Stabilität der ebenfalls dunkelroten Lösungen ist höher als die der entsprechenden Lösungen von AlX^[50, 51]. Daher wird anders als bei „AlBr“ keine Bildung eines zweiwertigen Nebenprodukts $[Ga_2X_4(Do)_2]$ festgestellt. Wie bei „AlX“ ist die Isolierung von definierten GaX-Spezies schwierig, da konventionelle Trennverfahren, z.B. Destillationen oder chromatographische Techniken, nicht praktikabel sind. Auch die experimentellen Möglichkeiten bei der fraktionierten Kristallisation werden durch die Thermolabilität der Spezies und ihre hohe Reaktivität gegenüber vielen Solventien eingeschränkt.

Im $AlCl$ /Diethylether-System gelingt es, $[Ga_5Cl_7(OEt_2)_5] \equiv \{[(Et_2O)_2ClGa]Ga\{GaCl_2(Et_2O)\}_3\}$ **6** bei etwa $-30^\circ C$ reproduzierbar herzustellen und in akzeptabler Ausbeute (ca. 30% des eingesetzten Ga) zu isolieren. Die Struktur von **6** ist in Abbildung 4 dargestellt. Das zentrale Ga-Atom ist verzerrt tetraedrisch von vier Ga-Atomen umgeben. Drei dieser Metallatome sind jeweils mit zwei Chloratomen und einem Diethylethermolekül verbunden, während das vierte von nur einem Halogenatom und zwei Donormolekülen umgeben ist. Die Galiumatome weisen also formal die

drei Oxidationsstufen 0, 1 und 2 auf^[75]; die mittlere Oxidationsstufe beträgt 1.4.

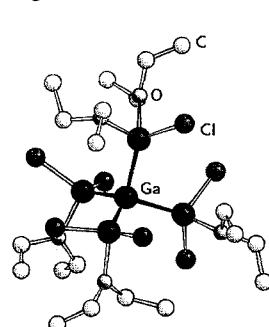


Abb. 4. Molekülstruktur von $[Ga_5Cl_7(OEt_2)_5]$ **6** im Festkörper (H-Atome sind nicht abgebildet, $d(Ga-Ga) = 242-245$ pm).

Die Bildung von **6** dürfte eine Folge der bei $-30^\circ C$ langsam einsetzenden Disproportionierung von „ $AlCl$ “ sein ($Al^I \rightarrow Al^0 + Al^{III}$ sowie $Al^I \rightarrow Al^0 + Al^{II}$), die unter den Reaktionsbedingungen auf der Stufe des schwerlöslichen, metastabilen Intermediates **6** stehen bleibt.

Faßt man $[Ga_2Cl_4(Do)_2]$ als Ethananalogen auf, so kann **6** als Neopentanpendant in der Galliumchemie verstanden werden. Auf der Grundlage solcher Analogiebetrachtungen kann eine Vielzahl weiterer donorstabilisierter Galliumhalogenide mit Metall-Metall-Bindungen konzipiert werden. Ihre Isolierung dürfte allerdings nicht trivial sein, denn mit Blick auf die niedrige Zersetzungstemperatur von **6** ($0^\circ C$) ist auch für solche Spezies eine geringe thermische Stabilität zu erwarten.

Eine **6** entsprechende Al-Verbindung ist nicht bekannt. Hinsichtlich der Strukturen eng verwandt mit hypothetischem $[Al_5Cl_7(OEt_2)_5]$ ist das donorstabilisierte ternäre Chlorid $[Si\{AlCl_2(OEt_2)\}_4]$ **7** (Abb. 5), das sich etwas unerwartet aus „ $AlCl$ “ und $[SiCp^*]$ bildet^[76]. Das zentrale Gruppe-13-Atom ist in **7** durch ein Si-Atom ersetzt, das verzerrt tetraedrisch von vier (zu CH_3 isolobalen) ($AlCl_2 \cdot OEt_2$)-Gruppen umgeben ist. Die Al-Si-Bindungslänge beträgt 243 pm. Verglichen mit **6**, das bei etwa $0^\circ C$ disproportioniert, ist **7** bemerkenswert stabil: Es läßt sich unzersetzt auf $300^\circ C$ erhitzen.

Zur eindeutigen Charakterisierung der Strukturen der in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen ist die Kristallstrukturanalyse ein unerlässliches Werkzeug. Allerdings können mit dieser Methode nur als Einkristalle isolierbare Verbindungen untersucht werden, und die erhaltenen Strukturen im Kristall spiegeln nicht zwangsläufig die in Lösung vorliegenden Strukturen wider. Als ergänzende Untersuchungsmethode bietet sich die Metallkern-NMR-Spektroskopie an. So treten die ^{27}Al -NMR-Signale der gelösten Verbindungen **1** und **4** bei etwa $\delta = 100-130$ auf. Sie liegen damit in dem Bereich, der auch für Spezies mit vierfach koordiniertem, dreiwertigem Aluminium typisch ist^[77].

Die Lösungen von „ $AlCl$ “, „ $AlBr$ “ und „ AlI “ in Toluol/Diethylether weisen in ihren ^{27}Al -NMR-Spektren bei Raumtemperatur jeweils zwei Signale auf: ein sehr breites ($\omega_{1/2}$ ca. 3–4 kHz)^[78], das nahezu unabhängig vom Halogen bei etwa $\delta = 100-130$ liegt, und eins bei höherer Feldstärke ($AlCl$: $\delta = +30$, $AlBr$: $\delta = +50$, AlI : $\delta = +80$), dessen Intensität sinkt, wenn die Probe für längere Zeit bei $25^\circ C$ belassen wird. Das erste Signal liegt im oben genannten Bereich und könnte somit donorstabilisierten Spezies mit vierfachkoordinierten Al-Atomen zugeordnet werden. Die Zuordnung des zweiten Signals ist dagegen bislang ungeklärt. Es fällt auf, daß die Resonanzfeldstärke, anders als bei AlX_3 -Verbindungen, mit steigender Ordnungszahl des Halogens abnimmt. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund liefern die quantenchemisch berechneten Verschiebungen nicht donorstabilisierter AlX -Spezies ($X = F, Cl$)^[79]. Auch hier wird für das leichtere Halogenid die kleinere chemische Verschiebung ermittelt^[80]. Besonders bei tiefen Temperaturen scheinen daher in den „ AlX “-Lösungen neben donorstabilisierten oligomeren AlX -Verbindungen anders strukturierte AlX -Spezies vorzuliegen.

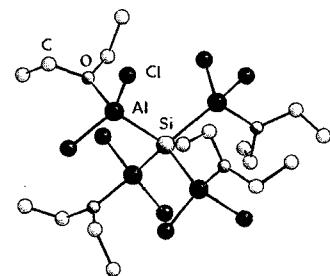


Abb. 5. Molekülstruktur von $[Si\{AlCl_2(OEt_2)\}_4]$ **7** im Festkörper (H-Atome sind nicht abgebildet).

Trotz der diagnostischen Bedeutung der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie ist ihr Wert für die Strukturaufklärung in diesem Fall begrenzt. Zum einen verhindert die große Halbwertsbreite der Signale eine Differenzierung der unterschiedlichen Spezies, zum anderen lassen sich Strukturmerkmale nicht nach der Fingerprint-Methode ableiten, da nur wenige Vergleichsdaten von subvalenten Verbindungen vorliegen. Diese Einschränkung trifft in noch stärkerem Maße auf die $^{69/71}\text{Ga}$ -NMR-Spektroskopie zu. Die Signalbreiten sind hier in der Regel noch größer, so daß bisher nur bei wenigen Verbindungen zuverlässige Aussagen zur Struktur gemacht werden konnten (siehe Abschnitt 3).

Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, könnte dank verbesserter technischer Möglichkeiten die Raman-Spektroskopie in Verbindung mit quantenchemischen Rechnungen zu einer vielversprechenden Ergänzung bei der Strukturaufklärung besonders der in Lösung vorliegenden Spezies werden.

Neben der Synthese und der Strukturaufklärung von weiteren mehr oder weniger donorstabilisierten AlX - und GaX -Oligomeren dürften in Zukunft vor allem Untersuchungen zu den Eigenschaften solcher Verbindungen von Interesse sein. Außerdem könnten diese Spezies einen Zugang zu ungewöhnlichen Festkörperverbindungen eröffnen, die wegen ihrer Metastabilität nicht mit Hochtemperaturmethoden hergestellt werden können. Orientierende Untersuchungen hierzu werden derzeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Ein alternativer Zugang zu donorfreien Al^1 - und Ga^1 -Halogeniden könnte die Zersetzung von thermolabilen MH_2X -Spezies unter Bildung von H_2 und MX sein.^[3b]

2.4. Synthesen mit Al- und Ga-Monohalogeniden

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $3\text{AlCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{s}) + \text{AlCl}_3(\text{g})$ kann zur Darstellung von hochreinem Aluminium oder zur Bildung von dünnen Al-Schichten nach dem CVD-Verfahren genutzt werden^[81]. Darüber hinaus sind die Monohalogenide für Synthesezwecke von Bedeutung, denn mit geeigneten Reaktionspartnern lassen sie sich als Synthesebausteine für neue Verbindungen der dreiwertigen Elemente verwenden.

In Abschnitt 2.2 wurden Reaktionen vorgestellt, die in festen Edelgasen ablaufen. Aber auch für die präparative Synthese können Monohalogenide eingesetzt werden. Dazu wird ein Gasgemisch aus den bei hohen Temperaturen gebildeten AlX -Spezies, dem Reaktionspartner und einem inertem Lösungsmittel auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fläche kondensiert und diese anschließend langsam erwärmt. Der Versuchsablauf und die verwendete Apparatur entsprechen dabei den in Abschnitt 2.3 beschriebenen, wobei der stabilisierende Donor durch den Reaktionspartner ersetzt wird. So entsteht aus AlCl und 2-Butin ein dimeres 1,4-Dialumina-2,5-cyclohexadien **8**^[82] [Gl. (5)]. Das interessanteste Strukturmerkmal dieses Moleküls sind die $2e3c$ -Bindungen zwischen den Al-Atomen und den $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen (Abb. 6)^[83]. Diese ungewöhnliche Dimerisierung wird gegenüber einer Oligomerisierung durch verbrückende

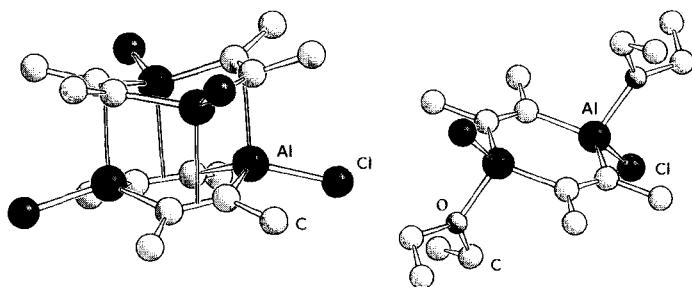
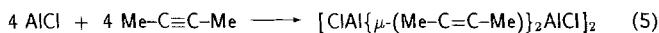


Abb. 6. Molekülstrukturen der 1,4-Dialumina-2,5-cyclohexadiene **8** (links) und **9** (rechts) (H-Atome sind nicht abgebildet).

Cl-Atome bevorzugt. Die Al-C-Abstände in den Al-Olefin-Einheiten sind zwar relativ lang (ca. 235 pm), in der Summe führen die vier Wechselwirkungen aber zu einer bemerkenswerten Stabilität des Dimers: Der Energiegewinn durch jede Al-Olefin-Wechselwirkung wurde zu $25\text{--}40\text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet^[83]. Wie die quantenchemischen Untersuchungen ergaben, sind in diesem Beitrag auch geringe Anteile einer Al-Al-Wechselwirkung zwischen den tetraedrisch angeordneten Al-Atomen enthalten. Die hohe Stabilität des Dimers wird durch die ohne Monomerisierung verlaufende Verdampfung bei ca. 140°C und durch das Auftreten des Molekülions $[\mathbf{8}]^+$ im Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektrum dokumentiert. Wird statt Butin Hexin mit AlCl kondensiert, erhält man die analoge ethylsubstituierte Verbindung. Deren Struktur entspricht im wesentlichen der von **8**^[84]. Neben den besonderen Strukturmerkmalen der Dimere ist ihr Zerfall in Hexamethylbenzol und in Hexaethylbenzol zu erwähnen^[45, 85]. Der Mechanismus dieser Zersetzung wird derzeit untersucht. Durch Ether werden die Al-Olefinbindungen in **8** aufgebrochen und man erhält das durch Donorkoordination stabilisierte Dialuminahexadien **9** (Abb. 6)^[45, 85], in dem die $\text{C}=\text{C}$ -Bindungslänge nur geringfügig kürzer ist: $d(\text{C}=\text{C}) = 136.7\text{ pm}$ (**8**), 135.3 pm (**9**)^[85, 86].

Setzt man als organische Komponente statt eines Alkins 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ein, so erhält man neben polymeren Produkten das cyclische Oligomer **10** [Gl. (6)], dessen Struktur in

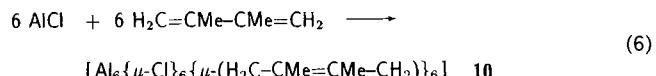


Abbildung 7 dargestellt ist^[87]. Die jeweils benachbarten Al-Atome des zentralen Al_6Cl_6 -Zwölfrings werden durch Butenidyleinheiten verbrückt, so daß die Koordinationszahl vier für alle Al-Atome resultiert.

Unter sehr ähnlichen Bedingungen wurde die Reaktion von AlF mit Bipyridin (bipy) durchgeführt. Dabei entsteht unter anderem ein ESR-spektroskopisch nachweisbares Produkt, für das die Formel $[\text{FAI}^{2+}(\text{bipy}^-)_2]_n$ vorgeschlagen wurde^[88].

Entsprechende Reaktionen von GaX sind nicht bekannt. Intermediär auftre-

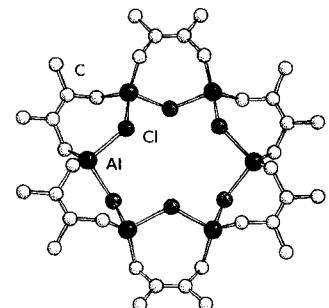


Abb. 7. Molekülstruktur von **10** im Kristall (H-Atome sind nicht abgebildet).

tendes GaI wird allerdings bei einer durch Ultraschall induzierten Reaktion von flüssigem Ga mit I₂ in Gegenwart eines Alkyl-iodids RI vermutet, bei der GaI₂R entsteht. Ohne das Alkyl-iodid wird ein blaßgrünes Produkt gebildet, das Gallium und Iod etwa im Verhältnis 1:1 enthält^[89].

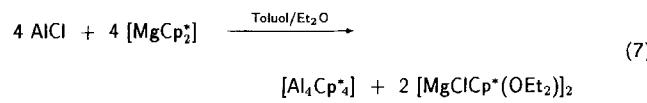
Neben den hier vorgestellten Reaktionen, bei denen Al^I bzw. Ga^I-Spezies zu Verbindungen der dreiwertigen Elemente oxidiert wurden, sind auch Beispiele bekannt, bei denen die Oxidationsstufe I erhalten bleibt. Diese Metathesereaktionen werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

3. Metallorganische Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen

Die Synthese von metallorganischen Al^I- und Ga^I-Verbindungen gelang bisher im wesentlichen auf zwei Wegen: a) durch Substitution der Halogenatome von gelösten Al^I- bzw. Ga^I-Halogeniden und b) durch Reduktion einer geeigneten Al^{III}- bzw. Ga^{III}-Vorstufe^[90]. Die erstgenannte Methode hat den Vorteil, daß sie unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden kann, und den Nachteil, daß die Darstellung der Ausgangsverbindungen mit einem hohen apparativen Aufwand verknüpft ist (vgl. Abschnitt 2.3). Bei dem apparativ weniger aufwendigen reduktiven Verfahren sind oft höhere Temperaturen erforderlich. Temperaturempfindliche Zielverbindungen sind daher auf diese Weise nicht herstellbar. Für die Darstellung von Ga^I-Verbindungen können in einigen Fällen auch leicht zugängliche Galliumdihalogenide (Ga₂X₄) eingesetzt werden, wobei je ein Äquivalent einer Ga^{III}-Spezies entsteht. Entsprechende Reaktionen von donorstabilisierten Aluminiumdihalogeniden wurden noch nicht untersucht. Welche der beiden Darstellungsmethoden im Einzelfall angebracht ist, muß je nach Zielverbindung und apparativen Gegebenheiten entschieden werden.

3.1. Cyclopentadienylverbindungen von einwertigem Aluminium

6π-Elektronen-Arene wie substituierte Cyclopentadienid-Anionen sind als sterisch anspruchsvolle Elektronendonoren sehr gut dazu geeignet, Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Vor einigen Jahren wurde z.B. [SiCp₂⁺] (Cp⁺ = Pentamethylcyclopentadienyl) als die erste bei Raumtemperatur stabile monomere Si^{II}-Verbindung erhalten^[10]. Von Elementen der dritten Hauptgruppe existieren entsprechende Verbindungen von einwertigem In und Tl: [InCp] und [TlCp] wurden schon in den fünfziger Jahren dargestellt^[91]. Beide Verbindungen sowie einige Derivate sind anhand ihrer Strukturen gut charakterisiert. Die entsprechenden Verbindungen der leichteren Homologen waren bis vor kurzem unbekannt. 1991 gelang es, [Al₄Cp₄⁺] **11**^[93] als erstes Beispiel für eine unter Normalbedingungen stabile Al^I-Verbindung aus gelöstem „AlCl“ und [MgCp₂⁺] darzustellen [Gl. (7)]^[92]. Die Verbindung **11** kann



11

in Form gelber, oktaedrischer Kristalle in sehr hohen Ausbeuten (85–90%) isoliert werden. Sie sublimiert bei 140 °C und zersetzt sich als Festsubstanz langsam bei ca. 150 °C. In einer für Al-Verbindungen untypischen Weise kristallisiert **11** aus dem Lösungsmittelgemisch Toluol/Diethylether donorfrei aus. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse ist in Abbildung 8 dargestellt. Auffälligstes Strukturmerkmal der tetrameren Verbindung ist das zentrale Al₄-Te traeder – ein Strukturelement, das in der Borchemie z.B. bei B₄Cl₄ und B₄tBu₄ eine Entsprechung findet. Damit ist **11** neben K₂[Al₁₂iBu₁₂]⁺, auf das wir in Abschnitt 3.3 eingehen werden, die bislang einzige mit Beugungsmethoden charakterisierte, polyedrische Al-Verbindung.

Die Struktur von **11** ist nicht unerwartet, denn die Festkörperstrukturen der entsprechenden In- und Tl-Verbindungen deuten bereits darauf hin, daß bei den leichteren Elementen der dritten Hauptgruppe der ionische Anteil der Bindung zwischen Ligand und Metall kleiner ist und stärkere Metall-Metall-Wechselwirkungen zu erwarten sind. So bildet [TlCp⁺] im Kristall eine polymere Zick-Zack-Kettenstruktur (Schema 9), in der die Tl-Atome und die Cp⁺-Ringe alternierend angeordnet sind^[95]. Die langen und gleichgroßen Tl-C-Abstände (296 pm) zu beiden η⁵-bindenden Cp⁺-Ringen legen ionische Bindungsanteile nahe. Demgegenüber deutet sich bei festem [InCp⁺] bereits der Übergang zu einer Metallclusterstruktur an: Hier liegen hexamere Einheiten mit einem In₆-Oktaeder vor^[96]. Die In-In-Abstände sind mit ca. 395 pm allerdings erheblich länger als die kürzesten Atomabstände im In-Metall (325 pm) oder im Diindan [R₂In–InR₂] (R = CH(SiMe₃)₂) (282.8 pm)^[68], was auf sehr schwache In-In-Wechselwirkungen hinweist. Bereits in dem unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan dissoziert der In₆-Cluster daher vollständig in monomere InCp⁺-Einheiten^[96].

Schon anhand des Al-Al-Abstands in **11** (276.9 pm), der etwa 9 pm kürzer ist als der im Al-Metall, wird deutlich, daß die Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen bei [Al₄Cp₄⁺] wesentlich stärker sind als bei [In₆Cp₆⁺]. Verglichen mit den berechneten Bindungslängen für andere Verbindungen mit tetraedrischen Al₄X₄-Einheiten (X = H, F, Cl; Tabelle 3) sind die Al-Al-Abstände allerdings relativ lang. Konsequenterweise wird durch ab-initio-Rechnung (MP2) für die Modellverbindung [Al₄Cp₄] die recht kleine Tetramerisierungsenergie von ca. -243 kJ mol^{-1} erhalten. Im Vergleich dazu ist die Tetramerisierungsenergie für ein hypothetisches Al₄H₄-Molekül mit -569 kJ mol^{-1} sehr groß.

Worin sind die relativ schwachen intermolekularen Wechselwirkungen der AlCp-Einheiten begründet? Anhand eines quali-

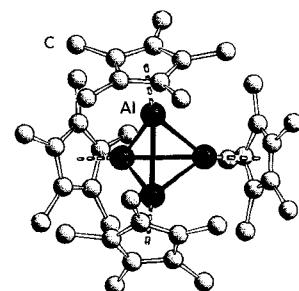


Abb. 8. Molekülstruktur von festem [Al₄Cp₄⁺] **11** (H-Atome sind nicht abgebildet).



Schema 9. Schematische Darstellung der Kettenstruktur von festem [TlCp⁺].

Tabelle 3. Berechnete Gleichgewichtsabstände d [pm] und Tetramerisierungsenergien ΔE [kJ mol^{-1}] einiger Al_4X_4 -Verbindungen.

X	$d(\text{Al-Al})$		ΔE		Lit.
	SCF	MP2	SCF	MP2	
H	261.7	258.3	-373	-569	[97, 98]
SiBu_3	263.8	-	-430	-600 [a]	[99]
SiH_3	261.6	-	-397	-604	[99]
Cl	263.6	259.8	-185	-379	[97, 98]
F	264.0	260.5	-151	-322	[97, 98]
Cp	278.7	268.0	+27	-243	[97, 98]

[a] Aus den Ergebnissen für $\text{X} = \text{SiH}_3$ abgeschätzt.

tativen MO-Schemas^[97, 99] (Abb. 9) erkennt man, wie die Gerüstorbitale eines Al_4X_4 -Moleküls (T_d -Symmetrie) aus den Grenzorbitalen der monomeren Spezies gebildet werden^[19]. Die

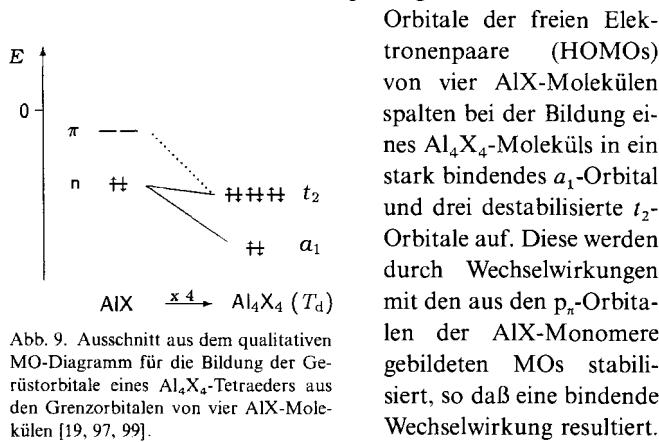


Abb. 9. Ausschnitt aus dem qualitativen MO-Diagramm für die Bildung der Gerüstorbitale eines Al_4X_4 -Tetraeders aus den Grenzorbitalen von vier AIX-Molekülen [19, 97, 99].

dungen im Tetraeder hängt entscheidend von der Stabilisierung durch die t_2 - π -Wechselwirkung und somit von der energetischen Separierung von HOMO und LUMO ab (d. h. je ähnlicher sich die Energien der Grenzorbitale des Monomers sind, desto stärker wird das besetzte t_2 -Orbital stabilisiert).

Die Energien der Grenzorbitale eines AIX-Moleküls werden im wesentlichen von zwei Faktoren beeinflusst^[79]: von der Elektronegativität des Liganden – eine hohe Elektronegativität von X (z.B. X = F, Cl) führt zu einer größeren positiven Ladungsdichte am Al-Atom und somit zu einer Erniedrigung der HOMO-Energie – und vom Maß einer möglichen Delokalisierung der Elektronen der gefüllten Ligandenorbitale in die unbesetzten p_π -Orbitale am Al-Atom, durch die die LUMO-Energie erhöht wird. Bei $[\text{AlCp}]$ führt besonders dieser Effekt zu einer großen HOMO-LUMO-Separierung und somit zu einer kleinen Tetramerisierungsenergie.

Da für $[\text{AlCp}]$ ähnliche Bindungsverhältnisse zu erwarten sind, stellt sich die Frage, ob **11** in Lösung tetramer oder wie $[\text{InCp}^*]$ und $[\text{TiCp}^*]$ monomer vorliegt. Eine zuverlässige kryoskopische Molgewichtsbestimmung zur Klärung dieser Frage war wegen der schlechten Löslichkeit von **11** nicht möglich. Die Bestimmung des Assoziationsgrads von gelöstem **11** gelang ^{27}Al -NMR-spektroskopisch^[79]: Abbildung 10 zeigt eine Folge von ^{27}Al -NMR-Spektren, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Bei Raumtemperatur wird nur ein Signal bei $\delta = -80$ ($\omega_{1/2} = 140$ Hz) detektiert. Bei Temperaturerhöhung tritt ein zweites Signal bei $\delta = -150$ ($\omega_{1/2} = 180 \rightarrow 100$ Hz) auf, dessen Intensität bei weiterer Temperatursteigerung auf Kosten des ersten Signals anwächst. Bei anschlie-

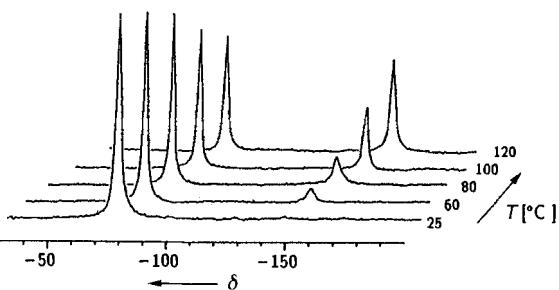


Abb. 10. ^{27}Al -NMR-Spektren (C_7D_8) von gelöstem $[\text{Al}_4\text{Cp}^*]$.

ßender Abkühlung stellen sich die ursprünglichen Intensitätsverhältnisse wieder ein. Dieser Vorgang ist somit mit einer Gleichgewichtsreaktion gemäß Gleichung (8) im Einklang.

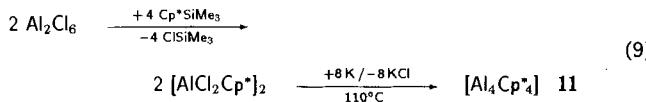


Die Zuordnung der Signale wurde durch die Berechnung der Signallagen mit der GIAO-Methode möglich^[100]. Die für das Tetramer und das Monomer theoretisch ermittelten Verschiebungen ($\delta = 85$ bzw. -143) stimmen exzellent mit den experimentell bestimmten Werten überein. Die aus den Intensitätsverhältnissen der NMR-Signale ermittelte Tetramerisierungsenergie für $[\text{AlCp}^*]$ beträgt (-150 ± 20) kJ mol^{-1} . Wie erwartet ist dieser Wert kleiner als der für $[\text{AlCp}]$ berechnete (siehe Tabelle 3), denn abstoßende Wechselwirkungen zwischen den sterisch anspruchsvolleren Cp^* -Liganden sollten die Tetramerisierungsenergie zusätzlich verringern. Die extreme Abschirmung der Al-Kerne in **11** ist im wesentlichen auf den Einfluß der Cp^* -Liganden zurückzuführen: Zum einen wirkt sich der bei der Messung im π -Elektronensystem induzierte Ringstrom aus, der das äußere Magnetfeld abschwächt. Zum anderen weisen $\eta^5\text{-Cp}$ -Komplexe von Al durch die starken π -Bindungsanteile zwischen Ligand und Al sehr große HOMO-LUMO-Abstände auf, die wegen der inversen Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der elektronischen Anregungsenergie zu hohen Resonanzfeldstärken führen^[101, 102]. Da die π -Bindungsanteile bei der Tetramerisierung zugunsten der Gerüstbindungen geschwächt werden, ist unmittelbar einsichtig, daß für das Monomer eine höhere Resonanzfeldstärke festgestellt wurde als für das Tetramer.

Angesichts der schon in Lösung nachzuweisenden Dissoziation von **11** war zu erwarten, daß $[\text{AlCp}^*]$ auch in der Gasphase nicht tetramer vorliegt. Trotz der geringen Flüchtigkeit und der begrenzten thermischen Stabilität der Verbindung gelang es, die Gasphasenstruktur von **11** durch Elektronenbeugung zu bestimmen^[103]. Analog zu den Cp^* -Verbindungen der schwereren Homologen liegt $[\text{AlCp}^*]$ in der Gasphase monomer als $[\text{Al}(\eta^5\text{-Cp})]$ mit C_{5v} -Symmetrie vor. Der Al-C-Abstand beträgt 239 pm und ist somit signifikant größer als der in festem $[\text{Al}_4\text{Cp}^*]$ (233 pm). Da sich diese Messungen hinsichtlich der Methode, der Temperatur und des Aggregatzustands unterscheiden, darf man die erhaltenen Werte strenggenommen nicht vergleichen, doch ist der Trend eindeutig: Im Tetramer ist der Al-C-Abstand kürzer als im Monomer. Dies ergaben auch ab-initio-Rechnungen (MP2) für tetrameres und monomeres $[\text{AlCp}]$ ($d(\text{Al-C}) = 234.8$ $[\text{Al}_4\text{Cp}_4]$; 236.3 pm $[\text{AlCp}]$)^[98]. Nach einer Analyse der

betreffenden Molekülorbitale sind diese Veränderungen auf einen höheren s-Charakter der Al-C-Bindung im Tetramer und auf den dominierenden p-Anteil im Monomer zurückzuführen^[79].

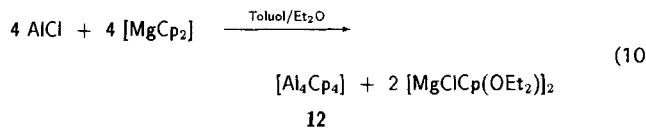
Vor kurzem wurde ein zweiter Syntheseweg für **11** vorgestellt, nach dem die Verbindung durch reduktive Dehalogenierung von $[\text{AlCl}_2\text{Cp}^*]_2$ zugänglich ist [Gl. (9)]^[104]. Dieses Verfahren



ist mit einem geringeren apparativen Aufwand verbunden, weist aber mehr Synthesestufen auf als die erste Darstellungsmethode. Durch die hohe thermische Belastung im letzten Reaktionsschritt liegt die Ausbeute unter 20 %, und die Zielverbindung ist mit geringen Mengen an Nebenprodukten verunreinigt^[105]. Für thermisch weniger stabile Al^I-Verbindungen dürfte der Syntheseweg über die Reduktion deshalb kaum zum Erfolg führen.

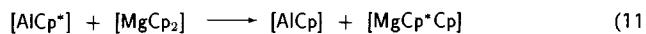
Welchen Einfluß hat der Austausch der Methylgruppen am C₅-Ring von **11** gegen andere Substituenten auf die Stabilität und die geometrischen Strukturparameter der Cyclopentadienyl-Al^I-Verbindungen?

Analog zur Darstellung von [AlCp*] läßt sich aus AlCl und [MgCp₂] eine gelbe Verbindung herstellen, bei der es sich vermutlich um oligomeres [AlCp] handelt [Gl. (10)]. Bereits bei



etwa -60°C disproportioniert diese extrem thermolabile Verbindung in wenigen Sekunden, wobei wegen des dabei gebildeten Aluminium eine Schwarzfärbung auftritt^[79]. Es gelang daher bislang nicht, Einkristalle des Oligomers zu erhalten und dessen Struktur mit Beugungsmethoden aufzuklären. Aus dem bei -80°C aufgenommenen ²⁷Al-NMR-Spektrum ist zu schließen, daß gelöstes [AlCp] bei dieser Temperatur wie [AlCp*] tetramer vorliegt^[79]. Die Lage des gemessenen ²⁷Al-NMR-Signals ($\delta = -111$) stimmt sehr gut mit der für tetraedrisches [Al₄Cp₄] **12** quantenchemisch berechneten ($\delta = -105$) überein. Die Halbwertsbreite des Signals ($\omega_{1/2} = 1250$ Hz) ist nahezu identisch mit der, die für das Signal von [Al₄Cp₄*] bei dieser Temperatur ermittelt wurde. Die im Vergleich zu **11** festgestellte stärkere Abschirmung der Al-Kerne in **12** ist plausibel, da die in der Cp-Verbindung zu erwartenden höheren ionischen Bindungsanteile zwischen Al und dem Cp-Ligand zu einer größeren HOMO-LUMO-Separierung führen.

In einer alternativen Synthesestrategie wurde versucht, **12** ausgehend von **11** zu synthetisieren. Hierzu sollten die Cp*-Liganden in einer Metallaustauschreaktion mit [MgCp₂] durch Cp substituiert werden [Gl. (11)]. Da die Reaktionsgeschwindigkeit für diese Umsetzung selbst bei 20°C noch klein ist, läßt sich das



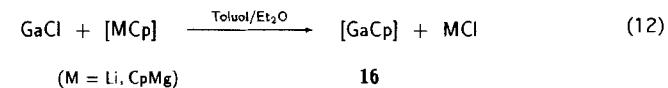
thermolabile **12** auf diesem Weg nicht darstellen. Bei Raumtemperatur entsteht unter anderem eine gelbe Verbindung, bei der es sich nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Lösung um $[\text{Al}_4(\eta^5\text{-Cp})_3(\eta^5\text{-Cp})]$ **13** handelt^[94]. Es ist also eine AlCp*-Einheit von [Al₄Cp₄*] gegen ein AlCp-Fragment ersetzt worden. Das ²⁷Al-NMR-Spektrum weist zwei Signale im Verhältnis 3:1 auf. Die für die AlCp*- und AlCp-Teilstrukturen gemessenen ²⁷Al-NMR-Signale sind verglichen mit denen von **11** und **12** geringfügig zu tiefem Feld verschoben ($\delta = -77$ bzw. -108 ; $\omega_{1/2}$ jeweils 300 Hz)^[106].

Diese Experimente deuten darauf hin, daß die Substitution des Cp*-Rings am [AlCp*] prinzipiell möglich ist. So wurde [Al₄Cp₄*] analog auch mit Pentabenzylcyclopentadienyl- und Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium umgesetzt. Die Substitutionen verlaufen bei Raumtemperatur zwar langsam, aber vollständig und ohne nennenswerte Disproportionierung. Die Reaktionsprodukte $[\text{Al}\{\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\}]$ **14** und $[\text{Al}\{\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\}]$ **15** konnten allerdings bisher nicht in kristalliner Form isoliert werden. Den ²⁷Al-NMR-Spektren zufolge liegen aber beide Verbindungen in Lösung monomer vor ($\delta(\mathbf{14}) = -155$ (1500 Hz); $\delta(\mathbf{15}) = -165$ (450 Hz))^[94]. Die Isolierung dieser und weiterer Spezies ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

3.2. π -Komplexe mit einwertigem Gallium

π -Komplexe mit Ga⁺ sind schon seit langem bekannt. Lösungen der gemischtvalenten Galliumdihalogenide Ga⁺[GaCl₄]⁻ in aromatischen Lösungsmitteln enthalten Ga^I-Aren-Komplexe^[107], die sich Ga-NMR-spektroskopisch nachweisen lassen. Auch im Festkörper bleibt das Strukturelement des Ga⁺- η^6 -koordinierenden 6π -Elektronen-Arens erhalten^[99]. Es überrascht deshalb, daß Cp-Komplexe von einwertigem Ga bis vor kurzem unbekannt waren, obwohl mit den Galliumdihalogeniden schon seit langem Ausgangsverbindungen zur Verfügung stehen, in denen Ga – zumindest teilweise – schon in der „richtigen“ Oxidationsstufe vorliegt.

Die Synthese und der Nachweis von [GaCp] **16** gelang erst ca. 35 Jahre nach der Charakterisierung von [InCp]. Hierbei wird gelöstes „GaCl“ unter Salzeliminierung mit [MgCp₂] oder [LiCp] umgesetzt [Gl. (12)]. Massenspektrometrisch und NMR-



spektroskopisch wurde gezeigt, daß **16** in der Gasphase und in Lösung monomer vorliegt. Besonders hilfreich waren dabei ab-initio-Rechnungen (MP2) zur Struktur und zum ⁷¹Ga-NMR-Spektrum^[108]. Hiernach ist bei gasförmigem [GaCp] wie bei [InCp] und [TiCp] eine C_{5v} -symmetrische Struktur mit η^5 -bindendem Cp das Minimum der Energiehyperfläche. Die für dieses Molekül berechnete ⁷¹Ga-NMR-Verschiebung beträgt $\delta = -696$. Die starke Abschirmung des Metallkerns ist nach den für die Al-Verbindungen diskutierten Verhältnissen plausibel. In sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert wird experimentell ein Signal bei $\delta = -714$ ($\omega_{1/2} = 250$ Hz) detek-

tiert, so daß auch in Lösung auf eine $[\text{Ga}(\eta^5\text{-Cp})]$ -Struktur geschlossen werden kann.

Bemerkenswert ist die unerwartet hohe Flüchtigkeit von **16**: In Toluol/Et₂O gelöstes $[\text{GaCp}]$ läßt sich in der Gasphase über einer auf -78°C gekühlten Vorlage massenspektroskopisch nachweisen. Verknüpft mit dieser Eigenschaft sind Probleme bei der Isolierung von reinem $[\text{GaCp}]$. Es läßt sich zwar im Vakuum sehr einfach mit dem Lösungsmittel von den übrigen Reaktionsprodukten abtrennen^[109], die Präparation von lösungsmittel-freiem **16** ist aber noch nicht gelungen. Die Isolierung wird dadurch erschwert, daß **16** bei Raumtemperatur nur in verdünnter Lösung beständig ist und bei Konzentrationen $> 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ bereits bei -70°C zu disproportionieren beginnt^[51]. Geringe Mengen an festem, farblosem $[\text{GaCp}]$ können ausgefällt werden, wenn durch Zusatz von Pentan die Löslichkeit verringert wird. Als Feststoff ist **16** thermisch stabiler und deutlich weniger flüchtig als in Lösung. Zersetzungspunkt und Dampfdruck konnten aber wegen der Isolierungsproblematik noch nicht exakt bestimmt werden.

Analog zu **16** lassen sich weitere ringsubstituierte Cyclopentadienylverbindungen von Ga^1 darstellen^[110]. Alternativ zu „ GaCl “ kann dabei Ga_2Cl_4 eingesetzt werden, allerdings erschweren die in diesem Fall zusätzlich entstehenden Produkte von dreiwertigem Ga die Abtrennung der Zielverbindungen. Insgesamt ist die Isolierung der substituierten Verbindungen wegen der höheren thermischen Stabilität und der geringeren Flüchtigkeit aber wesentlich einfacher als die des Grundkörpers **16**. So kann $[\text{GaCp}^*]$ **17** durch fraktionierte Destillation lösungsmittelfrei isoliert werden^[110]. Das ^{71}Ga -NMR-Signal von **17** wird bei $\delta = -653$ ($\omega_{1/2} = 700 \text{ Hz}$) registriert. Es ist verglichen mit dem von **16** nur geringfügig zu tieferem Feld verschoben, weshalb vermutlich auch **17** in Lösung monomer als $[\text{Ga}(\eta^5\text{-Cp}^*)]$ vorliegt. Auch bei Temperaturniedrigung oder -erhöhung ist keine Veränderung der ^{71}Ga -NMR-Signale von **16** und **17** festzustellen. Beide Verbindungen scheinen demzufolge nicht in Assoziationsgleichgewichte eingebunden zu sein. Eine Oligomerisierung unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Ga-Atom ist demnach ungünstiger als bei den

analogen Al-Verbindungen, was wegen des für Gallium zu erwartenden größeren Inert-Pair-Effekts plausibel ist.

Die Struktur von $[\text{GaCp}^*]$ in der Gasphase wurde durch Elektronenbeugungsexperimente bestimmt (Abb. 11)^[111]. $[\text{GaCp}^*]$ hat eine pentagonal pyramidale Struktur mit η^5 -koordinierendem C_5 -Ring. Der Ga-C-Abstand ist mit 240.5 pm

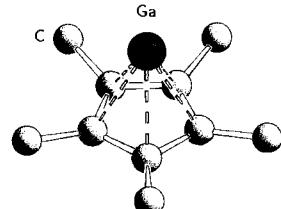


Abb. 11. Molekülstruktur von $[\text{GaCp}^*]$ **17** in der Gasphase (H-Atome sind nicht abgebildet).

etwas kürzer als der für **16** berechnete (242.0 pm). Interessant ist ein Vergleich der gasförmigen Moleküle $[\text{AlCp}^*]$ und **17**. Der Ga-C-Abstand in **17** ist etwa 0.7% (1.7 pm) größer als die Al-C-Bindungslänge in monomerem $[\text{AlCp}^*]$. Vergleicht man die Bindungslängen der gasförmigen Verbindungen GaH , GaCl und GaF mit denen der entsprechenden Al-Verbindungen^[116], so zeigt sich, daß auch hier die GaX -Bindungen jeweils länger sind. Während diese Differenz bei den relativ unpolaren Hydriden etwa der der Cp^* -Verbindungen entspricht (0.6%), fällt der Un-

terschied bei den polareren Halogeniden deutlich größer aus (3.3% (Cl), 7.3% (F)). Der bereits aus den Eigenschaften von **11** und **17** abzuleitende unpolare Charakter dieser Verbindungen spiegelt sich also in den Bindungslängenverhältnissen wider.

Außer $[\text{GaCp}]$ und $[\text{GaCp}^*]$ wurden $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu})]$, $[\text{Ga}\{\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\}]$ und $[\text{Ga}\{\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\}]$ dargestellt^[110]. Alle Verbindungen weisen den spektroskopischen Befunden zufolge wie $[\text{GaCp}^*]$ eine Halbsandwichstruktur auf und liegen in aromatischen Lösungsmitteln monomer vor. Bislang ungeklärt bleibt die Frage, wie die GaCp -Derivate im Festkörper aufgebaut sind. Bevorzugen sie wie die Al-Verbindungen polyedrische Strukturen oder wie die schwereren Homologen polymere Strukturen mit schwächeren intermolekularen Wechselwirkungen? Die Eigenschaften der gelösten Spezies (z.B. Löslichkeit, NMR-Verschiebungen) lassen eher letzteres vermuten.

3.3. Alkyl- und Silylverbindungen von Al^1 und Ga^1

Alkyl- und Silylverbindungen von Al und Ga sollten, wie bereits in Tabelle 3 angedeutet, wesentlich stärker zur Oligomerisierung neigen als die Cp-Komplexe, bei denen die monomeren Einheiten durch π -Bindungen zwischen Ligand und Metallatom stabilisiert werden. Voraussetzung für die Synthese von AlR_n - und GaR -Verbindungen mit R = Alkyl, Silyl ist, daß die Liganden R voluminös und kinetisch stabilisierend sind und dadurch die thermodynamisch bevorzugte Disproportionierung verhindern.

In der Borchemie sind Verbindungen dieses Typs schon länger bekannt^[112]. Vor kurzem konnte B_4tBu_4 als erstes Beispiel einer solchen Elektronenmangelverbindung kristallstrukturanalytisch untersucht werden^[113]. Mittlerweile sind ähnliche Spezies auch für Al, Ga und In bekannt: Die ersten konkreten spektroskopischen Hinweise stammen aus dem Jahr 1991. So kann $[\text{Al}_4(\text{Si}t\text{Bu}_3)_4]$ **18** wie $[\text{Al}_4\text{Cp}_4]$ **11** durch Metathese synthetisiert werden^[114], indem „ AlCl “ mit $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$ in Dibutylether umgesetzt wird. Die thermisch sehr stabile Verbindung **18** wurde bei 180°C durch Sublimation von den übrigen Reaktionsprodukten^[115] abgetrennt und massenspektrometrisch als tetrameres $[\text{Al}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_4]$ charakterisiert. Leider gelang es bisher nicht, einen für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Festkörper zu erhalten. Quantenchemische Rechnungen (SCF) bestätigen aber die tetraedrische Struktur von **18** (Abb. 12)^[99]. **18** zeichnet sich durch eine relativ hohe Tetramerisierungsenergie aus, die eine Folge der kleinen HOMO-LUMO-Separierung sowohl in den monomeren als auch in den tetrameren Spezies ist. Ihr Wert entspricht etwa denen von Al_4H_4 und $[\text{Al}_4(\text{SiH}_3)_4]$ und ist deutlich größer als die der Cp-Verbindungen **11** und **12** (siehe Tabelle 3). Bei einem Vergleich von **18** mit **11** und **12** macht sich dies zum einen an den wesentlich kürzeren Al-Al-Bindungen bemerkbar (263.8 pm bei **18** gegenüber 276.9 pm bei **11** und 278.7 pm (SCF) bei **12**) und zum anderen in der Färbung: Die Cp-Ver-

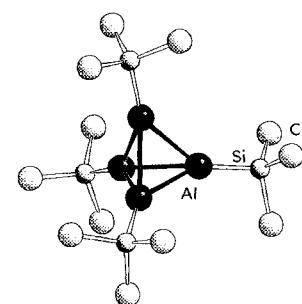
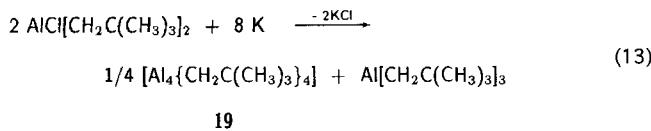


Abb. 12. Berechnete Struktur für $[\text{Al}_4(\text{Si}t\text{Bu}_3)_4]$ **18** (Me-Gruppen sind nicht abgebildet).

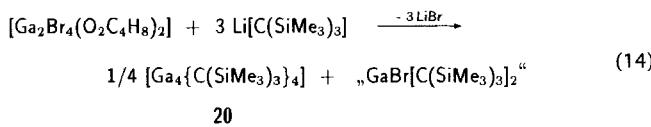
bindungen sind gelb und **18** wegen des kleineren Grenzorbitalabstands blauviolett. Die Al-Al-Bindung in **18** ist nur unwesentlich länger als die in den mit gleichen Methoden berechneten Molekülen Al₄H₄ und [Al₄(SiH₃)₄]; daher sind in diesen Tetrameren keine größeren sterischen Spannungen infolge von Ligandenwechselwirkungen anzunehmen.

Eine weitere Al¹-Verbindung ist durch Reduktion von Dineopentylaluminiumchlorid mit Kalium zugänglich [Gl. (13)]^[116].



Das Ergebnis der Molgewichtsbestimmung läßt auf eine tetramere Verbindung, [Al₄{CH₂C(CH₃)₃}₄] **19**, schließen. Für **19** wird wegen der Reaktionsträgheit eine tetraedrische Struktur vermutet, in der der reaktive Al₄-Kern durch die Kohlenwasserstoffhülle gut abgeschirmt ist.

Eine mit Beugungsmethoden charakterisierte Al₄R₄-Verbindung mit Alkyl- oder Silylliganden wurde bislang nicht beschrieben. Die Darstellung und die Charakterisierung von Ga-Verbindungen dieses Typs waren demgegenüber erfolgreicher: Aus dem Dioxanaddukt von Ga₂Br₄ und Li[C(SiMe₃)₃] konnte rotes [Ga₄{C(SiMe₃)₃}₄] **20** als erstes Beispiel für diese Verbindungsklasse synthetisiert werden [Gl. (14)]^[117]. Die Struktur



der überraschend stabilen Verbindung **20** (Zersetzung > 255 °C) weist ein zentrales Tetragallatetrahedrangerüst auf. Sie entspricht der in Abbildung 12 dargestellten Struktur von **18**, wenn man die Al-Atome durch Ga-Atome und die tBu₃Si-Liganden durch (Me₃Si)₃C-(Trisyl)-Reste ersetzt. Der interessanteste Strukturparameter ist sicherlich der Ga-Ga-Abstand, der mit 268.8 pm fast 15 pm länger ist als der im Digallan R₂Ga–GaR₂ (R = CH(SiMe₃)₂)^[68]. Im wesentlichen dürften die langen Ga-Ga-Abstände auf die Abstoßung der voluminösen Trisyl-Liganden zurückzuführen sein. Daß die Bindungen zwischen den Ga-Atomen als eher schwach einzustufen sind, wird auch an der relativ leicht verlaufenden Dissoziation des Tetramers deutlich: In Benzol wurde kryoskopisch eine mit steigender Verdünnung zunehmende Dissoziation nachgewiesen. Bei einer Konzentration von 0.0014 mol L⁻¹ dissoziert **20** vollständig in die monomeren Einheiten. Auch in der Gasphase liegt ausschließlich monomeres [GaC(SiMe₃)₃] vor. Die Molekülstruktur dieses Gallandiyls konnte durch Elektronenbeugungsexperimente bestimmt werden^[118].

Eine mit **20** verwandte Verbindung ist das dunkelviolette [Ga₄{Si(SiMe₃)₃}₄] **21**, das aus [Ga₂Cl₄(O₂C₄H₈)₂] und Li[Si(SiMe₃)₃] · 3 THF hergestellt wurde^[119]. Die Kristallstrukturanalyse ergab, daß sich der Austausch der tertiären C-Atome gegen Si-Atome drastisch auf die Größe des zentralen Ga₄-Tetraeders auswirkt. Die verglichen mit den Ga-C-Bindungen län-

geren Ga-Si-Bindungen führen zu deutlich größeren Abständen zwischen den Liganden, so daß sich die Ga-Atome bis auf 259.1 pm nähern. Dieser Abstand ist nur wenig größer als die quantenchemisch berechneten Ga-Ga-Bindungslängen (MP2) für einfache Tetragallatetrahedrane Ga₄X₄ (X = H (253 pm), Cl (257 pm), F (259 pm))^[98]. **21** dürfte daher relativ frei von sterischen Spannungen sein.

Obwohl die Neigung zur Bildung von homonuclearen Bindungen mit steigender Ordnungszahl der Elemente der Gruppe 13 abnimmt, weist auch die zu **20** analoge In-Verbindung [In₄{C(SiMe₃)₃}₄] **22** im Festkörper eine Tetrahedranstruktur auf, die, anders als bei der Ga-Verbindung, sogar in Lösung erhalten bleibt. Dies ist plausibel, da für **22** wegen des größeren M₄-Tetraeders geringere sterische Spannungen zwischen den Substituenten zu erwarten sind. Die Synthese der rotvioletten Verbindung **22** gelingt sowohl ausgehend von [In₂Br₄(tmeda)₂]^[2, 120] als auch ausgehend von InCl und Li[C(SiMe₃)₃]^[121]. Die mittlere In-In-Bindungslänge ist mit 300 pm^[120] erheblich kleiner als die des oktaedrischen „Clusters“ [In₆Cp₆]^{*} (395 pm)^[96]. Ein sinnvollerer Vergleichswert ist die Bindungslänge des Diindans R₂In–InR₂ (R = CH(SiMe₃)₂)^[68], die ca. 20 pm (etwa 7 %) kürzer ist als die des tetraedrischen **22**.

Vergleicht man ebenso die Dimetallverbindungen R₂Ga–GaR₂ und R₂Al–AlR₂ mit den „spannungsfreien“ Tetrahedraten **18** und **21**, so sind die Metall-Metall-Bindungen im M₄-Gerrüst beim Gallium nur 2.5 % länger und beim Aluminium sogar ca. 2.5 % kürzer als in der jeweiligen Dimetallverbindung. Auch dieser Befund spiegelt die bei den schwereren Elementen geringere Tetramerisierungsneigung der MR-Monomere wider.

Möglicherweise ist mit Blick auf die bisher in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen der Eindruck entstanden, daß tetramere M_nR_n-Verbindungen bevorzugt gebildet werden. Diese Häufung von tetraedrischen Oligomeren dürfte allerdings zunächst darauf zurückzuführen sein, daß bislang überwiegend Verbindungen mit sehr voluminösen Liganden untersucht wurden. Das Tetraeder, also das kleinste Polyeder, bietet für die Liganden den größtmöglichen Platz, so daß somit eine größtmögliche Annäherung der Metallatome resultieren kann. Bei kleineren Substituenten, deren geringerer Raumanspruch auch die Bildung von größeren Polyedern ermöglichen würde, ist dagegen zu erwarten, daß die kinetische Stabilisierung zu klein wird und die Disproportionierung der Verbindung in den Vordergrund tritt.

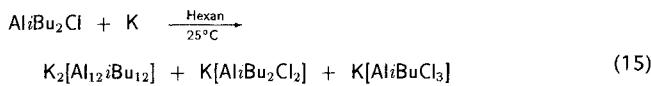
Außer diesen sterischen Zwängen sind auch elektronische Einflüsse für die Bildung von bestimmten Oligomeren von Bedeutung. So erreichen nach den Wade-Regeln^[122] *cis*-Polyeder ihre größte Stabilität, wenn sie n + 1 Gerüstelektronenpaare aufweisen (n = Zahl der Polyederecken), also als Dianionen vorliegen. Aus der Borchemie und auch aus den anderen Bereichen der Hauptgruppenchemie sind viele Verbindungen bekannt, die dieser Regel entsprechen. Allerdings sind zweifach reduzierte M₄R₄-Spezies der Elemente der Gruppe 13 unseres Wissens nicht bekannt. Dies kann anhand des MO-Schemas für tetramere MR-Verbindungen (Abb. 9) erklärt werden, an dem man erkennt, daß bereits die vier Elektronenpaare aus den HOMOs der Monomere zu einer geschlossenschaligen Besetzung im Tetramer (a₁ + t₂) führen^[99]. Die Radikal-anionen [B₄tBu₄]⁻^[123], [Ga₄{C(SiMe₃)₃}]⁻^[124] und

$[\text{In}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]^{124}$ lassen sich nachweisen, aber über ihre Strukturen, für die eine Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten ist, ist bislang wenig bekannt. Lediglich für $[\text{B}_4\text{tBu}_4]^-$ wird aus ESR-spektroskopischen Untersuchungen eine Butterflystruktur abgeleitet¹²³.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß für die Synthese von größeren Polyedern kleinere Liganden sowie möglichst milde und reduzierende Reaktionsbedingungen von Vorteil sein sollten.

Polyedrische Strukturelemente sind seit längerer Zeit – auch für die schweren Elemente der Gruppe 13 – bei intermetallischen Phasen bekannt. An dieser Stelle soll nur ein Beispiel dieses umfangreichen und faszinierenden Gebiets erwähnt werden: In $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_x$ findet man als Folge der partiellen Reduktion von Ga ein dreidimensionales Ga-Netz, das Ga_{12} -Ikosaeder enthält¹²⁵. Bei der Elektronenbilanzierung der Verbindung können diese Strukturelemente entsprechend den Wade-Regeln wie Dianionen eines *closo*-Polyeders, z.B. $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, behandelt werden. Die Rolle der Liganden wird dabei von anderen Atomen des Ga-Netzes übernommen. Der Ga-Ga-Abstand in den leicht verzerrten Ga_{12}^{2-} -Einheiten liegt zwischen 269 und 273 pm.

Der Nachweis eines Al_{12} -Ikosaeders in einer Molekülverbindung ließ lange auf sich warten. Zwar konnte bereits 1976 im Destillationsrückstand nach der Reduktion von Diisobutylaluminiumchlorid mit Kalium eine polymere, hochreduzierte Al-Verbindung nachgewiesen werden¹²⁶, doch die Aufklärung des Reaktionsverlaufs und die Charakterisierung der Produkte gelang erst 1991¹²⁷. In geringer, aber reproduzierbarer Ausbeute entsteht dunkelrotes $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{tBu}_{12}]$ 23 [Gl. (15)]. Die Kristall-



23

strukturanalyse von 23 belegt, daß eine nahezu unverzerrte ikosaedrische Al_{12} -Einheit vorliegt (Abb. 13). Der Al-Al-Abstand beträgt 268.5 pm und ist damit etwas länger als der in den neutralen Tetrameren Al_4R_4 ($\text{R} = \text{H, SiMe}_3, \text{Si}(\text{tBu})_3$; siehe Tabelle 3). 23 ist in Lösung recht instabil, als Festkörper zersetzt es sich erst bei ca. 150 °C. Interessant ist das Redoxverhalten des Al_{12} -Clusters. Wie bei analogen Borverbindungen wurde cyclovoltammetrisch eine reversible Einelektronenoxidation und ein irreversibler zweiter Oxidations schritt nachgewiesen¹²⁸.

Der zweite bekannte anionische Al-Cluster entsteht ebenfalls unter reduktiven Bedingungen: Aus AlCl und Li^+tBu^- bildet sich eine thermisch sehr stabile dunkelrote Verbindung, bei der es sich vermutlich um Al_ntBu_n handelt [Gl. (16)]. Reduziert man diese bei 4 °C mit einer Na/K -Legierung, so entsteht eine Verbindung mit dem Radikal anion $[\text{Al}_6\text{tBu}_6]^-$ 24, das ESR-spektro-

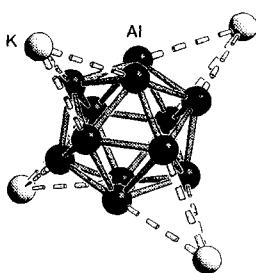
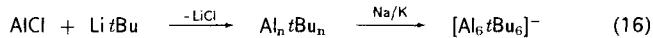


Abb. 13. Darstellung der Al_{12} -Einheit sowie der umgebenden K-Atome in $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{tBu}_{12}]$ 23 (tBu -Gruppen sind nicht abgebildet).



24

skopisch nachgewiesen, aber leider bisher nicht isoliert werden konnte¹²⁸. SCF-Rechnungen zufolge ist für das Radikal anion eine verzerrt oktaedrische Struktur (D_{3d} -Symmetrie, Stauchung entlang der dreizähligen Achse) mit sechs magnetisch äquivalenten Al-Atomen zu erwarten¹²⁹ (Abb. 14). Das einfach besetzte MO ist zu etwa 99 % im Al-Cluster lokalisiert, so daß zwar Kopplungen des ungepaarten Elektrons mit den Al-Kernen, nicht aber solche mit den Alkylresten auftreten sollten. Die in Lösung experimentell bestimmte Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum (31 Linien) sowie die kleine

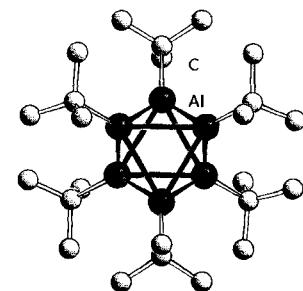


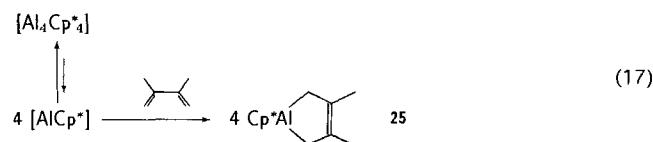
Abb. 14. Berechnete Struktur des Radikal anions $[\text{Al}_6\text{tBu}_6]^-$ 24 (H-Atome sind nicht abgebildet).

Hyperfeinkopplungskonstante ($a^{27}\text{Al} = 8.2 \text{ G}$) sind in Einklang mit diesem quantenchemisch ermittelten Strukturvorschlag. Hier nach betragen die Al-Al-Abstände für die energetisch günstigste Konformation 261.7 und 275.2 pm. Verglichen mit sechs monomeren Al^+tBu^- -Molekülen ist das neutrale Hexamer bereits auf dem SCF-Niveau um 540 kJ mol^{-1} stabiler¹³⁰. Die Reduktion zum Monoanion hat eine weitere Stabilisierung um 140 kJ mol^{-1} zur Folge. Elektrochemische Untersuchungen, z.B. die der Reduktion zum Dianion, stehen noch aus.

Abschließend ist noch zu erwähnen, daß durch Reduktion von Dineopentylgalliumchlorid ein Gemisch aus unterschiedlichen Oligomeren von Neopentylgallium(I) zugänglich ist. Der mittlere Assoziationsgrad beträgt hierbei zwischen 8.9 und 10.5¹³¹.

4. Chemische Eigenschaften von $[\text{Al}_4\text{Cp}_4^*]$

$[\text{Al}_4\text{Cp}_4^*]$ 11 unterscheidet sich, wie in Abschnitt 3 erwähnt, von den meisten der dort beschriebenen Verbindungen durch seine Neigung, leicht in Monomere zu dissoziieren. Dieses Verhalten sollte sich auf die chemischen Eigenschaften der Verbindung auswirken, denn es ist zu erwarten, daß monomere Alandiyle wie die analogen Borandiyle (Borylene)¹³² sehr reaktiv sind, wobei allerdings die Reaktivität von $[\text{AlCp}_4^*]$ wegen der guten Donoreigenschaften des Cp^* -Liganden gemindert sein sollte. Nach den bisher untersuchten Reaktionen von gelöstem 11 zu urteilen, liegt in Lösung ein „gezähmtes“, in den meisten Fällen sehr selektiv reagierendes Alandiyl vor. So reagiert 11 in Toluol bereits bei 50 °C quantitativ mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien [Gl. (17)]¹³³.

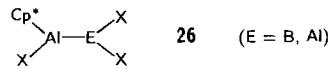


Im festen Zustand ist **11** dagegen sogar gegenüber Luft relativ inert, da die Aluminiumatome in der tetrameren Einheit durch die Liganden gut abgeschirmt sind. Auch in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln, in denen **11** sich nicht löst, ist es lange Zeit stabil. In Wasser werden die Kristalle erst nach etwa 20 min an ihrer Oberfläche zersetzt. Gelöstes **11** wird hingegen sehr leicht mit Luft oxidiert: Bringt man eine gesättigte Lösung von **11** in Benzol mit Luft in Kontakt, so ist es bereits nach 20 min vollständig zersetzt.

Thermisch ist auch gelöstes **11** unerwartet beständig. Erst nach etwa 20 d ist es in einer auf 100 °C erhitzten Lösung in Toluol vollständig disproportioniert. Dabei bildet sich Al-Metall, eine beträchtliche Menge an Pentamethylcyclopentadien (Cp*H) und eine Al^{III}-Verbindung^[134]. Spektroskopischen Befunden zufolge handelt es sich dabei nicht um AlCp₃⁺, sondern um ein aus diesem durch Cp*H-Eliminierung entstandenes Produkt^[135].

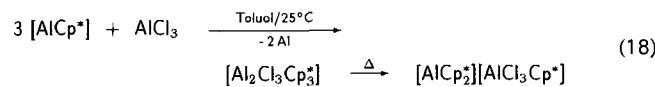
4.1. Reaktionen mit Lewis-Säuren

[AlCp^{*}] könnte gegenüber Lewis-Säuren wie Al- oder B-Trihalogeniden als adduktbildende Base fungieren. Ein derartiges Verhalten ist für [InCp] bekannt, das z.B. mit BF₃ zum Donor-Acceptor-Komplex [CpIn → BF₃] reagiert^[136]. Darüber hinaus ist eine Insertion in Element-Halogen-Bindungen möglich, bei der z.B. Spezies vom Typ **26** entstehen würden. In Gegenwart



von AlCl₃ beginnt in Toluol gelöstes **11** bereits bei 25 °C langsam zu disproportionieren. Bei dieser Temperatur werden als Hauptprodukte Al-Metall und das Aluminiumsesquichlorid [Al₂Cl₃Cp₃^{*}] erhalten. Dieser Reaktionsverlauf ist durch Insertion von [AlCp^{*}] in eine Al-Cl-Bindung und anschließende Disproportionierung des gebildeten Al-Subhalogenids **26** zu erklären. Zwischenprodukte dieser Reaktionsfolge konnten allerdings nicht nachgewiesen werden.

Führt man die Reaktion bei höheren Temperaturen durch, so entsteht eine farblose, extrem hydrolyseempfindliche Verbindung [Gl. (18)], bei der es sich nach den Ergebnissen einer Kri-



stallstrukturanalyse um [AlCp₂^{*}][AlCl₃Cp^{*}], ein ionisches Isomer von [Al₂Cl₃Cp₃^{*}], handelt^[137]. Das [Al(η⁵-Cp^{*})₂]⁺-Ion **27** dieser Verbindung (Abb. 15) ist das erste Ferrocenanalagon eines Elements der Gruppe 13 und dürfte, da [BCp₂^{*}]⁺^[138] und auch [BeCp₂^{*}]^[139] jeweils nur einen η⁵-koordinierenden Cp*-bzw. Cp-Liganden aufweisen, das kleinste Metallocen eines Hauptgruppenelements sein^[140]. Die Al-C-Bindungslänge beträgt 215.5 pm. Das zu **27** isoelektronische Decamethylmagnesocen weist wegen der kleineren positiven Ladung am Zentralatom deutlich größere Metall-C-Abstände (234.8 pm) auf^[141]. Dasselbe gilt für das mit **27** bezüglich der Struktur eng verwandte Bis(η⁵-dicarbollid)aluminium-Anion [Al(η⁵-C₂B₉H₁₁)₂]⁻^[142] (*d*(Al-C) = 224–230 pm), dessen Bindungs-

verhältnisse aber nicht denen in **27** ähneln (s. u.). Bemerkenswert ist die extrem hohe, für diamagnetische Al^{III}-Verbindungen völlig untypische ²⁷Al-NMR-Signallage des Kations **27** bei δ = -114.5. Die berechnete chemische Verschiebung (GIAO) für [Al(η⁵-Cp^{*})₂]⁺ in *D*_{5d}-Symmetrie beträgt δ = -119.8, wodurch bestätigt wird, daß diese Struktur auch in Lösung vorliegt^[137]. Im wesentlichen ist die starke Abschirmung der Al-Kerne wie bei den π-Komplexen von Ga¹ und Al¹ auf den Ringstromeffekt zurückzuführen. Interessanterweise wurde für das ebenfalls sandwichartig umgebene Al-Atom im Bis(η⁵-carbollid)aluminium-Anion eine deutlich kleinere Resonanzfeldstärke berechnet (δ = +54)^[143]. Nach diesem Befund spielen also diamagnetische Ringstromeffekte hier kaum eine Rolle, d. h. die Bindungsverhältnisse unterscheiden sich von denen in **27**, obwohl sich nach den üblichen Bindungsvorstellungen Cp- und Dicarbollid-Liganden ähnlich verhalten sollten^[144, 145].

Die zu Beginn dieses Abschnitts erwähnte Möglichkeit der Insertion von [AlCp^{*}] in Element-Halogen-Bindungen veranlaßte uns dazu, **11** auch mit Bortrihalogeniden umzusetzen. Im Unterschied zur Reaktion von **11** mit AlCl₃ tritt hierbei keine Al-Abscheidung ein. Man erhält bei den von uns untersuchten Reaktionen keine einheitlichen Produkte, wie es etwa bei Umsetzungen des carbenhomologen [SiCp₂^{*}] mit Bortrihalogeniden der Fall ist^[146]. Selbst bei -78 °C führt die Reaktion mit BCl₃ in Toluol schnell zu einem unübersichtlichen Produktgemisch. NMR-spektroskopischen Befunden zufolge wird dabei auch das Kohlenstoffgerüst des Cp*-Liganden angegriffen^[147].

Etwas selektiver reagiert Bortribromid; die in diesem Fall erst bei höherer Temperatur einsetzende Reaktion in Toluol führt zu vermutlich drei Hauptprodukten. Etwa 30 % des eingesetzten Aluminiums findet man in Form der ionischen Verbindung [BBrCp^{*}][AlBr₄] **28** wieder, die anhand ihrer charakteristischen NMR-Spektren sowie durch eine Kristallstrukturuntersuchung identifiziert wurde. Das Kation dieser Verbindung wurde schon 1977 von Jutzi et al. in Form von [BBrCp^{*}][BBr₄] isoliert und in Lösung NMR-spektroskopisch als *nido*-Carboran mit pentagonal pyramidaler Struktur charakterisiert^[148]. Die jetzt durchgeführte Kristallstrukturanalyse von **28** ergab, daß dieser Strukturtyp auch im Festkörper vorliegt (Abb. 16). Die CH₃-Substituenten des Cp*-Rings sind dabei übereinstimmend mit einer theoretischen Vorhersage leicht in Richtung auf das Boratom abgewinkelt^[149, 150]. Da sowohl Al als auch B in dieser Verbindung die Oxidationsstufe III aufweisen, aber durch Disproportionierung kein Al-Metall entstanden ist, ist **28** ein indirekter Beleg für das (intermediäre) Auftreten von subvalenten Borspezies. Die direkte Cha-

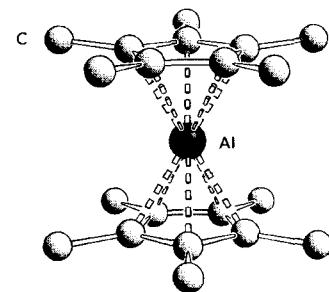


Abb. 15. Struktur des [Al(η⁵-Cp^{*})₂]⁺-Ions **27** im Kristall (H-Atome sind nicht abgebildet).

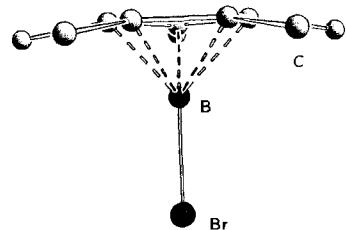
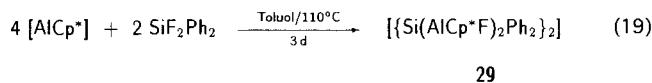


Abb. 16. Struktur des [BBrCp^{*}]⁺-Ions von **28** im Kristall (H-Atome sind nicht abgebildet).

rakterisierung dieser Zwischenstufen sowie der Folgeprodukte steht allerdings noch aus.

Besonders reizvoll und nach den hier vorgestellten Ergebnissen auch möglich ist die Reduktion einer geeigneten B^{III} -Vorstufe zu $[BCp^*]$, dem letzten fehlenden Glied in der Reihe der MCp^* -Verbindungen ($M = B, Al, \dots Ti$).

Mit der schwächeren Lewis-Säure SiF_2Ph_2 reagiert $[AlCp^*]$ erst bei höherer Temperatur (ca. $110^\circ C$) [Gl. (19)]. Zur Spaltung



der starken SiF -Bindungen ist offensichtlich eine erhebliche Aktivierungsenergie erforderlich. Dennoch wird $[\{Si(AlCp^*F)_2Ph_2\}_2]$ 29 in guter Ausbeute (88%) gebildet (Abb. 17)^[151]. 29 kann als Dimer eines Insertionsproduktes von $[AlCp^*]$ in die Si - F -Bindungen von SiF_2Ph_2 aufgefaßt werden. Die Cp^* -Liganden koordinieren die Al -Atome η^2 -artig. Die Al - Si -Bindungslänge (245.1 pm) entspricht etwa der in $[Si\{AlCl_2(OEt_2)\}_4]$ 7 (siehe Abschnitt 2.3).

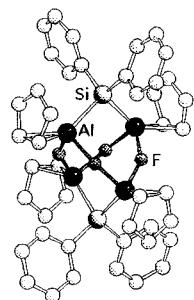
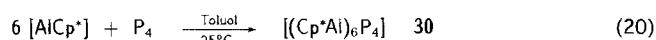


Abb. 17. Struktur von $[\{Si(AlCp^*F)_2Ph_2\}_2]$ 29 im Kristall (H-Atome sind nicht abgebildet).

Mit den Elementen P , Se und Te lässt sich 11 zu interessanten Produkten in sehr guten Ausbeuten oxidieren. Setzt man 11 bei $25^\circ C$ in Toluol mit weißem Phosphor um, so erhält man in nur einem Syntheseschritt die ungewöhnliche Käfigverbindung $[(Cp^*Al)_6P_4]$ 30 [Gl. (20); Abb. 18]^[153]. Sechs Al - und



vier P -Atome bilden hierin einen alternierend besetzten Al_6P_4 -Käfig, der durch zwei flächenverknüpfte Heterocubane beschrieben werden kann, denen gegenüberliegend je eine Ecke fehlt (Schema 10). Bemerkenswert an dieser Verbindung sind vor allem die unerwarteten Bindungsverhältnisse: Zur Bildung von $2e2c$ -Bindungen für die 14 im Gerüst vorliegenden Al - P -Wechselwirkungen sind 28 Elektronen erforderlich. Da aber, wie quantenchemische Rechnungen ergaben, jedem P -Atom ein freies Elektronenpaar zuzuordnen ist, das nicht in den Käfig delokalisiert ist, stehen nur 24 Elektronen für die Gerüstbindungen zur Verfügung (zwei von jedem $AlCp^*$ -Fragment sowie drei von jedem P -Atom). 30 ist

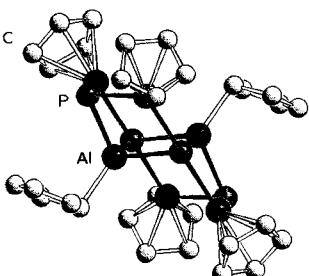


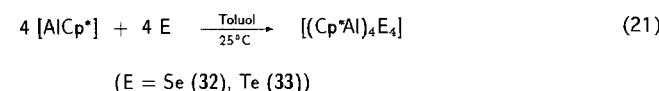
Abb. 18. Molekülstruktur von $[(Cp^*Al)_6P_4]$ 30 im Festkörper (Me-Gruppen sind nicht abgebildet).

daher eine Elektronenmangelverbindung mit 12 besetzten MOs für 14 Gerüstbindungen.

Als Mechanismus für die Bildung von 30 wird die Insertion je einer $AlCp^*$ -Einheit in jede der sechs P - P -Bindungen des P_4 -Tetraeders vorgeschlagen. Dabei würde sich primär ein aus Al - und P -Atomen aufgebautes Heteroadamantan 31 bilden, das sich in das Isomer 30 umlagern könnte. Quantenchemische Untersuchungen an der Modellverbindung $[(CpAl)_6P_4]$ bestätigen, daß 30 um $30-80 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler ist als 31. Die Stabilisierung ist auf zusätzliche Al - P -Wechselwirkungen sowie auf signifikante Al - Al -Bindungsbeiträge zurückzuführen. Die für 30 ermittelte Struktur (Abb. 18) ist eine neue Strukturvariante für M_6E_4 -Verbindungen, bei denen wegen des Elektronenmangels eine zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit besteht.

Interessant sind daher die Strukturen von Verbindungen mit anderen Elementen aus der 13. (M) und der 15. Gruppe (E) des Periodensystems. So entsteht bei der Reaktion von $[AlCp^*]$ mit $[Sb_4/Bu_4]$ unter Eliminierung der tBu -Gruppen eine M_3E_2 -Verbindung, deren Struktur allerdings noch nicht eindeutig geklärt werden konnte. Es wurde die in Schema 11 wiedergegebene Struktur vorschlagen, wobei aber bislang keine exakte Aussage über die Al - Sb - und Al - Al -Wechselwirkungen möglich war^[151]. Ein analoges M_3E_2 -Gerüst liegt in $[(iPr_2NB)_3P_2]$ vor^[152].

Durch Oxidation von $[AlCp^*]$ mit Se und Te bilden sich in hohen Ausbeuten Heterocubane, in denen sowohl die Al - als auch die Chalkogen-Atome ihre bevorzugte Oxidationsstufe und Koordinationszahl realisieren können [Gl. (21); Abb. 19]^[104].



Die Al -Atome sind in beiden Verbindungen durch die Cp^* -Liganden η^5 -koordiniert, wobei die Al - C -Bindungslängen (wie auch bei den η^5 -koordinierenden Cp^* -Ringen in 30) um 4–6 pm kürzer sind als die in tetrameren $[AlCp^*]$. Die zu 33 analoge Ga -Verbindung ist durch Silylhalogenid-Eliminierung aus $[GaCl_2Cp^*]$ und $Te(SiMe_3)_2$ zugänglich^[154]. Anders als bei 33 sind die Cp^* -Liganden des Ga - Te -Heterocubans mit den Ga -Atomen η^1 -verknüpft. Dieser Befund dürfte auf die geringere Lewis-Acidität der Ga -Atome zurückzuführen sein und verdeutlicht eindrucksvoll die Fähigkeit des Cp^* -Liganden, sich den elektronischen Bedürfnissen des jeweiligen Metallatoms anzupassen.

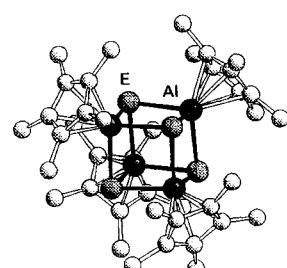
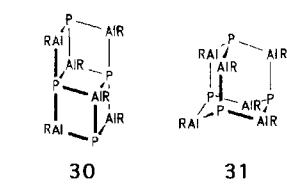


Abb. 19. Molekülstruktur der isostrukturellen Verbindungen 32 und 33 (H-Atome sind nicht abgebildet).

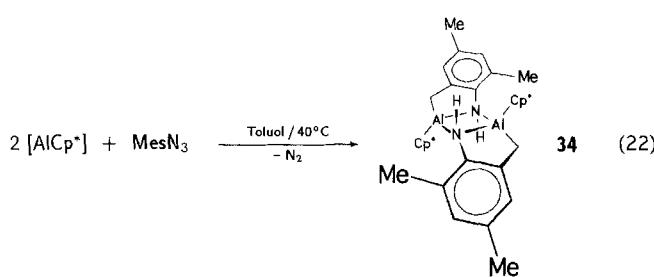


Schema 10. Schematische Darstellung der Käfigverbindungen 30 und 31; R = Cp^* .

4.3. Reaktionen mit Aziden

Wegen der Isolobal-Beziehung zwischen Atomen der sechsten Hauptgruppe und Nitrenen (NR) verwundert es nicht, daß (RAI_E)- (E = Chalkogen) und (RAINR')-Oligomere sehr ähnliche Strukturen aufweisen. Wie die im vorigen Abschnitt beschriebenen Chalkogenverbindungen bilden die Iminoalane (RAINR')_n in der Regel dreidimensional vernetzte Oligomere, die alternierend angeordnete und jeweils vierfach koordinierte Al- und N-Atome aufweisen^[155]. Erst mit sterisch sehr anspruchsvollen Resten gelingt es, Oligomere mit $n < 4$ und dreifach koordinierten Al-Zentren zu stabilisieren^[156]. Die Oxidation von [AlCp*] mit voluminösen Aziden sollte daher ein vielversprechender Weg zur Synthese von solchen Verbindungen sein.

Mit Mesitylazid entsteht aus [AlCp*] unter N₂-Abspaltung allerdings statt eines Iminoalans das dimere Aminoalan [Cp*Al{ μ -NH(C₆H₂-4,6-Me₂-2-CH₂)}]₂ **34** [Gl. (22)]^[157]. Wie



bei einer analogen B-N-Verbindung^[158] erweitern hier die Al-Atome ihre Koordinationssphäre durch die Aktivierung einer C-H-Bindung des Mesitylliganden.

Wird statt Mesitylazid Trimethylsilylazid eingesetzt, erhält man als Folge von unerwarteten Silyl- und Cp*-Gruppenwanderungen das dimere Iminoalan **35** in 34% Ausbeute [Gl. (23)]^[157].

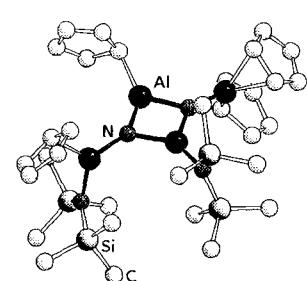
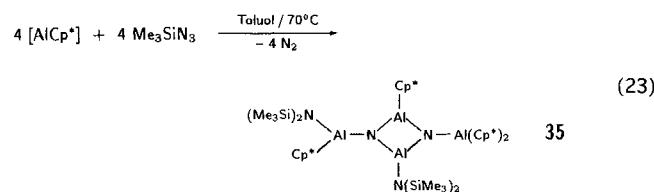


Abb. 20. Molekülstruktur von **35** im Kristall (Me-Gruppen der Cp*-Ringe und H-Atome sind nicht abgebildet).

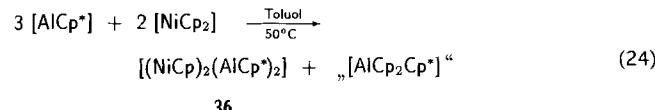
Trotz der Dreifachkoordination aller Al-Zentren sind die Cp*-Ringe nur η^1 - oder η^2 -gebunden (Abb. 20). Die N-Atome scheinen demnach als π -Donoren für die Al-Atome durchaus mit den Cp*-Liganden konkurrieren zu können. Über quantenchemische Untersuchungen, die Aufschluß über die interessanten Bindungsverhältnisse geben

könnten, wurde bisher nicht berichtet. Bemerkenswert ist auch der sehr kleine Al-Al-Abstand im zentralen Al₂N₂-Vierring (ca. 242 pm). Ein ähnlich kleiner Al-Al-Abstand wurde für den Al₂O₂-Vierring von dimerem OAIF berechnet (238.2 pm^[29]). In beiden Fällen dürfen hieraus allerdings keine bindenden Al-Al-Wechselwirkungen abgeleitet werden, da die Bindungsparameter hier weitgehend durch ionische Wechselwirkungen geprägt sein sollten.

4.4. Reaktion mit [NiCp₂]

Verbindungen, die direkte Bindungen zwischen einem Al- und einem Übergangsmetallatom aufweisen, sind bisher sehr wenig untersucht worden, obwohl gerade sie in vielen wichtigen Katalyse-Prozessen möglicherweise eine bedeutende Rolle spielen^[159].

Die Umsetzung von [AlCp*] mit [NiCp₂] ist ein einfacher Zugang zu solchen Verbindungen. So entsteht [(NiCp)₂(AlCp*)₂] **36** in guter Ausbeute (72%) gemäß Gleichung (24)^[161]. Es weist die in Abbildung 21 dargestellte But-



terflystruktur auf, in der zwei AlCp*-Liganden eine CpNi-NiCp-Einheit überbrücken. Ni-Verbindungen dieses Typs sind

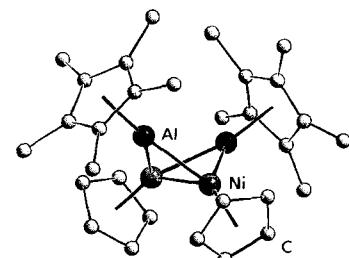


Abb. 21. Molekülstruktur von [(NiCp)₂(AlCp*)₂] **36** im Festkörper (H-Atome sind nicht abgebildet).

terflystruktur auf, in der zwei AlCp*-Liganden eine CpNi-NiCp-Einheit überbrücken. Ni-Verbindungen dieses Typs sind auch mit zahlreichen anderen Liganden – z.B. mit dem zu [AlCp*] isolobalen CO – bekannt^[162]. Die hier erstmals in einer Molekülverbindung bestimmte Ni-Al-Bindungslänge beträgt im Mittel ca. 228 pm^[160]. Sie ist etwas kleiner als der Co-Al-Abstand (233 pm) in [{CoCp*-(η^2 -C₂H₄)₂}- {AlEt}₂], das einen planaren Co₂Al₂-Vierring mit ebenfalls dreifach koordinierten Al-Atomen aufweist^[164]. Die Bildung von **36** könnte durch primären Angriff des Alandiyls am Lewis-sauren Ni-Atom eingeleitet werden. Ein solcher Mechanismus wird z.B. durch die eindeutig charakterisierten Produkte der Insertion von Germylenen und Stannylenen in die Cp-Ni-Bindung von [NiCp₂] gestützt^[165].

4.5. Zusammenfassung

Die vorgestellten Reaktionen von [AlCp*] verdeutlichen, daß mit dieser Verbindung ein oft sehr einfacher Weg zu neuartigen, meist aus bindungstheoretischen Aspekten überaus interessanten Produkten möglich wird.

Für die Charakterisierung der Strukturen der Cyclopentadienylaluminiumverbindungen ist die ²⁷Al-NMR-Spektroskopie

ein wertvolles Instrument. Nach den bisherigen Untersuchungen treten in den Spektren in der Regel verhältnismäßig scharfe Signale auf, deren Lagen Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen Al-Atom und Cp-Liganden zulassen. So weisen η^1 -Cp-Komplexe Verschiebungen auf, die denen analoger Alkyl-Al-Verbindungen entsprechen, während die ^{27}Al -NMR-Signallagen von π -Cp-Aluminiumverbindungen durch Anisotropieeffekte zu erheblich höheren Feldstärken verschoben sind^[166]. Der in der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie bekannte Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und chemischer Verschiebung^[77] scheint dabei dennoch zuzutreffen, wobei allerdings generell die Verschiebungen der π -Cp-Al-Komplexe bei höheren Feldstärken zu finden sind. Um zuverlässig abgegrenzte Frequenzbereiche bestimmten Al-Koordinationen zuordnen zu können, ist die Zahl der bisher untersuchten Verbindungen noch zu klein. Da $[\text{AlCp}^*]$ aber als Synthesebaustein reichhaltig Anwendung finden wird, dürfte bald umfangreicheres Datenmaterial zur Verfügung stehen.

5. Ausblick

Ausgehend von der Matrixisolationstechnik wurde durch deren konsequente Weiterentwicklung zu einer apparativ aufwendigen Synthesemethode, der präparativen Kryochemie mit reaktiven Hochtemperaturmolekülen (z.B. AlCl), ein neues Gebiet in der Hauptgruppen- und Organometallchemie erschlossen, das für die Theoretische, Synthetische und Angewandte Chemie vielfältige Möglichkeiten eröffnet. Es ist davon auszugehen, daß andere, experimentell weniger aufwendige Wege zur Darstellung solcher Verbindungen entwickelt werden. Dadurch wird die in den letzten Jahren rasanten Entwicklung dieses Forschungsgebiets beschleunigt, so daß hier in nächster Zukunft mit vielfältigen überraschenden Ergebnissen gerechnet werden darf.

Interessant erscheinen dabei besonders Untersuchungen zu neuen Clusterspezies, zu Molekülverbindungen mit Mehrfachbindungen und zur Darstellung von Festkörpermaterialien mit Metall-Metall-Wechselwirkungen. Außerordentlich reizvoll ist darüber hinaus die Frage, inwieweit die bisher singulären strukturellen und bindungstheoretischen Besonderheiten aus dem Bereich der Borchemie, z.B. bei Boranen und Carboranen, auf die schwereren Homologen Aluminium und Gallium übertragen werden können^[167].

Wir danken allen Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe für ihre Beiträge zu diesem Übersichtsartikel. Gedankt sei außerdem Prof. R. Ahlrichs, Dr. J. Gauss, Dr. U. Schneider, F. Kurth und Dr. R. Köppe für wertvolle Diskussionen und theoretische Untersuchungen. Prof. W. Uhl und Dr. G. Linti überließen uns vorab unveröffentlichte Ergebnisse, wofür wir ihnen zu Dank verpflichtet sind. Für die finanzielle Unterstützung danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (unter anderem Postdoktorandenstipendium für D. L.).

Eingegangen am 31. Mai 1995 [A 117]

- [1] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386.
 [2] Historisch bedeutende Arbeiten zu Al¹-Halogeniden: H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**; L. Troost, P. Hautefeu-

- ille, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci.* **1885**, *100*, 1220; W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *256*, 15, 24.
 [3] a) A. J. Downs, C. R. Pulham, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *175*; b) *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 171.
 [4] Siehe beispielsweise: M. J. Taylor, P. J. Brothers in *Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Chapman & Hall, London, **1993**.
 [5] Siehe beispielsweise: R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789 und Lit. [4].
 [6] P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 544; J. J. Schneider, *ibid.* **1994**, *106*, 1914 bzw. **1994**, *33*, 1830.
 [7] Siehe beispielsweise: J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35.
 [8] Hier sind die gemischtvalenten Galliumdihalogenide $[\text{Ga}^+ \text{GaX}_4^-]$ (siehe beispielsweise: G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 84 und Lit. [9]) nicht berücksichtigt.
 [9] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893; H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* **1983**, *2*, 1550, zit. Lit.
 [10] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164; P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyia-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629.
 [11] T. Tsumura, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902, zit. Lit.
 [12] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverend, *JANNAF-Thermodynamical Tables*, 3. Aufl., American Chemical Society, American Institute of Physics, US National Bureau of Standards, Midland, MI, **1985**.
 [13] R. Ahlrichs, P. Scharf, C. Erhardt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 890; D. J. Swanton, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 163.
 [14] R. Ahlrichs, M. Ehrig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 227.
 [15] Diese energetischen Zusammenhänge in der dritten Hauptgruppe sind keine Ausnahme. Sie gelten für sämtliche homologen Hauptgruppen-element-Verbindungen, z.B. auch für das Difluorid der Elemente der vierten Hauptgruppe. So ist gasförmiges PbF_2 zwar instabil hinsichtlich der Disproportionierung, doch wird dieser Reaktionsweg nicht beschritten, da die Bildung eines PbF_2 -Ionenkristalls günstiger ist. Für das leichteste Homologe besteht diese Stabilisierungsmöglichkeit nicht, so daß sich statt dessen kovalent gebundene metastabile CF_2 -Oligomere und -Polymere bilden, die zum Teil eine erhebliche thermische Stabilität aufweisen (z.B. Teflon).
 [16] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Reinhold, New York, **1979**.
 [17] R. Ahlrichs, L. Zhengyan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 155.
 [18] P. A. Akishin, N. G. Rambidi, E. Z. Zasorin, *Kristallografiya* **1959**, *4*, 186; *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **1959**, *4*, 167.
 [19] Orbitalenergien [Hartree]: $[\text{AlF}]$: $7\sigma(3s)$: -0.337 , $2\pi(2pF)$: -0.611 , $6\sigma(2pF)$: -0.665 ; $[\text{Al}_2\text{F}_2]$: $5b_{1u}(3s_{ab})$: -0.299 , $7a_1(3s_0)$: -0.335 , $4b_{3u}(2pF)$: -0.633 , $6a_2(2pF)$: -0.749 (1 Hartree = $2625.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) [17].
 [20] R. Ahlrichs, M. Hoffmann-Ostendorf, T. Hoffmann-Ostendorf, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1402; T. Hoffmann-Ostendorf, M. Hoffmann-Ostendorf, R. Ahlrichs, *Phys. Rev. A* **1978**, *18*, 328.
 [21] H. Schnöckel, S. Schunk, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 73.
 [22] Prinzipiell sollte eine höhere Monomerkonzentration auch die Bildung von größeren Oligomeren begünstigen. Allerdings wird hierdurch auch die Matrixisolation erschwert, so daß die Banden verbreitert vorliegen können und somit schwache Absorptionsbanden möglicherweise nicht nachgewiesen werden können.
 [23] Bei der Matrixuntersuchung des mit AlF isoelektronischen SiO wurden unter anderen Bedingungen erhebliche Anteile an dem ringförmig aufgebauten Trimer festgestellt (J. S. Anderson, J. S. Ogden, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 4189; J. W. Haste, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 601). Ausschließlich trimere Produkte erhält man bei der Abscheidung des ebenfalls zu AlF isoelektronischen PN. Dieser experimentelle Befund ist in Einklang mit quantenchemischen Rechnungen, nach denen die Dimerisierung von PN mit 19 kJ mol^{-1} endotherm und die Trimerisierung mit 334 kJ mol^{-1} exotherm ist (R. Ahlrichs, M. Bär, H. S. Plitt, H. Schnöckel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 179).
 [24] Ramanpektroskopisch wurden die Strukturen von massenselektierten Si_5 , Si_6 - und Si_7 -Clustern untersucht: E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavarachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold, W. L. Brown, *Nature* **1993**, *366*, 42.
 [25] Geometrieeoptimierungen in D_{2h} und Frequenzrechnungen wurden mit Turbomole (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165) auf dem SCF-Niveau mit SVP-Basisätzen (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571) durchgeführt (Exponenten der Polarisationsfunktionen für Al, Ga, F, Cl, Br: 0.3, 0.207, 1.4, 0.65, 0.389). Die Dimerisierungsenergien (ΔE) wurden nach Single-Point-MP2-Korrektur der SCF-Geometrien errechnet (F. A. Kurth, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse).

- [26] H. Schnöckel, Habilitation, Universität Münster, 1981.
- [27] R. Köppe, Dissertation, Universität München, 1992.
- [28] Die Doppelbindungssysteme der linearen Spezies O=Si=O und O=Ge=O wurden ebenfalls mit der Matrixtechnik nachgewiesen, bevor in den 80er Jahren die intensive Untersuchung von Mehrfachbindungssystemen mit schweren Hauptgruppenelementen begann; H. Schnöckel, *Angew. Chem. 1978*, 90, 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978*, 17, 616; A. Bos, J. S. Ogden, *J. Phys. Chem. 1973*, 77, 1513; A. Bos, J. S. Ogden, L. Orgee, *ibid. 1974*, 78, 1763.
- [29] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct. 1978*, 50, 267. Frühere Befunde zu O=AlF (A. Nelson, *High Temp. Sci. 1973*, 5, 77) erwiesen sich als falsch, die dort diskutierten Banden müssen matrixisoliertem SiF₄ zugeordnet werden, das in einer Reaktion von AlF₃ mit dem Tiegelmaterial entstanden war.
- [30] H. Schnöckel, H. J. Göcke, *J. Mol. Struct. 1978*, 50, 281.
- [31] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct. 1978*, 50, 275.
- [32] R. Köppe, M. Tacke, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem. 1991*, 605, 35.
- [33] R. Köppe, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992*, 3393.
- [34] Unter Matrixbedingungen wurden AlH₃ und GaH₃ aus den Metallatomen und H₂ gebildet und charakterisiert; F. A. Kurth, R. A. Eberlein, H. Schnöckel, A. J. Downs, C. R. Pulham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993*, 1302; G. V. Cherithin, L. Andrews, *J. Phys. Chem. 1993*, 97, 10295; P. Pullumbi, Y. Bouteiller, L. Manceron, C. Mijoule, *Chem. Phys. 1994*, 185, 25.
- [35] P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972*, 14, 142.
- [36] Redoxpotentiale [V]: Ti⁺/Ti: -0.34; Ti³⁺/Ti⁺: +1.25; In⁺/In: -0.22; In³⁺/In⁺: -0.44.
- [37] Darüber hinaus sind für die leichteren Homologen in wässriger Lösung keine Spezies mit M-X-Bindungen (X = Cl, Br) zu erwarten, da die Bildung von M-O-Bindungen durch Hydrolyse energetisch günstiger ist.
- [38] R. Dronkowski, *Inorg. Chem. 1994*, 33, 5960, 6201.
- [39] Siehe beispielsweise K. Wade, A. J. Banister in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, 1973, S. 1080.
- [40] Das Verhältnis MX(g) zu MX₃(g) wird dabei durch die Thermodynamik des Gleichgewichts 2M(l) + MX₃(g) ⇌ 3MX(g) bestimmt, wobei der Entropieeinfluß mit steigender Temperatur die Bildung der gasförmigen Monohalogenide zunehmend begünstigt.
- [41] Siehe beispielsweise: P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc. 1967*, 89, 1629; *ibid. 1968*, 90, 4585.
- [42] U. Zenneck, *Angew. Chem. 1990*, 102, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990*, 29, 138.
- [43] Vorversuche ergaben, daß die Monohalogenide auch in ein stabilisierendes Wirtgitter – z.B. aus gleichzeitig kondensiertem Alkalihalogenid – eingebaut werden können. So erhält man neuartige Festkörpermaterialien, in denen man die Disproportionierung von MX spektroskopisch verfolgen kann (H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [44] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem. 1989*, 28, 2895.
- [45] M. Tacke, Dissertation, Universität Münster, 1990.
- [46] L. Plaggenborg, Diplomarbeit, Universität Münster, 1989.
- [47] „Borverbindungen“: *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie* (Ergänzungswerk zur 8. Aufl.), Bd. 53, Springer, Berlin, 1978.
- [48] M. Mocker, Dissertation, Universität München, 1994.
- [49] A. Ecker, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1994.
- [50] M. Tacke, H. Kreinkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem. 1991*, 604, 35; C. Doriat, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [51] D. Loos, Dissertation, Universität München, 1994.
- [52] Bislang wurden Dipropylether, *tert*-Butylmethylether, 1,4-Dioxan, Anisol, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether und Triethylamin untersucht^[48].
- [53] Die Funktion des Arens bei der Stabilisierung konnte bislang nicht geklärt werden. Hierzu sei an die Aren-Komplexe des Ga⁺ erinnert, die sich beim Lösen von Ga₂X₄ in aromatischen Lösungsmitteln bilden^[9]. Ebenfalls erwähnenswert ist der Komplex aus „quasi-atomarem“ Magnesium, THF und Anthracen (Mg-Atome können wie AlCl₃-Moleküle als carbenoide Spezies aufgefaßt werden); L. M. Engelhardt, S. Harvey, C. L. Raston, A. H. White, *J. Organomet. Chem. 1988*, 341, 39; H. Bönnemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Sliethoff, *Angew. Chem. 1983*, 95, 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983*, 22, 728.
- [54] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem. 1994*, 106, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994*, 33, 1754.
- [55] A. Ecker, H. Schnöckel, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [56] D. F. Grant, R. C. G. Killean, J. L. Lawrence, *Acta Crystallogr. B 1969*, 25, 377.
- [57] C. Peppe, D. G. Tuck, L. Victoriano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982*, 2165.
- [58] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem. 1994*, 106, 946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994*, 33, 862.
- [59] Die Ergebnisse einer früheren Arbeit (G. A. Olah, O. Farooq, S. Morteza, F. Farnia, M. R. Bruce, F. L. Clouet, P. R. Morton, G. K. Surya Prakash, R. C. Stevens, R. Bau, K. Lammertsma, S. Suzer, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc. 1988*, 110, 3231) über die Darstellung von donorfreiem AlCl₂ und AlBr₂ bei höheren Temperaturen erscheint aufgrund von thermodynamischen Überlegungen zweifelhaft [58].
- [60] ²⁷Al-NMR-spektroskopisch kann in einer „AlCl₄“-Lösung auch bei -80 °C kein AlCl₃-Etherat nachgewiesen werden, so daß anzunehmen ist, daß das bei der Synthese entstehende AlCl₃ bereits bei noch tieferer Temperatur mit „AlCl₄“ reagiert.
- [61] Verbindung 4, die sich nur als Nebenprodukt bei der Synthese von donorstabilisiertem „AlBr“ bildet, sollte sich unter leicht veränderten Reaktionsbedingungen auch gezielt darstellen lassen. Führt man Reaktion (4a) bei niedrigeren Temperaturen durch, so wird neben AlBr auch AlBr₃ gebildet (siehe Abschnitt 1). Bei ca. 600 °C und ansonsten unveränderten Bedingungen erhält man eine Gleichgewichtsmischung, die zu etwa gleichen Teilen AlBr und AlBr₃ enthält. Nach Cokondensation dieser Mischung mit einem geeigneten Donor sollte sich gemäß [M_nX_n(Do)_n] + nMX₃ · Do → nM₂X₄ · 2 Do das Dihalogenid in höheren Ausbeuten synthetisieren lassen.
- [62] Der Al-Al-Abstand in [Al₂]_n(PEt₃)_n beträgt 256 pm; A. Ecker, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [63] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys. 1967*, 46, 3320; K. R. Roby, *Mol. Phys. 1974*, 27, 81; R. Heinemann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta 1976*, 42, 33; C. Erhardt, R. Ahlrichs, *ibid. 1985*, 68, 231.
- [64] H. Schnöckel, G. Stößer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [65] Beispielsweise B₂Cl₄ · 2NMe₃; N. N. Greenwood in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, 1973, S. 928; Ga₂Cl₄ · 2Dioxan: J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem. 1979*, 18, 220; In₂Br₃ · I · 2TMEDA: M. A. Khan, C. Peppe, D. G. Tuck, *Can. J. Chem. 1984*, 62, 601.
- [66] Siehe beispielsweise: M. J. Taylor, P. J. Brothers in Lit. [4], S. 198; D. G. Tuck in Lit. [4], S. 468.
- [67] Ähnliche Stabilitätsverhältnisse liegen nach den bisherigen Erkenntnissen bei den gelösten donorstabilisierten Monohalogeniden vor. Dieser Befund würde mit einem für die Disproportionierung von InX-Verbindungen vorgeschlagenen Mechanismus übereinstimmen, bei dem sowohl ein- als auch zweiwertige Spezies auftreten. Die Disproportionierungsmechanismen für M₂X₄ · 2 Do und [M_nX_n(Do)_n] wären somit direkt miteinander verknüpft: [M_nX_n(Do)_n] → M⁰ + M₃X₃ · Do und [M_nX_n(Do)_n] + nMX₃ · Do ⇌ nM₂X₄ · 2 Do (siehe D. G. Tuck, *Polyhedron 1990*, 9, 377 und Lit. [57]).
- [68] [R₂M · MR₂] (R = CH(SiMe₃)₂): M = Al: W. Uhl, *Z. Naturforsch. B 1988*, 43, 1113; M = Ga: W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem. 1989*, 364, 289; M = In: W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *ibid. 1989*, 368, 139.
- [69] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem. 1994*, 106, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994*, 33, 681.
- [70] [R₂M · MR₂]: a) R = 2,4,6-iPr₃C₆H₂, M = Al: R. J. Wehmschulte, K. Ruhland-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem. 1993*, 32, 2983; M = Ga: X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem. 1993*, 105, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993*, 32, 717; b) R = 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂, M = Ga: R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc. 1993*, 115, 2070; c) R = Tetramethylpiperidyl, M = Ga: G. Linti, R. Frey, M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B 1994*, 49, 958.
- [71] [R₂M · MR₂]: R = CH(SiMe₃)₂, M = Al: W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem. 1993*, 454, 9; C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem. 1993*, 105, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993*, 32, 388; R = 2,4,6-iPr₃C₆H₂, M = Al, Ga: Lit. [70a].
- [72] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sect. B 1982*, 38, 250; *ibid. 1982*, 38, 86; J. C. Beamish, A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Polyhedron 1985*, 4, 983.
- [73] A. K. Saxena, H. Zhang, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, A. H. Cowley, *Angew. Chem. 1995*, 107, 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995*, 34, 332.
- [74] Die Energien der beiden Isomere von Al₂H₄ mit einer nichtverbrückten Al-Al-Bindung (H₂Al-AlH₂ in D_{2a}-bzw. D_{2h}-Symmetrie sind zwar lokale Minima der Potentialhyperfläche, das salzartige Isomer Al⁺[AlH₄⁻] ist aber um etwa 45 kJ mol⁻¹ stabiler (K. Lammertsma, O. F. Güner, R. M. Drewes, A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem. 1989*, 28, 313).
- [75] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem. 1993*, 105, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993*, 32, 1059.
- [76] C. Dohmeier, H. Krautscheid, R. Köppe, P. Jutzi, H. Schnöckel, noch unveröffentlichte Ergebnisse. Bei dieser Reaktion entstehen darüber hinaus [AlCl₂Cp* · Et₂O] sowie weitere Al-Si-Verbindungen, die derzeit untersucht werden.
- [77] Siehe beispielsweise R. Benn, A. Rufińska, *Angew. Chem. 1986*, 98, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986*, 25, 861, zit. Lit.
- [78] Möglicherweise ist die große Signalbreite auf die Überlagerung mehrerer Einzelsignale zurückzuführen.
- [79] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc. 1993*, 115, 2402.
- [80] Am Beispiel eines isolierten AlX-Moleküls ist die Ursache für diesen Befund leicht verständlich zu machen: Elektronegativere Liganden erhöhen wie bei AlX₃-Spezies die effektive Kernladung am Metallatom. Dies bedeutet für AlX-Moleküle, daß das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) mit dem freien Elektronenpaar energetisch abgesenkt wird. Da das LUMO weitgehend unbeeinflußt bleibt, wird die elektronische Anregungsenergie größer und damit der paramagnetische Anteil der chemischen Verschiebung verringert. Für

- AlF wird daher die kleinste Resonanzfeldstärke in der Reihe der AlX-Spezies berechnet [79]. Die quantenchemischen Untersuchungen ergaben, daß dieser Einfluß in nur geringfügig abgeschwächter Form auch bei oligomeren AlX-Spezies zu erwarten ist.
- [81] Siehe beispielsweise: T. T. Kudas, M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metall CVD*, VCH, Weinheim, 1994, S. 91; J.-O. Carlsson, U. Jansson, *Progr. Solid State Chem.* 1993, 22, 237.
- [82] H. Schnöckel, M. Leimkühler, R. Lotz, R. Mattes, *Angew. Chem.* 1986, 98, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 921.
- [83] R. Ahlrichs, M. Häser, H. Schnöckel, M. Tacke, *Chem. Phys. Lett.* 1989, 154, 104.
- [84] Außerdem zu **8** analogen Verbindung wird ein Strukturisomer mit einem Al_4C_8 -Ring gebildet, der durch zusätzliche Al-Olefin-Bindungen zu einem käfigartigen Al-C-Gerüst vernetzt ist: C. Üffing, A. Ecker, H. Schnöckel, unveröffentlicht.
- [85] C. Üffing, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1994.
- [86] C. Üffing, E. Möllhausen, H. Schnöckel, unveröffentlicht.
- [87] C. Dohmeier, R. Mattes, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 358.
- [88] AlF wird dabei nicht aus Al-Metall und dem bei hoher Temperatur experimentell nicht leicht zu handhabenden HF dargestellt, sondern durch Erhitzen eines aus AlF_3 und Al-Metall im Überschüß gefertigten Preßlings (W. N. Rowlands, A. D. Willson, P. L. Timms, B. Mile, J. H. Bernard Chemier, J. A. Howard, H. A. Joly, *Inorg. Chim. Acta* 1991, 189, 189). Da diese Reaktion spontan einsetzt (fest/flüssig), wird nach eigenen Matrixuntersuchungen auch gasförmiges AlF_3 gebildet.
- [89] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* 1990, 9, 2763; S. R. Speel, Dissertation, Oxford, 1992.
- [90] Hierfür sind MR_2X -Spezies ($\text{M} = \text{Al, Ga}$) geeignet. Vermutlich wird bei der Reduktion ein Intermediat mit M^{II} gebildet, dessen Disproportionierung neben M^{III} -Verbindungen das gewünschte M^{I} -Produkt liefert.
- [91] E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Angew. Chem.* 1957, 69, 639; H. Meister, *ibid.* 1957, 69, 533.
- [92] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 1991, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 564.
- [93] Spektroskopische und physikalische Daten von $[\text{Al}_4\text{Cp}_4^*]$: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.89$, $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 11.4$, 114.1; FT-Raman (Festkörper) (rel. Int.): $\tilde{\nu} = 2982(3)$, 2910(10), 2859(4), 2721(2), 1486(2), 1431(5), 1384(3), 1179(1), 1029(1), 601(3), 559(2), 377 (br., 4), 124(5) cm^{-1} , die Atmungsschwingung des Al_4 -Tetraeders tritt bei 377 cm^{-1} auf, sie ist also mit einer schwachen Gerüstbindung in Einklang [92]; FT-IR (KBr) (rel. Int.): $\tilde{\nu} = 2972(3)$, 2909(6), 2957(5), 2722(1), 1639(1), 1492(2), 1430(6), 1374(7), 1038(1), 800(2), 793(1), 595(2), 585(2), 350(10) cm^{-1} ; MS (Cl, Isobutan): m/z (%): 513 (17) [$\text{M} - \text{Cp}^*]^+$, 325 (61) [$\text{M}/2 + \text{H}]^+$, 324 (100) [$\text{M}/2]^+$, 189 (77) [$\text{M}/2 - 2 - \text{Cp}^*]^+$, 163 (77) [$\text{M}/4 + \text{H}]^+$; MS (EI): m/z (%): 162 (100) [$\text{M}/4]^+$; Sublimationspunkt 140°C , Zers. ab ca. 150°C [94].
- [94] C. Dohmeier, Dissertation, Universität München, 1994.
- [95] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* 1986, 315, C57.
- [96] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4666; O. T. Beachley, B. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* 1989, 8, 346.
- [97] R. Ahlrichs, M. Ehrig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 183, 227.
- [98] U. Schneider, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1993.
- [99] U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* 1992, 104, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 353.
- [100] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* 1974, 27, 789; K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Puilay, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8251; M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* 1992, 83, 455; J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* 1992, 191, 614.
- [101] Für die Lage der chemischen Verschiebung eines Metallkerns ist überwiegend der paramagnetische Abschirmungstherm σ_{para} ausschlaggebend, während der diamagnetische Anteil nur wenig variiert. Da σ_{para} umgekehrt proportional zur elektronischen Anregungsenergie ist, ist die energetische Separierung von HOMO und LUMO ein großes, aber anschauliches Maß für die chemische Verschiebung: Lit. [102], zit. Lit.; beispielsweise: J. A. Pople, *Mol. Phys.* 1964, 7, 301; C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* 1964, 40, 1714).
- [102] Dieser Effekt wird auch bei den $\eta^5\text{-Cp}$ -Komplexen mit anderen niedrigeren Hauptgruppenelementen (z.B. Si^{II} oder Sn^{II}) festgestellt (B. Wrackmeyer in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente (DFG-Forschungsbericht)* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, 1992, S. 111). Bei normalvalenten Verbindungen wie $[\text{LiCp}]$, $[\text{MgCp}_2]$ oder $[\text{Al}(\text{Cp}_2^*)]^+$ ist der Effekt weniger stark ausgeprägt.
- [103] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* 1995, 14, 3116.
- [104] 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.
- [105] Auf diese Verunreinigung sind die vor kurzem festgestellten Unterschiede [104] in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der auf den unterschiedlichen Wegen erhaltenen Produkte zurückzuführen. Wird die durch Reduktion mit Kalium dargestellte Verbindung durch Kristallauslese von Verunreinigungen befreit, so sind die Eigenschaften mit denen des durch Metathese hergestellten Produkts identisch. Wie in einer neuerlichen Untersuchung (S. Schulz, H. W. Roesky, C. Dohmeier, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse) eindeutig gezeigt wurde, werden besonders die $^{27}\text{Al-NMR}$ -spektroskopischen Ergebnisse und das Verhalten bei der Hydrolyse durch die Fremdsubstanz beeinflußt.
- [106] Es ist bemerkenswert, daß sich **13** zwar relativ rasch bildet, dann aber mit $[\text{MgCp}_2]$ auch im Überschuß nur sehr langsam unter Disproportionierung weiterreagiert. Offensichtlich neigt **13** weniger zur Dissoziation in Monomere als **11**, so daß nur wenige $[\text{AlCp}^*]$ -Monomere für die Reaktion mit $[\text{MgCp}_2]$ zur Verfügung stehen. Im Einklang mit dieser Hypothese ist sowohl der festgestellte Tieffeldshift der $^{27}\text{Al-NMR}$ -Signale, der wie oben erläutert bei einer stärkeren Gerüstbindung im Tetramer zu erwarten ist, als auch der Befund, daß sich in Lösungen von **13** auch bei höherer Temperatur weder monomeres $[\text{AlCp}]$ noch monomeres $[\text{AlCp}^*]$ nachweisen läßt.
- [107] Ein Übersichtsartikel zu dieser Verbindungsklasse ist in Lit. [9] zu finden.
- [108] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1362.
- [109] Durch diesen Umstand wurde möglicherweise ein früher Nachweis der Verbindung $[\text{GaCp}]$ verhindert, da sie mit dem Lösungsmittel in der für dieses vorgesehenen Kühlgefäß kondensierte.
- [110] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* 1993, 463, 37.
- [111] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* 1994, 48, 172.
- [112] Siehe beispielsweise $[\text{B}_9\text{iBu}_4]$: T. Davan, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 250; $[\text{B}_9\text{tBu}_4]$: S. L. Emery, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6790.
- [113] T. Memmkes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* 1991, 103, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 173.
- [114] N. Wiberg in *Frontiers in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. B. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, S. 263.
- [115] So wurde ESR-spektroskopisch das paramagnetische $[\text{Al}_3\text{Si}(\text{Bu}_4)_3]^-$ -Ion nachgewiesen, für das aus der komplexen Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums eine leicht verzerrte Dreiringstruktur abzuleiten ist (T. Passler, Dissertation, Universität München, 1994, Lit. [94]; A. Lötz, T. Passler, C. Dohmeier, H. Schnöckel, N. Wiberg, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [116] E. P. Schram, N. Sudha, *Inorg. Chim. Acta* 1991, 183, 213.
- [117] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1364.
- [118] A. Haaland, K.-G. Martinsen, W. Uhl, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [119] G. Linti, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [120] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* 1995, 493, C1.
- [121] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* 1993, 30, 25.
- [122] K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 792; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1976, 18, 1; R. E. Williams, *ibid.* 1976, 18, 67.
- [123] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* 1982, 234, C17.
- [124] W. Uhl et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [125] R. Nesper, *Angew. Chem.* 1989, 101, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 58.
- [126] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* 1976, 88, 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 694.
- [127] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* 1991, 103, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 179.
- [128] C. Dohmeier, M. Mocke, H. Schnöckel, A. Lötz, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1428.
- [129] Eine ideale Oktaedersymmetrie ist nach den Wade-Regeln [122] nur für Dianionen zu erwarten. Sowohl bei der neutralen Verbindung als auch beim Monoanion sollte es dagegen zu einer Jahn-Teller-Verzerrung kommen [128].
- [130] Nach Rechnungen (MP2) an der Modellverbindung $[\text{Al}_6\text{Me}_6]$ ist eine zusätzliche Stabilisierung um etwa 300 kJ mol^{-1} zu erwarten [128].
- [131] O. T. Beachley, Jr., J. C. Pazik, M. J. Noble, *Organometallics* 1994, 13, 2885.
- [132] Boranide werden z.B. bei der Dehalogenierung von $\text{B}(\text{NR}_2)_2\text{X}_2$ als kurzlebige Intermediate vermutet; allerdings wurde für die Reaktion solcher Verbindungen mit Alkinen ein anderer Reaktionsweg nachgewiesen (R. Schlögl, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* 1985, 4, 885; A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1437; W. Maringgele, A. Heine, M. Noltemeyer, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* 1994, 468, 25, zit. Lit.).
- [133] C. Dohmeier, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse. Spektroskopische Daten für **25**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.92$ (t, 6 H), 1.75 (s, 15 H), 0.34 (q, 4 H), $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 9.73$ (CH_3), 13.3 (br., CH_2), 21.98 (CH_3), 113.51 (C_5), 131.51 ($\text{C}=\text{C}$); $^{27}\text{Al-NMR}$: $\delta = +55$ ($\omega_{1/2} = 1650 \text{ Hz}$); FT-Raman (Festkörper) (rel. Int.): $\tilde{\nu} = 2913$ (10.0), 2864 (8.9), 2753 (1.0), 1631 (1.5), 1448 (1.5), 1428 (2.3), 1388 (2.0), 1370 (0.8), 1136 (0.5), 1075 (0.5), 695 (1.0), 664 (1.0), 591 (2.5), 558 (1.0), 479 (0.5), 381 (1.3), 295 (1.2), 193 (1), 162 (1.6), 129 (2.0) cm^{-1} ; FT-IR (KBr) (rel. Int.): $\tilde{\nu} = 3067$ (1), 2963 (8), 2915 (10), 2859 (9), 1642 (2), 1446 (6), 1378 (4), 1261 (3), 1184 (2), 1137 (6), 1088 (6), 1073 (7), 1022 (5), 888 (8), 799 (9), 736 (9), 694 (10), 668 (10), 614 (7), 475 (5),

- br.) cm^{-1} ; MS (EI, 25 °C): m/z (%): 244(7) $[\text{M}]^+$, 162(18) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, 136(100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]^+$; Schmp.: 82 °C.
- [134] Intermediär wird bei der thermischen Zersetzung von 11 $[\text{Al}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]^+$ gebildet [137].
- [135] Dieses Verhalten erinnert an die Thermolyse von $[\text{ScCp}^*\text{R}]$, bei der RH eliminiert und dimeres $[\text{ScCp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]$ gebildet wird; $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$ fungiert als $\eta^5\text{-}\eta^1$ -koordinierender, verbrückender Ligand (M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* 1984, 56, 1; S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1992, 48, 1771).
- [136] J. G. Contreras, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2596.
- [137] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. 1993*, 105, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1655.
- [138] P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* 1978, 161, C5.
- [139] A. Almenningen, A. Haaland, J. Lusztik, *J. Organomet. Chem.* 1979, 170, 271; K. W. Nugent, J. K. Beattie, T. W. Hambley, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* 1984, 37, 1602.
- [140] Die Li-C-Bindung im $[\text{LiCp}_2]^-$ -Ion ist etwa 15 pm länger als die Al-C-Bindung in 27; S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem. 1994*, 106, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1744.
- [141] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* 1986, 312, C49; R. A. Andersen, R. Blom, J. M. Boncella, C. J. Burns, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand. A* 1987, 41, 24.
- [142] M. A. Bandman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 2399; D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* 1990, 9, 2046.
- [143] U. Schneider, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 1994, 226, 491.
- [144] Siehe hierzu: P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 1035; D. A. Brown, M. O. Fanning, N. J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1620.
- [145] Ein Vergleich der ^{27}Al -NMR-Signale von 27 und von monomerem $[\text{AlCp}^*]$ verdeutlicht, daß bei der Interpretation der ^{27}Al -NMR-Signale von Al^I-Verbindungen neben den Ligandeneffekten unbedingt weitere Einflüsse, z.B. die elektronische Anregungsenergie, berücksichtigt werden müssen, denn für $[\text{AlCp}^*]$ ist die Abschirmung der Al-Kerne deutlich größer als für 27, obwohl hier die Al-Atome von zwei Cp^{*}-Liganden koordiniert werden.
- [146] P. Jutzi in *Frontiers in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. B. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, S. 313.
- [147] C. Dohmeier, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [148] P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem. 1977*, 89, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 330; P. Jutzi, A. Seufert, W. Buchner, *Chem. Ber.* 1979, 112, 2488.
- [149] C. Dohmeier, R. Köppen, C. Robl, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* 1995, 487, 127.
- [150] E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4781.
- [151] S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky, L. Häming, A. Steiner, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 919.
- [152] G. L. Wood, E. N. Duesler, C. K. Narula, R. T. Paine, H. Nöth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 496.
- [153] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 1994, 106, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 199.
- [154] S. Schulz, M. Andruh, T. Pape, T. Heinze, H. W. Roesky, L. Häming, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* 1994, 13, 4004. Diese Methode führt z.B. auch bei der Synthese von In-Chalkogen-Heterocubanen zum Erfolg: K. Merzweiler, F. Rudolph, L. Brands, *Z. Naturforsch. B* 1991, 47, 470. $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Cln}_2\text{Se}_2]$ kann dagegen wie 33 aus einer Ausgangsverbindung mit einwertigem Metallatom und Se dargestellt werden [120].
- [155] Siehe beispielsweise M. Cesari, S. Cucinella in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Vol. 1* (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, 1987, S. 167.
- [156] K. W. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* 1988, 100, 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1699.
- [157] S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 969.
- [158] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* 1979, 112, 3811.
- [159] So werden für die Ni-katalysierte Polymerisation von Ethylen mit AlEt_3 , direkte Ni-Al-Wechselwirkungen diskutiert: J. J. Eisch, S. R. Sexsmith, K. C. Fichter, *J. Organomet. Chem.* 1990, 382, 273; G. Wilke, *Angew. Chem.* 1988, 100, 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 185; K. R. Pörschke, W. Kleimann, Y.-T. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* 1990, 123, 1267.
- [160] Der spektroskopisch bestimmte Al-Ni-Abstand im Hochtemperaturmolekül AlNi beträgt 232.1 pm [163].
- [161] C. Dohmeier, H. Krautschäid, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2482.
- [162] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* 1958, 91, 1725; L. R. Byers, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 680.
- [163] J. M. Brehm, C. A. Arrington, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 6409.
- [164] $[(\text{CoCp}^*(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4))_2\{\text{AlEt}_3\}]$ entsteht neben einem weiteren Co-Al-Cluster in etwa 2% Ausbeute aus $[\text{CoCp}^*(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ und AlEt_3 ; J. J. Schneider, C. Krüger, M. Nolte, I. Abraham, T. S. Ertel, H. Bertagnoli, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2435. Wesentlich längere Metall-Metall-Bindungen findet man zwischen dem Fe-Atom und dem vierfach koordinierten Al-Atom in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{NMe}_2]/\text{Bu}$ ($d(\text{Fe-Al}) = 245.6$ pm): R. A. Fischer, T. Priermeier, *Organometallics* 1994, 13, 4306.
- [165] M. Veith, L. Stahl, *Angew. Chem.* 1993, 105, 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 106.
- [166] Dies wird beim Vergleich der folgenden Beispiele deutlich: $[\text{Al}(\pi\text{-Cp})_2(\sigma\text{-Cp})_x]$ ($x = y = 3$): $\delta^{(27)\text{Al}} = +88$ und $\text{Al}|\text{Pr}_3$; $\delta^{(27)\text{Al}} = +256$ sowie $[\text{Al}(\sigma\text{-Cp})_3(\text{thf})]$: $\delta^{(27)\text{Al}} \approx +130$ und $[\text{Al}|\text{Pr}_3(\text{thf})]$: $\delta^{(27)\text{Al}} = +182$ (R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkühl, A. Rufińska, *J. Organomet. Chem.* 1987, 333, 155).
- [167] Nach Einreichung dieses Manuskripts sind weitere wichtige Arbeiten zu diesem Thema erschienen. Einige sind im folgenden aufgeführt: ein Digallan mit sehr kurzer Ga-Ga-Bindung: D. S. Brown, A. Decken, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5421; $[\text{Ga}_3\text{R}_3]^{2-}$: X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7578; $[\text{R}_3\text{Ga}-\text{GaR}_3]^{2-}$: W. Uhl, U. Schütz, W. Kaim, E. Waldhör, *J. Organomet. Chem.* 1995, 501, 79.