

[*nBu₃NH*][*A-1*] wurde die Enantiomerenreinheit der Komplexe [*A*]Cl₂ und [*S*]Cl₂, die in der wässrigen Phase verblieben waren, nach Zugabe des NMR-Shift-Reagens [*nBu₃NH*][*A-1*] (2–3 Äquiv.) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Eingegangen am 3. Februar,
veränderte Fassung am 12. Mai 2000 [Z14645]

- [1] a) A. von Zelewsky, P. Belser, P. Hayoz, R. Dux, X. Hua, A. Suckling, H. Stoockli-Evans, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 75–85; b) J. K. Barton, *Science* **1986**, *233*, 727–734; c) J. K. Barton, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 563–564; d) I. Ortman, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 233–271.
- [2] a) F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, *J. Proc. R. Soc. N.S.W.* **1949**, *83*, 174–176; b) F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, *J. Proc. R. Soc. N.S.W.* **1949**, *83*, 170–173; c) R. D. Gillard, R. E. E. Hill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1217–1236; d) G. B. Porter, R. H. Sparks, *J. Photochem.* **1980**, *13*, 123–131.
- [3] a) T. J. Rutherford, P. A. Pellegrini, J. Aldrich-Wright, P. C. Junk, F. R. Keene, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1677–1688; b) B. T. Patterson, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 645–650; c) N. C. Fletcher, P. C. Junk, D. A. Reitsma, F. R. Keene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 133–138; d) T. J. Rutherford, M. G. Quagliotto, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3857–3858; e) F. R. Keene, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 121–159; f) J. Lacour, S. Torche-Haldimann, J. J. Jodry, C. Ginglinger, F. Favarger, *Chem. Commun.* **1998**, 1733–1734.
- [4] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 416–421.
- [5] a) E. B. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2692–2693; b) R. C. Helgeson, J. M. Timko, P. Moreau, S. C. Peacock, J. M. Mayer, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6762–6763; c) S. M. Peacock, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 282–285; d) J.-M. Lehn, J. Simon, A. Moradpour, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2407–2418; e) D. S. Lingenfelter, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 393–406; f) V. Prelog, Z. Stojanac, K. Kovacevic, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 377–384; g) A. Galán, D. Andreu, A. M. Echavarren, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1511–1512; h) K. Maruyama, H. Sohmiya, H. Tsukube, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 805–818; i) M. V. Martínez-Díaz, J. de Mendoza, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7669–7672; j) Y. Abe, Q. Wang, T. Shoji, S. Fukui, M. Suzuki, T. Kamiyama, M. Kobayashi, H. Nishizawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 1250–1251; k) A. Metzger, K. Gloe, H. Stephan, F. P. Schmidchen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2051–2055; l) H. Tsukube, J. Uenishi, T. Kanatani, H. Itoh, O. Yonemitsu, *Chem. Commun.* **1996**, 477–478; m) M. Nazhaoui, J. P. Joly, S. Kitane, M. Berrada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 3845–3850.
- [6] a) H. Tsukube, S. Shinoda, J. Uenishi, T. Kanatani, H. Itoh, M. Shiode, T. Iwachido, O. Yonemitsu, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1585–1591; b) V. Andrisano, G. Gottarelli, S. Masiere, E. H. Heijne, S. Pieraccini, G. P. Spada, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2543–2544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2386–2388.
- [7] a) P. S. K. Chia, L. F. Lindoy, G. W. Walker, G. W. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2533–2537; b) P. S. K. Chia, L. F. Lindoy, G. W. Walker, G. W. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 521–526.
- [8] a) J. Lacour, C. Ginglinger, F. Favarger, S. Torche-Haldimann, *Chem. Commun.* **1997**, 2285–2286; b) C. Ginglinger, D. Jeannerat, J. Lacour, S. Jugé, J. Uziel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7495–7498; c) J. Lacour, J. J. Jodry, C. Ginglinger, S. Torche-Haldimann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2522–2524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2379–2380.
- [9] J. Lacour, S. Barchéchath, J. J. Jodry, C. Ginglinger, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 567–570.
- [10] a) I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 204–209; b) L. F. Cooley, C. E. L. Headford, C. M. Elliot, D. F. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6673–6682.
- [11] Ohne TRISPHAT-Salze färben sich die organische Phase nicht.
- [12] a) A. J. McCaffery, S. F. Mason, B. J. Norman, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1428–1441; b) M. Ziegler, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 257–300.
- [13] Chirale Diskriminierungen gibt es bei dreiblättrigen Propellermolekülen: a) J. Breu, K. J. Range, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 141–151;

b) J. Breu, C. R. A. Catlow, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4504–4510; c) H. Sato, A. Yamagishi, S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10933–10940; d) A. Yamagishi, Y. Goto, M. Taniguchi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1827–1832; e) I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1341–1350; f) J. Breu, A. J. Stoll, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1174–1177; g) J. Breu, P. Belser, H. Yersin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 858–861.

[14] Bei den mit [*3*]*A-1* durchgeführten Untersuchungen überlappen die Signale der Arenprotonen des Kations **3** mit den Signalen der [Ru(diimin)₃]²⁺-Ionen. Unsere Vorschrift zur NMR-spektroskopischen Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses durch Zugabe von [*2*]*A-1*^[8a] kann in diesem Fall nicht angewendet werden.

[15] Die Lösungen von [*3*]*A-1* werden durch Lösen des Salzes in DMSO und anschließendes Verdünnen mit CHCl₃ hergestellt.

Stark-Feld-Eisen(II)-Komplex konvertiert durch Licht in einen langlebigen High-Spin-Zustand**

Franz Renz,* Hiroki Oshio, Vadim Ksenofontov, Markus Waldeck, Hartmut Spiering und Philipp Gütlich*

Oktaedrische Koordinationsverbindungen mit Metallen in d⁴- bis d⁷-Elektron-Konfigurationen lassen sich je nach Ligandenfeldstärke (LFS) in drei Klassen einteilen: 1. Low-Spin(LS)-Komplexe (hohe LFS), 2. High-Spin(HS)-Komplexe (niedrige LFS), und 3. Komplexe mit thermischem Spinübergang (mittlere LFS), wie im Falle von Fe^{II}-Komplexen mit einem HS(⁵T_{2g}) ↔ LS(¹A_{1g})-Übergang.^[1]

Vor mehr als 10 Jahren wurde entdeckt, dass Eisen(II)-Spinübergangskomplexe nicht nur thermisch, sondern auch optisch vom LS- in den HS-Zustand (LIESST=Light-Induced Excited-Spin-State-Trapping^[2, 1a]) und zurück (reverse LIESST^[1a]) geschaltet werden können.

Low-Spin-Eisen(II)-Komplexe relaxieren nach Lichtanregung normalerweise innerhalb von Nanosekunden vom metastabilen HS-Zustand zurück in den LS-Zustand.^[3] Im Folgenden berichten wir über einen unerwarteten Befund: Der Komplex [Fe(tpy)]²⁺ (tpy = 2,2':6',2"-Terpyridin), eingelagert (in 2 % Konzentration) in eine Gastmatrix der entsprechenden Manganverbindung [⁵⁷Fe_{0.02}Mn_{0.98}(tpy)₂]-

[*] Dr. F. Renz, Prof. Dr. P. Gütlich, Dr. V. Ksenofontov, M. Waldeck, Dr. H. Spiering
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Universität Mainz
Staudingerweg 9, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-22990
E-mail: Franz.Renz@uni-mainz.de, P.Guetlich@uni-mainz.de
Prof. Dr. H. Oshio
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tohoku University
Sendai 980-8578 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der EU (Projekt-Nr. ERB-FMRX-CT98-0199), vom Fonds der chemischen Industrie und von der Universität Mainz (MWFZ) unterstützt.

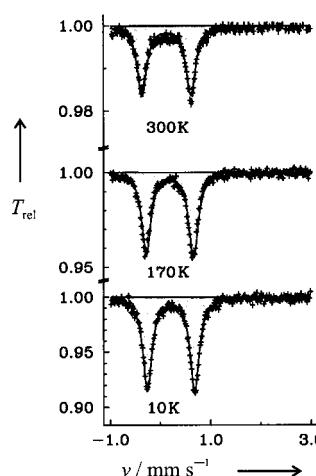


Abbildung 1. Die Mößbauer-Spektren von **1** zeigen bei 300, 170 und 10 K nur ein Quadrupol-Dublett, das typisch für Eisen(II) im LS-Zustand ist.

stand). Die Spektren bei 300, 170 und 10 K bestehen aus jeweils einem Quadrupol-Dublett mit Isomerie-Verschiebungswerten ($\delta = 0.13, 0.20, 0.22 \text{ mm s}^{-1}$) und Quadrupol-Aufspaltungswerten ($\Delta E_Q = 0.98, 0.95, 0.98 \text{ mm s}^{-1}$), welche typisch für Eisen(II) im LS-Zustand sind.^[6]

Verbindung **1** geht nach Bestrahlung mit grünem Licht einen LS → HS-Übergang ein. Abbildung 2 zeigt das Mößbauer-Spektrum nach 30 min Bestrahlung bei 10 und 80 K. Bei 10 K zeigt das Spektrum nun zwei Quadrupol-Dubletts: Eines ($\delta = 0.22 \text{ mm s}^{-1}, \Delta E_Q = 0.97 \text{ mm s}^{-1}$) gehört zum ursprünglichen LS-Grundzustand und das andere ($\delta = 0.95 \text{ mm s}^{-1}, \Delta E_Q = 2.08 \text{ mm s}^{-1}$) ist typisch für Eisen(II) im HS-Zustand (LIESST).^[6]

Unter der Annahme, dass die Mößbauer-Lamb-Faktoren für LS- und HS-Zustand gleich sind, ist der Anteil an $^{57}\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ -Komplex-Molekülen, der durch Licht in den langlebigen LIESST-Zustand überführt wurde, durch den prozentualen Flächenanteil des HS-Dubletts mit 66 % gegeben. Das Spektrum bei 80 K (Abbildung 2) zeigt nur das Quadrupol-Dublett ($\delta = 0.21 \text{ mm s}^{-1}, \Delta E_Q = 0.94 \text{ mm s}^{-1}$) des ursprünglichen LS-Grundzustandes. Dies zeigt, dass der lichtinduzierte metastabile HS-Zustand zurück in den LS-Zustand relaxiert ist und keine photochemische Zersetzung stattgefunden hat. In Verbindung **2**, der reinen

($\text{ClO}_4)_2$ ($\text{tpy} = 2,2',2''\text{-Terpyridin}$) ist bei Raumtemperatur im LS-Zustand und kann dennoch durch Licht in den metastabilen HS-Zustand mit praktisch unendlich langer Lebensdauer ($t_{\text{HL}}^0 > 10^5 \text{ s}$; (t_{HL}^0 = reziproke Tief temperaturtunnelgeschwindigkeit für High-Low-Relaxation) bei 10 K geschaltet werden (LIESST-Effekt).

Die Verbindungen **1** und $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ **2** wurden nach Lit. [4a, 5] hergestellt. Die Mößbauer-Spektren^[4b] von **1** (Abbildung 1) und **2** zeigen ein von der Temperatur unabhängiges LS-Verhalten (${}^1\text{A}_{1g}$, Grundzu-

Eisenverbindung, wurde kein lichtinduzierter Spinübergang gefunden.

Die Verbindungen **1** und **2** enthalten aromatische Liganden mit energetisch niedrig liegenden π^* -Orbitalen, welche Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Übergänge ermöglichen. Die Populierung des metastabilen Eisen(II)-HS-Zustandes erfolgt im Wesentlichen über die intensiven MLCT-Übergänge (erkennbar an der intensiven Farbe des LS-Komplexes), welche die schwachen d-d-Übergänge überdecken. Bestrahlung bei 514 nm regt primär den ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{MLCT}$ -Übergang an (Abbildung 3).

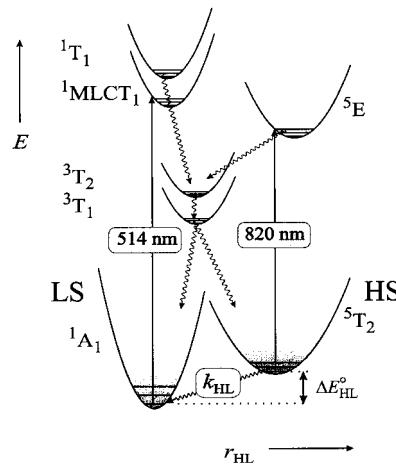


Abbildung 3. Mechanismus des „Light-Induced-Excited-Spin-State-Trapping“ (LIESST).

Die Kinetik der Relaxation des zerfallenden LIESST-Zustandes wurde experimentell von Hauser^[3] untersucht und mit einem Modell für nichtadiabatische Multiphononen-Relaxation, das auf dem von Jortner et al.^[7] basiert, beschrieben. Eine essentielle Eigenschaft dieser Theorie ist, dass die Tieftemperatur-Tunnellebensdauer t_{HL}^0 (gegeben durch die Tieftemperatur-Tunnelgeschwindigkeit $k_{\text{HL}}^0 = (t_{\text{HL}}^0)^{-1}$) des LIESST-Zustandes mit der Energiedifferenz ΔE_{HL}^0 zwischen den niedrigsten Schwingungsniveaus des HS- und des LS-Zustandes korreliert (Inverse-Energy-Gap-Law; Abbildung 3). Die Energiedifferenz ΔE_{HL}^0 steigt mit zunehmender LFS. Da ΔE_{HL}^0 experimentell nicht zugänglich ist, hat Hauser^[3] stattdessen den Logarithmus von k_{HL}^0 gegen die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ (d.h. die Temperatur, bei der im thermischen Spinübergang 50 % der Fe^{II}-Zentren im HS-Zustand sind) für eine Reihe von Spinübergangsverbindungen aufgetragen (Abbildung 4).

Die Idee hinter dieser Näherung ist, dass $T_{1/2}$, gegeben durch die Boltzmann-Besetzung des HS-Multipletts, im Wesentlichen proportional zu ΔE_{HL}^0 ist. Darum hat Hauser^[3] nur Daten von hochverdünnnten Komplexen von ähnlichem Typ (mit sechs Stickstoff-Donoratomen um das Metallzentrum), d.h. ähnlichen Schwingungs-Zustandssummen, verwendet. Von dieser Abhängigkeit werden kleine t_{HL}^0 -Werte für Fe^{II}-Stark-Feld-Komplexe erwartet, welche bei Raumtemperatur im LS-Zustand sind, d.h., $T_{1/2}$ oberhalb Raumtemperatur liegt: So ist t_{HL}^0 für Tris(bipyridin)-Fe^{II}-Komplexe^[3] im Mikrosekundenbereich (für $[\text{Fe}/\text{Zn}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ 15 μs bei 10 K) und für Tris(phenanthrolin)-Fe^{II}-Komplexe^[8]

Abbildung 2. Mößbauer-Spektrum von **1** nach Bestrahlung mit grünem Licht bei 10 K. Im Vergleich mit Abbildung 1 ist der überwiegende Teil in den HS-Zustand übergegangen. Bei 80 K ist wieder das Mößbauer-Spektrum des ausschließlich vorliegenden LS-Zustands zu sehen.

0.94 mm s^{-1}) des ursprünglichen LS-Grundzustandes. Dies zeigt, dass der lichtinduzierte metastabile HS-Zustand zurück in den LS-Zustand relaxiert ist und keine photochemische Zersetzung stattgefunden hat. In Verbindung **2**, der reinen

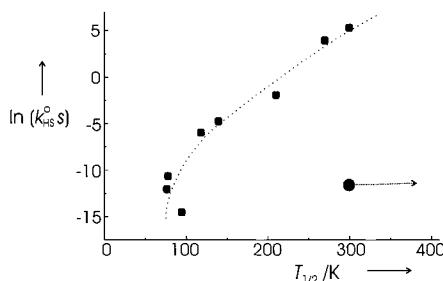


Abbildung 4. Auftragung der experimentellen Tieftemperatur-Tunnelgeschwindigkeiten $\ln k_{\text{HL}}^0$ gegen $T_{1/2}$ für einige Fe^{II} -Spinübergangskomplexe^[3] (Quadrat). Die unterbrochene Linie zeigt den Verlauf nach dem Inverse-Energy-Gap-Law. Komplex **1** weicht unerwarteterweise davon völlig ab (Kreis; mit $T_{1/2} \gg 300$ K). Zum Vergleich: Daten aus Lit. [3] ($T_{1/2}$ in K): $[\text{Fe}/\text{Zn(ptz)}_6](\text{BF}_4)_2$ (95), $[\text{Fe}/\text{Mn(pic)}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (76), $[\text{Fe}/\text{Zn(pic)}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (78), $[\text{Fe}/\text{Mn(pic)}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ (118), $[\text{Fe}/\text{Zn(pic)}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ (140), $[\text{Fe}/\text{Zn(mepy)}_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ (210), $[\text{Fe}(\text{mepy})_2(\text{py})(\text{tren})]^{2+}$ in PMMA (270). ptz = 1-n-Propyltetrazol; pic = α -Picolin; mepy = 2-Methylpyridin; tren = Tris(2-aminoethyl)amin.

(für $[\text{Fe}/\text{Zn(phen)}_3](\text{PF}_6)_2 < 6$ ns bei 10 K) im Nanosekundenbereich. Experimentell fanden wir eine Lebensdauer für den metastabilen HS-Zustand des Komplexes **1** in der Größenordnung von Tagen bei ≤ 20 K. Die beobachtete Lebensdauer des LIESST-Zustandes in **1** ist damit um mehr als acht Größenordnungen größer als nach dem Inverse-Energy-Gap-Law zu erwarten ist. Deshalb nennen wir dieses neue Phänomen den Strong-Field-LIESST(SF-LIESST)-Effekt.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass auch metallverdünnte Fe^{II} -Stark-Feld-Komplexe den LIESST-Effekt aufweisen können, der bislang auf thermische Fe^{II} -Spinübergangskomplexe mit $T_{1/2}$ unterhalb von 200 K beschränkt war. Diese Ergebnisse öffnen die Tür zu einer neuen Substanzklasse von optisch schaltbaren Fe^{II} -Komplexen mit vielfältigen potentiellen Anwendungen. Derzeitig können wir die unerwartet lange Lebensdauer des optisch angeregten LIESST-Zustandes in dem Eisen(II)-Komplex, der bei Raumtemperatur im LS-Zustand ist, nicht schlüssig erklären. Zurzeit führen wir Tieftemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen und EXAFS-Messungen vor und nach Bestrahlung durch, um diesen Aspekt zu klären.

Eingegangen am 21. März 2000 [Z14874]

- [1] a) P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054; b) P. Gütlich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *44*, 83–195; c) E. König, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, *76*, 53–150.
- [2] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [3] a) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 17–40, zit. Lit.; b) A. Hauser, *Habilitationsschrift*, Universität Mainz, **1991**, zit. Lit.
- [4] a) Nach Lit. [5] wurde eine Lösung von tpy in Methanol langsam mit einer Lösung des Metallchlorids in Methanol vereinigt, gerührt und durch Zugabe von NaClO_4 gefällt. Die Salze FeCl_2 , MnCl_2 und der Ligand tpy wurden wie von Firma Aldrich geliefert verwendet. Für die ^{57}Fe -Mößbauer-Messungen mit **1** wurden ^{57}Fe -angereichert (ca. 90 %) Salze, welche aus metallischem ^{57}Fe mit HCl hergestellt wurden, verwendet. Die Reinheit der Komplexe wurde durch Elementaranalyse und der Eisengehalt durch Atomabsorptionsspektroskopie überprüft. b) Für die Mößbauer-Messungen wurden ca. 30 mg der polykristallinen, ^{57}Fe -angereicherten Probe in einen runden, polierten Polymethylmethacrylat(PMMA)-Behälter (ca. 4 cm^2 Oberfläche) gefüllt und für Temperaturvariation zwischen 10 und 300 K in einem Helium-Kryo-

staten fixiert. Die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren wurden mit einem konventionellen Spektrometer gemessen (Messzeit typischerweise 60 min pro Spektrum). Die Isomerie-Verschiebungswerte wurden relativ zu α -Eisen angegeben. Die Proben wurden bei 10 K mit einem Argonionen-Laser (514 nm, 25 mW cm^{-2}) bestrahlt.

- [5] R. Hogg and R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1962**, 341–350.
- [6] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mößbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, **1978**.
- [7] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2918–2923.
- [8] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 507–512.

Al₅Br₇ · 5 THF – das erste salzartige Aluminiumsubhalogenid

Christoph Klemp, Gregor Stößer, Ingo Krossing und Hansgeorg Schnöckel*

In memoriam Josef Goubeau

Während Al^{III}-Halogenide in Festkörper, Lösung und Gasphase intensiv untersucht worden sind,^[1, 2] waren von den Aluminiumsubhalogeniden lange Zeit nur die monomeren AlX-Hochtemperaturmoleküle durch Gasphasen-IR-Spektroskopie charakterisiert.^[3, 4] Mit der Matrixisolations-Spektroskopie konnten später auch dimere Al_2X_2 -Spezies untersucht werden.^[4, 5] Eine Weiterentwicklung dieser Technik für präparative Anwendungen stellt die Kokondensationstechnik dar, die den Zugang zu einer donorstabilisierten metastabilen AlX-Lösung ermöglicht.^[5] Aus diesen Lösungen konnten 1994 mit $\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Anisol und $\text{Al}_4\text{Br}_4 \cdot 4\text{NEt}_3$ erstmals Al^{II}- bzw. Al^I-Halogenide strukturell charakterisiert werden,^[6] und bis heute sind weitere Isomere der Typen $\text{Al}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{D}$ bzw. $\text{E}_4\text{X}_4 \cdot 4\text{D}$ gefunden worden (D = Donor).^[7] Einen neuen Verbindungstyp stellt das erste polyedrische Subhalogenid $\text{Al}_{22}\text{X}_{20} \cdot 12\text{D}$ dar, über das wir kürzlich in dieser Zeitschrift berichteten.^[8] Hier berichten wir über das erste Beispiel für den gemischtvalenten Verbindungstyp $\text{Al}_5\text{X}_7 \cdot 5\text{D}$.

Durch Kokondensation des Hochtemperaturmoleküls AlX (X = Cl, Br, I) mit einem Toluol/THF-Gemisch wurden dunkelrotbraun gefärbte, metastabile AlX · THF/Toluol-Lösungen nach der in Lit. ^[5] beschriebenen Methode hergestellt. Die AlI-Lösung entfärbt sich bei Raumtemperatur, ohne dass Aluminium abgeschieden wird, und nach Kühlung der eingengten Lösung konnten farblose Kristalle von $\text{Al}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{THF}$ **1** isoliert werden.^[9] **1** weist die typische D · X_2Al -AlX₂-D-Struktur auf.^[10] Aus der AlCl-Lösung schied sich dagegen bei Raumtemperatur neben Aluminium unter anderem das bereits bekannte $\text{AlCl}_3 \cdot \text{THF}$ ab.^[2b]

Die AlBr · THF/Toluol-Lösung lieferte neben Aluminium und $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20} \cdot 12\text{THF}$ ^[8] eine farblose, spröde Verbindung (**2**)

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, C. Klemp, G. Stößer, Dr. I. Krossing
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Gebäude 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de