

Abbildung 4. Auftragung der experimentellen Tieftemperatur-Tunnelgeschwindigkeiten  $\ln k_{\text{HS}}^0$  gegen  $T_{1/2}$  für einige  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spinübergangskomplexe<sup>[3]</sup> (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):  $[\text{Fe}/\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (95),  $[\text{Fe}/\text{Mn}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (76),  $[\text{Fe}/\text{Zn}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (78),  $[\text{Fe}/\text{Mn}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  (118),  $[\text{Fe}/\text{Zn}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  (140),  $[\text{Fe}/\text{Zn}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  (210),  $[\text{Fe}(\text{mepy})_2(\text{py})(\text{tren})]^{2+}$  in PMMA (270). ptz = 1-*n*-Propyltetrazol; pic =  $\alpha$ -Picolin; mepy = 2-Methylpyridin; tren = Tris(2-aminoethyl)amin.

(für  $[\text{Fe}/\text{Zn}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2 < 6$  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  $\leq 20$  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  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Stark-Feld-Komplexe den LIESST-Effekt aufweisen können, der bislang auf thermische  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spinübergangskomplexe mit  $T_{1/2}$  unterhalb von 200 K beschränkt war. Diese Ergebnisse öffnen die Tür zu einer neuen Substanzklasse von optisch schaltbaren  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -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. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054; b) P. Gütllich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *44*, 83–195; c) E. König, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, *76*, 53–150.
- [2] S. Decurtins, P. Gütllich, 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  $\text{NaClO}_4$  gefällt. Die Salze  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und der Ligand tpy wurden wie von Firma Aldrich geliefert verwendet. Für die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Messungen mit **1** wurden  $^{57}\text{Fe}$ -angereicherte (ca. 90 %) Salze, welche aus metallischem  $^{57}\text{Fe}$  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,  $^{57}\text{Fe}$ -angereicherten Probe in einen runden, polierten Polymethylmethacrylat(PMMA)-Behälter (ca. 4 cm<sup>2</sup> Oberfläche) gefüllt und für Temperaturvariation zwischen 10 und 300 K in einem Helium-Kryo-

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

- [5] R. Hogg and R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1962**, 341–350.
- [6] P. Gütllich, 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.

## **$\text{Al}_5\text{Br}_7 \cdot 5 \text{THF}$ – das erste salzartige Aluminiumsubhalogenid**

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

In memoriam Josef Goubeau

Während  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Halogenide in Festkörper, Lösung und Gasphase intensiv untersucht worden sind,<sup>[1, 2]</sup> waren von den Aluminiumsubhalogeniden lange Zeit nur die monomeren  $\text{AlX}$ -Hochtemperaturmoleküle durch Gasphasen-IR-Spektroskopie charakterisiert.<sup>[3, 4]</sup> Mit der Matrixisoliations-Spektroskopie konnten später auch dimere  $\text{Al}_2\text{X}_2$ -Spezies untersucht werden.<sup>[4, 5]</sup> Eine Weiterentwicklung dieser Technik für präparative Anwendungen stellt die Kokondensationstechnik dar, die den Zugang zu einer donorstabilisierten metastabilen  $\text{AlX}$ -Lösung ermöglicht.<sup>[5]</sup> Aus diesen Lösungen konnten 1994 mit  $\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{Anisol}$  und  $\text{Al}_4\text{Br}_4 \cdot 4 \text{N}_2\text{E}_3$  erstmals  $\text{Al}^{\text{II}}$ - bzw.  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Halogenide strukturell charakterisiert werden,<sup>[6]</sup> 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).<sup>[7]</sup> 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.<sup>[8]</sup> 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  $\text{AlX}$  (X = Cl, Br, I) mit einem Toluol/THF-Gemisch wurden dunkelrotbraun gefärbte, metastabile  $\text{AlX} \cdot \text{THF}$ /Toluol-Lösungen nach der in Lit. [5] beschriebenen Methode hergestellt. Die  $\text{AlI}$ -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.<sup>[9]</sup> **1** weist die typische  $\text{D} \cdot \text{X}_2\text{Al} \cdot \text{AlX}_2 \cdot \text{D}$ -Struktur auf.<sup>[10]</sup> Aus der  $\text{AlCl}$ -Lösung schied sich dagegen bei Raumtemperatur neben Aluminium unter anderem das bereits bekannte  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{THF}$  ab.<sup>[2b]</sup>

Die  $\text{AlBr} \cdot \text{THF}$ /Toluol-Lösung lieferte neben Aluminium und  $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20} \cdot 12\text{THF}$ <sup>[8]</sup> 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

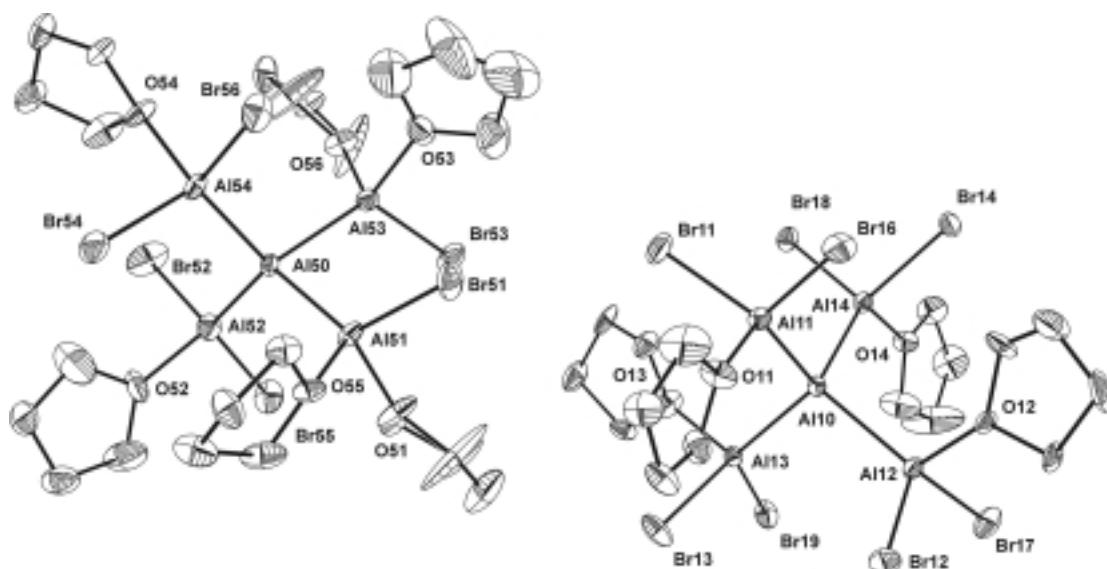


Abbildung 1. Molekülstruktur (ohne H-Atome) von  $[\text{Al}_5\text{Br}_6 \cdot 6\text{THF}]^+ \mathbf{2b}$  (links) und  $[\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4\text{THF}]^- \mathbf{2a}$  (rechts), wie sie im Festkörper nebeneinander vorliegen (triklin verzerrte CsCl-Struktur). Abstände sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Anion und Kation haben sehr ähnliche Molekülstrukturen, denn durch Substitution der O55- und O56-Atome (THF) gegen Br-Atome ginge  $\mathbf{2b}$  in  $\mathbf{2a}$  über. Im Kristall liegen alle Br-Atome mit Ausnahme von Br55 und Br56 in Schichten, die zu den Molekülschichten verkippt angeordnet sind.

der Zusammensetzung „ $\text{Al}_5\text{Br}_7 \cdot 5\text{THF}$ “, die im triklinen Kristallsystem kristallisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass  $\mathbf{2}$  ein Salz ist und aus Anionen  $[\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4\text{THF}]^-$  und Kationen  $[\text{Al}_5\text{Br}_6 \cdot 6\text{THF}]^+$  besteht ( $\mathbf{2a}$  bzw.  $\mathbf{2b}$ ; Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Das  $\text{Al}_5$ -Gerüst beider Ionen besteht aus einem zentralen Al-Atom, das von vier Al-Atomen tetraedisch umgeben ist. Diese vier Al-Atome tragen im Falle des (annähernd  $S_4$ -symmetrischen) Anions jeweils zwei Br-Atome und ein koordiniertes THF-Molekül. Im (annähernd  $C_2$ -symmetrischen) Kation sind dagegen nur zwei  $\text{AlBr}_2 \cdot \text{THF}$ -Reste sowie zwei  $\text{AlBr} \cdot 2\text{THF}$ -Reste um das zentrale Al-Atom angeordnet. Die Formel  $[\text{Al}(\text{AlBr} \cdot 2\text{THF})_2(\text{AlBr}_2 \cdot \text{THF})_2]^+ [\text{Al}(\text{AlBr}_2 \cdot \text{THF})_4]^-$  beschreibt die Bindungsverhältnisse somit besser. Dieses Ionenpaar enthält zwei Al-Atome mit der formalen Oxidationsstufe 0, zwei mit +1 und sechs mit +2, sodass eine mittlere Oxidationsstufe von +1.4 resultiert.

Die gemessenen und die mit DFT-Methoden<sup>[11]</sup> berechneten Abstände in  $\mathbf{2a}$  und  $\mathbf{2b}$  sind in Tabelle 1 zusammen mit denen vergleichbarer Verbindungen aufgeführt. Erwartungsgemäß sind die gemittelten gemessenen Bindungslängen im Anion geringfügig größer als im Kation, und die berechneten Abstände fallen wegen der Betrachtung in der Gasphase noch etwas größer aus. In den  $\text{AlBr}_2$ -Resten des Kations ist jeweils einer der beiden  $\text{Al}^{\text{II}}$ -Br-Abstände vergrößert (Br52 und Br54 in Abbildung 1), während der andere den  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Br-Abständen ähnelt. Demnach hängen die ohnehin geringen Unterschiede in den Längen der Bindungen zu den Al-Atomen (z. B. Al-Br)

nicht so sehr von der Oxidationsstufe ab als vielmehr von Coulomb-Abstoßung und sterischen Effekten innerhalb des jeweiligen Moleküls, denn diese Verhältnisse werden auch durch Ab-initio-Berechnungen der Moleküle in der Gasphase bestätigt.<sup>[12]</sup>

$\mathbf{2}$  zerfällt beim Erwärmen über  $100^\circ\text{C}$  unter Abscheidung geringer Mengen von Aluminium. Das Massenspektrum von  $\mathbf{2}$  zeigt keinen Molekülpeak. Stattdessen detektiert man (direkte Ionisation bei  $90^\circ\text{C}$ )  $[\text{AlBr}_3 \cdot \text{THF}]^+$  ( $m/z$  238.9); dominierende Fragmente sind jedoch  $[\text{AlBr}_2 \cdot \text{THF}]^+$  ( $m/z$  258.9) und  $[\text{AlBr}_2 \cdot \text{THF}]^+ - \text{C}_3\text{H}_7$  ( $m/z$  215.8).

Während eine zu  $\mathbf{2}$  analoge Chlorverbindung bei gleichen Versuchsbedingungen bislang nicht gefunden wurde, konnten aus der Umsetzung einer  $\text{AlCl} \cdot \text{OEt}_2$ /Toluol-Lösung mit  $\text{SiCl}_4$  bzw.  $\text{GeCl}_4$  die zum Anion  $\mathbf{2a}$  isoelektronischen Verbindungen  $\text{Si}(\text{AlCl}_2 \cdot \text{OEt}_2)_4$  bzw.  $\text{Ge}(\text{AlCl}_2 \cdot \text{OEt}_2)_4$  synthetisiert werden.<sup>[13]</sup> Die Kokondensation von GaCl mit Toluol/ $\text{OEt}_2$  ergab die zu  $\mathbf{2}$  analoge, neutrale Verbindung  $\text{Ga}_5\text{Cl}_7 \cdot 5\text{OEt}_2 \mathbf{3}$  mit nur einem  $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Cl} \cdot 2\text{OEt}_2$ -Rest.<sup>[14, 15]</sup> Mit  $\mathbf{1}$  und diesen Verbindungen kann auf einen Mechanismus für die Bildung von  $\mathbf{2}$  geschlossen werden, der in Schema 1 dargestellt ist.

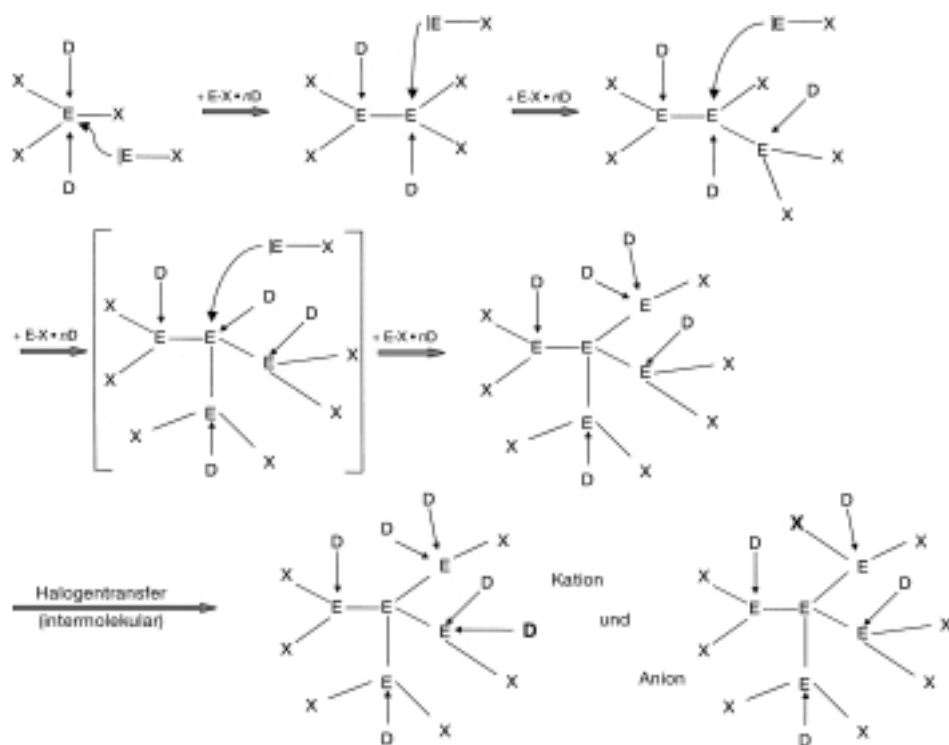
Ausgehend von  $\text{E}^{\text{III}}\text{X}_3 \cdot \text{D}$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) können durch sukzessive Addition (Einschiebung) von  $\text{E}^{\text{I}}\text{X} \cdot \text{D}$  die (Komproportionierungs-)Produkte  $\text{E}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{D}$ ,  $\text{E}_3\text{X}_5 \cdot 3\text{D}$ ,  $(\text{E}_4\text{X}_6 \cdot 4\text{D})$  und  $\text{E}_5\text{X}_7 \cdot 5\text{D}$  gebildet werden. Für das erste Produkt der (oxidativen) Insertion von  $\text{E}^{\text{I}}\text{X} \cdot \text{D}$  in eine  $\text{E}^{\text{III}}$ -X-

Bindung gibt es außer dem hier vorgestellten  $\text{Al}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{THF}$  bereits zahlreiche Beispiele in der Aluminium- und Galliumchemie.<sup>[16, 17]</sup> Das Zwischenprodukt einer zweiten Insertion ist in Form von  $\text{Ga}_3\text{I}_5 \cdot 3\text{PET}_3$  strukturell charakterisiert.<sup>[17]</sup> Das dritte Zwischenprodukt,  $\text{E}_4\text{X}_6 \cdot 4\text{D}$  oder besser  $\text{E}(\text{EX}_2 \cdot \text{D})_3 \cdot \text{D}$ , konnte bisher noch nicht abgefangen werden, da offenbar leicht ein weiteres  $\text{E}(\text{I})\text{X} \cdot \text{D}$ -Molekül koordiniert, sodass direkt  $\text{E}_5\text{X}_7 \cdot 5\text{D}$  (vgl.  $\mathbf{3}$ ) entsteht.<sup>[18]</sup>

Tabelle 1. Mittlere gemessene und (in Klammern) berechnete<sup>[11]</sup> Bindungslängen [pm] von  $\mathbf{2b}$ ,  $\mathbf{2a}$  und zwei verwandten Verbindungen.

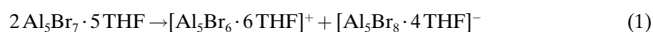
	$\mathbf{2b}$	$\mathbf{2a}$	$\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{Anisol}$	$\text{Al}_{22}\text{Br}_{20} \cdot 12\text{THF}^{[a]}$
Al-Al	253.2 (255.3)	254.3 (258.3)	252.7 (254.7)	252.6 (254.1)
Al-Br	234.6/238.0 (236.4/239.3)	236.8 (236.7)	230.6 (233.8)	229.9 (–)
Al-O	188.4 (197.1)	190.5 (197.8)	193.0 (202.6)	189.2 (193.7)

[a]  $(\text{Al}-\text{AlX}_2 \cdot \text{D}-\text{Rest})$ , ber.:  $\text{X} = \text{Cl}, \text{D} = \text{H}_2\text{O}$ .



Schema 1. Potentieller Mechanismus der Bildung von **2**, postuliert aufgrund der Charakterisierung abgefangener analoger Zwischenprodukte.

Zwei dieser Moleküle können durch gegenseitigen Austausch eines Halogenidions gegen einen Donor in die ionische Verbindung  $[E_5X_6 \cdot 6D]^+[E_5X_8 \cdot 4D]^-$ , also **2b**  $\rightarrow$  **2a**, übergehen. Der experimentelle Befund, dass im Falle des Galliums das neutrale  $Ga_5Cl_7 \cdot 5OEt_2$ , im Falle des Aluminiums jedoch ionisches  $[Al_5Br_6 \cdot 6THF]^+[Al_5Br_8 \cdot 4THF]^-$  entsteht,<sup>[19]</sup> kann durch quantenchemische Rechnungen untermauert werden: Die für den Halogenidtransfer erforderlichen Energien  $\Delta E_R$  betragen in der Gasphase nach DFT-Rechnungen  $+170 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Reaktion (1) und  $+190 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Reaktion (2).



Die in Lösung insbesondere für die ionischen Produkte zu berücksichtigenden Solvatationsenthalpien sind für die Al- und Ga-Verbindung annähernd gleich und können kaum die Größenordnung von  $\Delta E_R$  erreichen.<sup>[20]</sup> Deshalb ist der wesentliche Energieunterschied für die oben genannten Reaktionen auf die unterschiedlichen (Gasphasen-)Reaktionsenergien  $\Delta E_R$  zurückzuführen, wobei  $\Delta E_R$  bei der Galliumverbindung aufgrund der stärkeren M-X-Bindung größer ist. Somit sollte die Bildung von **2a** und **2b** gegenüber der der hypothetischen ionischen Ga-Verbindung favorisiert sein, was durch die Kristallstrukturen von **2a**, **2b** und **3** bestätigt wird.

**2** ist die erste Verbindung, die binäre Aluminiumsubhalogenid-Ionen mit Al-Al-Bindungen enthält.<sup>[21]</sup> Durch die  $Al^0$ -Zentralatome (berechnete Partialladung ca.  $-0.8$ ) stellt **2** den kleinsten Al-zentrierten Cluster dar; möglicherweise kommt ihm eine Schlüsselstellung bei der Metallbildung zu. Bei der chemischen Al-Abscheidung durch Disproportionierung von

$Al^I$ -Verbindungen ist der intermediäre Charakter von Al-Subhalogeniden durch die Bildung zahlreicher Abfangprodukte belegt: Die metalloiden Cluster  $Al_7R_6^-$ ,  $Al_{12}R_8^-$ ,  $Al_{14}R_6I_6^{2-}$  und  $Al_{77}R_{20}^{2-}$  ( $R = N[SiMe_3]_2$ )<sup>[22–24]</sup> deuten bereits Ausschnitte aus dem  $\alpha$ -Al-Gitter an. Demgegenüber bleibt für die elektrolytische Al-Abscheidung aber die Frage offen, ob – und wenn ja, in welchem Stadium – gebildete Subhalogenide wie  $Al_2X_4$ ,  $Al_3X_5$ ,  $Al_5X_7$  oder noch größere Subhalogenide (oder deren ionische Form) als Zwischenstufen anzusehen sind, die durch Disproportionierung zur Metallabscheidung beitragen.<sup>[25]</sup>

### Experimentelles

**1:** 40 mmol AlI werden mit 85 mL Toluol und 15 mL THF kokondensiert und 10 mL der entstandenen 0.4 M AlI-Lösung bei Raumtemperatur auf ein Viertel eingengt, wobei sich die Lösung langsam entfärbt, ohne dass Aluminium ausfällt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert **1** über Nacht in Form von großen, farblosen Nadeln (Schmp.  $\approx 0^\circ\text{C}$ ). Ausbeute: 380 mg (12%).

**2:** In Analogie zur Präparation von **1** werden 40 mmol AlBr mit 85 mL Toluol und 15 mL THF kokondensiert und 10 mL der entstandenen 0.4 M AlBr-Lösung (4 mmol AlBr) bei Raumtemperatur auf die Hälfte eingengt. Nach 1 d scheidet sich amorphes Aluminium ab. Aus dem eingengten Filtrat kristallisieren nach weiteren 2 d farblose, spröde Plättchen von **2** (neben gelben  $Al_{22}Br_{20}$ -Kristallen) aus, die aus THF umkristallisiert werden können. Ausbeute: 78.1 mg (0.037 mmol, 9.25 %).

Massenspektrometrie: Varian-MAT-711- und Finnigan-MAT-MS8223-Spektrometer; EI: 70 eV; DI bei  $50-150^\circ\text{C}$ . Gemessene und berechnete Massen sowie Isotopenmuster stimmen überein.

Eingegangen am 25. April 2000 [Z15037]

- [1]  $AlX_{3(f)}$ : a) D. M. Gruen, R. L. McBeth, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2625; b) R. Kniep, P. Blees, W. Poll, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 386.
- [2]  $AlX_3 \cdot nD$ : a) H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgang, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 29; b) L. M. Engelhardt, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3297; c) L. Jakobsmeier, I. Krossing, H. Nöth, M. J. H. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1117.
- [3]  $AlCl_{(g)}$ : W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 256, 15.
- [4] a) K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**; b) H. Schnöckel, S. Schunk, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, 21, 73; c) M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895.
- [5] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129.
- [6] a)  $Al_2Br_4 \cdot 2$  Anisol: M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 862; b)  $Al_4Br_4 \cdot 4NEt_3$ : M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1754.
- [7] a)  $Al_2X_4 \cdot 2D$ : A. Ecker, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 513; b)  $Al_4I_4 \cdot 4D$ : A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 149.

- [8]  $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20} \cdot 12\text{THF}$ : C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1739.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **1** und **2**: Die Datensammlung erfolgte an einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ) und Graphit-Monochromator. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe anisotrop verfeinert. H-Atome wurden nach dem Reitermodell auf berechneten Positionen verfeinert. Verwendete Programme: SHELXS und SHELXL (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), Resview, Diamond. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-143867 (**1**) und -143868 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). – **1**: Farblose Nadel,  $0.3 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ . Messtemperatur 180 K. Orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca2_1$  (Nr. 29),  $a = 30.060(3)$ ,  $b = 9.0121(6)$ ,  $c = 16.0246(11) \text{ \AA}$ ,  $V = 4341.1(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.644 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{Mo}} = 2.938 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{min}} = 2.26^\circ$ ,  $\theta_{\text{max}} = 20.81^\circ$ , Reflexe: 16026 gemessen, 4302 unabhängig, 3400 beobachtet, 350 Parameter, numerische Absorptionskorrektur,  $R_{\text{int}} = 0.0544$ ,  $R_1 = 0.0428$ ,  $wR_2 = 0.1089$ , GOF = 1.046, 1 Restraint, max./min. Restelektronendichte  $0.501/-0.462 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die THF-Moleküle in **1** sind geringfügig fehlgeordnet. Diese Fehlordnung wurde bei der Strukturverfeinerung durch erhöhte anisotrope Temperaturfaktoren und H-Atome (an berechneten Positionen) aufgefangen. Im Kristall sind pro  $\text{Al}_2\text{I}_4$ -Einheit vier Toluolmoleküle (ebenfalls fehlgeordnet) eingelagert, die offenbar zum niedrigen Schmelzpunkt (ca.  $0^\circ\text{C}$ ) beitragen. – **2**: Farbloses Plättchen,  $0.3 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$ . Messtemperatur 200 K. Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 10.980(4)$ ,  $b = 19.075(5)$ ,  $c = 21.080(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 109.88(4)^\circ$ ,  $\beta = 102.07(4)^\circ$ ,  $\gamma = 103.97(2)^\circ$ ,  $V = 3818(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.835 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{Mo}} = 7.496 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{min}} = 1.93^\circ$ ,  $\theta_{\text{max}} = 24.01^\circ$ , Reflexe: 23476 gemessen, 11262 unabhängig, 6457 beobachtet, 964 Parameter, numerische Absorptionskorrektur,  $R_{\text{int}} = 0.0947$ ,  $R_1 = 0.0546$ ,  $wR_2 = 0.1366$ , GOF = 0.879, 100 Restraints (für THF im fehlgeordneten Anteil), max./min. Restelektronendichte  $0.884/-1.049 \text{ e \AA}^{-3}$  (um Br-Atome lokalisiert). Von **2** wurden mehrere Kristalle aus verschiedenen Lösungen röntgenographisch untersucht. Dabei zeigte sich bei der Strukturverfeinerung wiederholt eine Fehlordnung insbesondere der ligandenträgenden Al-Atome in den jeweiligen Molekülen **2a** und **2b**, die durch zwei komplette isomere Moleküle für **2a** und für **2b** beschrieben wurde, wobei das eine Isomer (83 %) durch Punktspiegelung am jeweiligen Zentralatom (zwei lokale Inversionszentren bei Al10 bzw. Al50 in Abbildung 1) in das andere Isomer (17 %) übergeht. Die vier ligandenträgenden Al-Atome der  $S_4$ -symmetrischen Al-Gerüste sind dabei als einzige Atome nicht inversionssymmetrisch, im Gegensatz zur Ligandenhülle (Bromid und THF), die jedoch die Packung im Kristall bestimmt. Bei einer 1:1-Fehlordnung und nur einer Molekülsorte (also nur einem Inversionszentrum) hätte dieses Problem durch Wahl einer entsprechenden Raumgruppe gelöst werden können, wie ein analoges Problem zeigte.[8] Hier wurde die aufwändige Beschreibung durch je zwei komplette Moleküle (mit  $R_1 = 0.0546$  bei einem Reflex-Parameter-Verhältnis von 6.7) gegenüber einer Beschreibung lediglich durch fehlgeordnete Al-Atome (mit  $R_1 \approx 0.09$  bei einem Reflex-Parameter-Verhältnis von 10) favorisiert. Die Superposition dieser Fehlordnungen könnte Bindungslängen verfälschen, sodass insbesondere die Abstände zu den zentralen Al-Atomen (vor allem in **2b**) nicht für eine exakte Diskussion herangezogen wurden.
- [10] Die Bindungslängen von **1** liegen im erwarteten Bereich und ähneln denen von  $\text{Al}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{OEt}_2$ , die in Lit. [7a] mit berechneten Abständen verglichen wurden.
- [11] Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem RIDFT-Modul (B-P86/SVP-Funktional) des TURBOMOLE-Programms<sup>[26]</sup> mit SV(P)-Basissatz an den folgenden Systemen durchgeführt:  $[\text{Al}_3\text{Br}_6 \cdot 6\text{THF}]^+$  in  $C_1$ ,  $[\text{Al}_3\text{Br}_8 \cdot 4\text{THF}]^-$  in  $S_4$ ,  $\text{Al}_3\text{Br}_7 \cdot 5\text{THF}$  in  $C_1$  (und analog für Ga),  $\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $C_{2h}$ ,  $\text{Al}_{22}\text{Cl}_{20} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  in  $C_1$ .
- [12] Die Populationsanalyse<sup>[27]</sup> von **2a** zeigt eine Partialladung von  $-0.76$  für das zentrale  $\text{Al}^{\text{II}}$ -Atom und  $+0.12$  für die umgebenden  $\text{Al}^{\text{II}}$ -Atome. In **2b** liegen diese Werte bei  $-0.81$  für  $\text{Al}^{\text{II}}$ ,  $+0.07$  für  $\text{Al}^{\text{II}}$ - und  $+0.19$  für  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Atome. Die Partialladung des an  $\text{Al}^{\text{I}}$  gebundenen Br-Atoms ist mit  $-0.17$  weniger negativ als die der an  $\text{Al}^{\text{II}}$  gebundenen Br-Atome. Für diese finden sich  $-0.20$  und für  $\text{Br}_{52}$  sowie  $\text{Br}_{54}$  (längere Al-Br-Bindung)  $-0.24$ .
- [13] A. Purath, C. Dohmeier, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2214.
- [14] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059.
- [15] Der geringere Platzbedarf von Chlorid- gegenüber Bromidliganden wird durch den geringeren Radius von Ga, Si und Ge gegenüber dem von Al offenbar gut ausgeglichen.
- [16]  $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{D}$ : J. C. Beamish, A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1985**, *4*, 983; J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220; R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1982**, *38*, 250.
- [17]  $\text{Ga}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{PET}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ga}_3\text{I}_5 \cdot 3\text{PET}_3$ : A. Schnepf, C. Doriati, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111.
- [18] Einen Ausblick auf weitere Folgeprodukte derartiger Insertionsreaktionen mit nachfolgender  $\text{AlX}_3$ -Abspaltung liefert die zu **2a** isoelektronische Verbindung  $\text{Si}(\text{AlCl}_2 \cdot \text{OEt}_2)_4$ , die in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlR}_3$  schließlich zu einem bemerkenswerten  $\text{SiAl}_4\text{R}_6$ -Cluster führt.<sup>[28]</sup>
- [19] Ein analoger Fall in der 3. und 4. Periode der 15. Gruppe ist  $\text{PCl}_5$ , das in den ionischen Komponenten  $\text{PCl}_4^+$  und  $\text{PCl}_6^-$  vorliegt, während  $\text{AsCl}_5$  in der ionischen Form instabil ist.
- [20] Berechnete Reaktionsenergien und freie Reaktionsenthalpien unterscheiden sich bei dieser Reaktion nicht, da keine Entropie erzeugt wird. Die bei der Reaktion in Lösung frei werdende Solvatationsenthalpie ist für die ionischen Al- und Ga-Verbindungen annähernd gleich und kann nach der Bornschen Gleichung<sup>[29]</sup> hier maximal  $185 \text{ kJ mol}^{-1}$  betragen (Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r \rightarrow \infty$ ). Bei abnehmender Polarität sinkt sie bei einer THF-Lösung ( $\epsilon_r = 7.52$ ) auf  $160 \text{ kJ mol}^{-1}$ , bei Diethylether ( $\epsilon_r = 4.27$ ) auf  $142 \text{ kJ mol}^{-1}$  und bei Toluol ( $\epsilon_r = 2.2$ ) auf  $101 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Solvatationsenthalpie der ungeladenen Edukte wird bei dieser Näherung vernachlässigt. Ob der für **2** begünstigte Halogenidtransfer bereits in Lösung oder erst im Zusammenhang mit der Kristallisation stattfindet, kann hierbei nicht geklärt werden.
- [21] Das metallorganische Kontaktenpaar  $\text{Cp}^*\text{Al}_3\text{I}_6$  ist das bisher einzige Beispiel für Al-Al-Bindungen in einer kationischen Komponente ( $(\text{Cp}^*\text{Al}_3\text{I}_2)^+$ ).<sup>[30]</sup>
- [22] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [23] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [24] a)  $\text{Al}_{12}\text{R}_8$ : A. Purath, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933; b)  $\text{Al}_{14}\text{R}_6\text{I}_6^{2-}$ : H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 799.
- [25] Als niedervalentes Halogenid zeigt **2** einen potentiellen Reaktionskanal bei der elektrolytischen Abscheidung von Al auf, wobei primär gebildete  $\text{AlX}$ -Spezies mit im Überschuss vorliegendem  $\text{AlX}_3$  sofort zu  $\text{Al}_2\text{X}_4$  abreagieren können. Weitere Folgereaktionen wie die von uns beobachtete Bildung von **2** dürften jedoch nur bei großen lokalen  $\text{AlX}$ -Konzentrationen ablaufen. Das Entstehen niedervalenter Aluminiumverbindungen bei der anodischen Oxidation von Aluminium unter hohen Stromdichten ist bereits bekannt.<sup>[31]</sup>
- [26] a) TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) B-P86-Funktional: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098, J. P. Perdew, *Phys. B* **1996**, *33*, 8822; c) RIDFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [27] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231.
- [28]  $\text{SiAl}_4\text{R}_6$ : A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Kraut-scheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6955.
- [29] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**, S. 279.
- [30] C. Üffing, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2397.
- [31] *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, (Hrsg.: A. J. Downs), Blackie Academic & Professional, London, **1993**, S. 198.