

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): $[\text{Fe}/\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (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 = α -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 ≤ 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 eingegangenen Lösung konnten farblose Kristalle von $\text{Al}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{THF}$ **1** isoliert werden.^[9] **1** weist die typische $\text{D} \cdot \text{X}_2\text{Al}-\text{AlX}_2 \cdot \text{D}$ -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

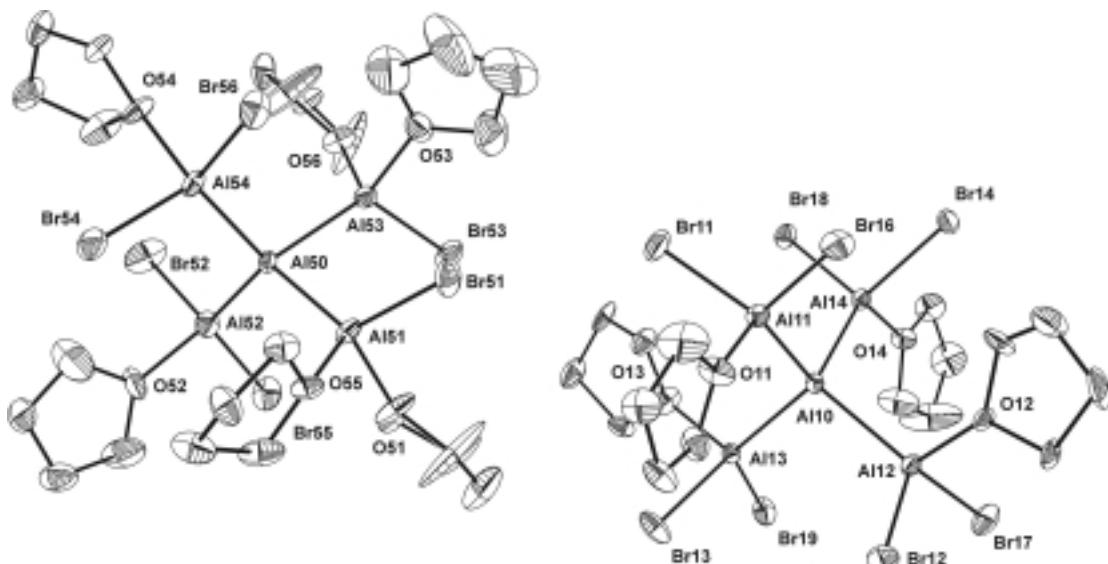


Abbildung 1. Molekülstruktur (ohne H-Atome) von $[\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 6\text{THF}]^+ \mathbf{2b}$ (links) und $[\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4\text{THF}]^- \mathbf{2a}$ (rechts), wie sie im Festkörper nebeneinander vorliegen (triklin verzerrte CsCl -Struktur). Abstände sind in Tabelle 1 zusammengestellt. 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 **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 (**2a** bzw. **2b**; Abbildung 1).^[9] Das Al_5 -Gerüst beider Ionen besteht aus einem zentralen Al-Atom, das von vier Al-Atomen tetraedrisch 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^[11] berechneten Abstände in **2a** und **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 AlBr_2 -Resten des Kations ist jeweils einer der beiden Al^{II} -Br-Abstände vergrößert (Br52 und Br54 in Abbildung 1), während der andere den Al^{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.^[12]

2 zerfällt beim Erwärmen über 100°C unter Abscheidung geringer Mengen von Aluminium. Das Massenspektrum von **2** zeigt keinen Molekülpeak. Stattdessen detektiert man (direkte Ionisation bei 90°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 $[\text{AlBr}_2 \cdot \text{THF}]^- \cdot \text{C}_3\text{H}_7 (m/z 215.8)$.

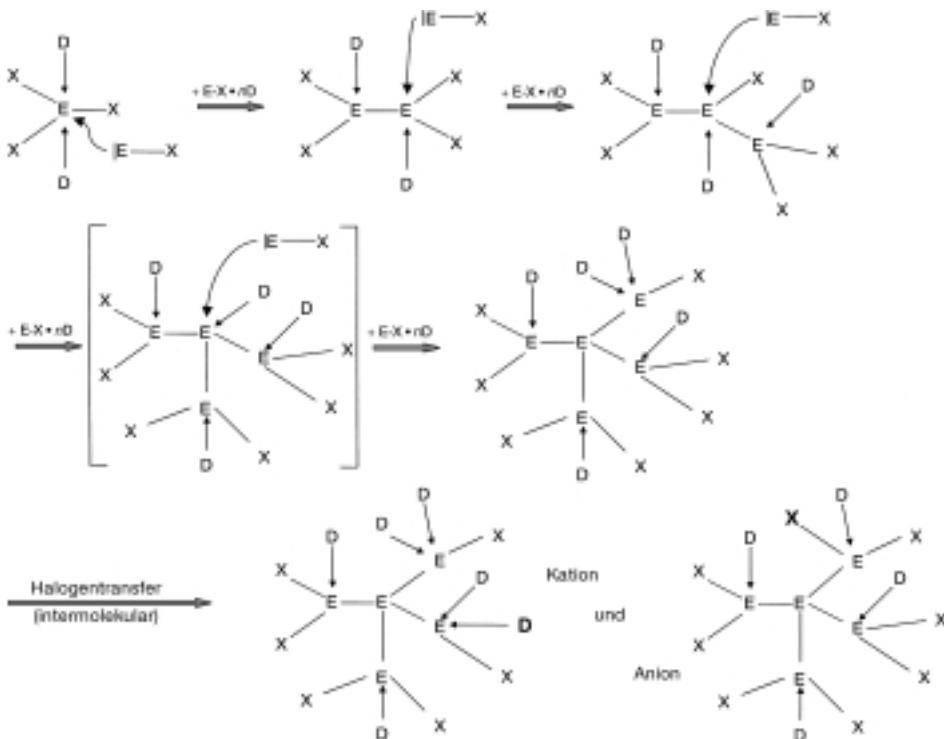
Während eine zu **2** analoge Chlorverbindung bei gleichen Versuchsbedingungen bislang nicht gefunden wurde, konnten aus der Umsetzung einer $\text{AlCl} \cdot \text{OEt}_2$ /Toluol-Lösung mit SiCl_4 bzw. GeCl_4 die zum Anion **2a** isoelektronischen Verbindungen $\text{Si}(\text{AlCl}_2 \cdot \text{OEt}_2)_4$ bzw. $\text{Ge}(\text{AlCl}_2 \cdot \text{OEt}_2)_4$ synthetisiert werden.^[13] Die Kokondensation von GaCl mit Toluol/ OEt_2 ergab die zu **2** analoge, neutrale Verbindung $\text{Ga}_5\text{Cl}_7 \cdot 5\text{OEt}_2 \mathbf{3}$ mit nur einem $\text{Ga}^{I}\text{Cl} \cdot 2\text{OEt}_2$ -Rest.^[14, 15] Mit **1** und diesen Verbindungen kann auf einen Mechanismus für die Bildung von **2** geschlossen werden, der in Schema 1 dargestellt ist.

Ausgehend von $\text{E}^{III}\text{X}_3 \cdot \text{D}$ ($\text{E} = \text{Al, Ga}; \text{X} = \text{Cl, Br, I}$) können durch sukzessive Addition (Einschiebung) von $\text{E}^I\text{X} \cdot \text{D}$ 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 $\text{E}^I\text{X} \cdot \text{D}$ in eine $\text{E}^{III}\text{-X}$ -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.^[16, 17] Das Zwischenprodukt einer zweiten Insertion ist in Form von $\text{Ga}_3\text{I}_5 \cdot 3\text{PEt}_3$ strukturell charakterisiert.^[17] 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. **3**) entsteht.^[18]

Tabelle 1. Mittlere gemessene und (in Klammern) berechnete^[11] Bindungslängen [pm] von **2b**, **2a** und zwei verwandten Verbindungen.

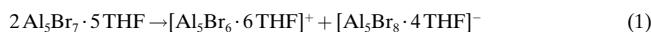
2b	2a	$\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{Anisol}$	$\text{Al}_{22}\text{Br}_{20} \cdot 12\text{THF}$ ^[a]
Al-Al 253.2 (255.3)	254.3 (258.3)	252.7 (254.7)	252.6 (254.1)
Al-Br 234.6/238.0 (236.4/239.3)	236.8 (236.7)	230.6 (233.8)	229.9 (–)
Al-O 188.4 (197.1)	190.5 (197.8)	193.0 (202.6)	189.2 (193.7)

[a] (Al-AlX₂ · D-Rest), ber.: X = Cl, D = H₂O.



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** · **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,^[19] kann durch quantenchemische Rechnungen untermauert werden: Die für den Halogenidtransfer erforderlichen Energien ΔE_R betragen in der Gasphase nach DFT-Rechnungen +170 kJ mol⁻¹ für Reaktion (1) und +190 kJ mol⁻¹ für Reaktion (2).



Die in Lösung insbesondere für die ionischen Produkte zu berücksichtigenden Solvationsenthalpien sind für die Al- und Ga-Verbindung annähernd gleich und können kaum die Größenordnung von ΔE_R erreichen.^[20] Deshalb ist der wesentliche Energieunterschied für die oben genannten Reaktionen auf die unterschiedlichen (Gasphasen-)Reaktionsenergien ΔE_R zurückzuführen, wobei ΔE_R bei der Galliumverbindung aufgrund der stärkeren M-X-Bindung größer ist. Somit sollte die Bildung von **2a** und **2b** gegenüber 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.^[21] Durch die Al⁰-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

Al¹-Verbindungen ist der intermedäre 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 $Al_{77}R_{20}^{2-}$ ($R = N[SiMe_3]_2$)^[22-24] deuten bereits Ausschnitte aus dem α -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.^[25]

Experimentelles

1: 40 mmol AlII werden mit 85 mL Toluol und 15 mL THF kokondensiert und 10 mL der entstandenen 0.4 M AlII-Lösung bei Raumtemperatur auf ein Viertel eingengt, wobei sich die Lösung langsam entfärbt, ohne dass Aluminium ausfällt. Bei

-30 °C kristallisiert **1** über Nacht in Form von großen, farblosen Nadeln (Schmp. $\approx 0^\circ C$). 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 °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. Wolfgardt, *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) $Al_2Br_4 \cdot 2Anisol$: 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. Köpke, 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 SHELX(T)L (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 Pca_2_1 (Nr. 29), $a = 30.060(3)$, $b = 9.021(6)$, $c = 16.0246(11) \text{ \AA}$, $V = 4341.1(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.644 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 2.938 \text{ mm}^{-1}$, $\theta_{\text{min.}} = 2.26^\circ$, $\theta_{\text{max.}} = 20.81^\circ$, Reflexe: 16026 gemessen, 4302 unabhängig, 3400 beobachtet, 350 Parameter, numerische Absorptionskorrektur, $R_{\text{int.}} = 0.0544$, $R_1 = 0.0428$, $wR_2 = 0.1089$, $\text{GOF} = 1.046$, 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 Al_2I_4 -Einheit vier Toluolmoleküle (ebenfalls fehlgeordnet) eingelagert, die offenbar zum niedrigen Schmelzpunkt (ca. 0°C) beitragen. - **2**: Farbloses Plättchen, $0.3 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$. Messtemperatur 200 K. Triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 10.980(4)$, $b = 19.075(5)$, $c = 21.080(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.88(4)$, $\beta = 102.07(4)$, $\gamma = 103.97(2)^\circ$, $V = 3818(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.835 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 7.496 \text{ mm}^{-1}$, $\theta_{\text{min.}} = 1.93^\circ$, $\theta_{\text{max.}} = 24.01^\circ$, Reflexe: 23476 gemessen, 11262 unabhängig, 6457 beobachtet, 964 Parameter, numerische Absorptionskorrektur, $R_{\text{int.}} = 0.0947$, $R_1 = 0.0546$, $wR_2 = 0.1366$, $\text{GOF} = 0.879$, 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 komplett isomere Moleküle für **2a** und für **2b** beschrieben wurde, wobei das eine Isomer (83%) durch Punktspiegelung am jeweiligen Zentralatomblock (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 komplett 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^[26] mit SV(P)-Basissatz an den folgenden Systemen durchgeführt: $[\text{Al}_5\text{Br}_6 \cdot 6\text{THF}]^+$ in C_1 , $[\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4\text{THF}]^-$ in S_4 , $\text{Al}_5\text{Br}_7 \cdot 5\text{THF}$ in C_1 (und analog für Ga), $\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in C_{2h} , $\text{Al}_2\text{Cl}_{20} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in C_i .
- [12] Die Populationsanalyse[27] von **2a** zeigt eine Partialladung von -0.76 für das zentrale Al^{10} -Atom und $+0.12$ für die umgebenden Al^{11} -Atome. In **2b** liegen diese Werte bei -0.81 für Al^{10} , $+0.07$ für Al^{11} - und $+0.19$ für Al^{11} -Atome. Die Partialladung des an Al^{11} gebundenen Br-Atoms ist mit -0.17 weniger negativ als die der an Al^{11} 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. Köpke, 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] $\text{Ga}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{PEt}_3$, $\text{Ga}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{PPh}_3$, $\text{Ga}_2\text{I}_5 \cdot 3\text{PEt}_3$: A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111.
- [18] Einen Ausblick auf weitere Folgeprodukte derartiger Insertionsreaktionen mit nachfolgender AlX_3 -Abspaltung liefert die zu **2a** isoelektronische Verbindung $\text{Si}(\text{AlCl}_2 \cdot \text{OEt}_2)_4$, die in Gegenwart von AlCl und AlR schließlich zu einem bemerkenswerten $\text{SiAl}_{14}\text{R}_6$ -Cluster führt.^[28]
- [19] Ein analoger Fall in der 3. und 4. Periode der 15. Gruppe ist PCl_5 , das in den ionischen Komponenten PCl_4^+ und PCl_6^- vorliegt, während 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 Solvationsenthalpie ist für die ionischen Al- und Ga-Verbindungen annähernd gleich und kann nach der Bornschen Gleichung^[29] hier maximal 185 kJ mol^{-1} betragen (Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r \rightarrow \infty$). Bei abnehmender Polarität sinkt sie bei einer THF-Lösung ($\epsilon_r = 7.52$) auf 160 kJ mol^{-1} , bei Diethylether ($\epsilon_r = 4.27$) auf 142 kJ mol^{-1} und bei Toluol ($\epsilon_r = 2.2$) auf 101 kJ mol^{-1} . Die Solvationsenthalpie 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 Kontaktionenpaar $\text{Cp}_2^*\text{Al}_5\text{I}_6$ ist das bisher einzige Beispiel für Al-Al-Bindungen in einer kationischen Komponente ($\text{Cp}_2^*\text{Al}_5\text{I}_2^+$).^[30]
- [22] A. Purath, R. Köpke, 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. Stößer, 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 AlX_3 -Spezies mit im Überschuss vorliegendem AlX_3 sofort zu Al_2X_4 abreagieren können. Weitere Folgereaktionen wie die von uns beobachtete Bildung von **2** dürften jedoch nur bei großen lokalen AlX_3 -Konzentrationen ablaufen. Das Entstehen niedervalenter Aluminiumverbindungen bei der anodischen Oxidation von Aluminium unter hohen Stromdichten ist bereits bekannt.^[31]
- [26] a) TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) B-P86-Funktional: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *58*, 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] $\text{SiAl}_{14}\text{R}_6^-$: A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köpke, H. Krautschädl, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *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. Köpke, 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.