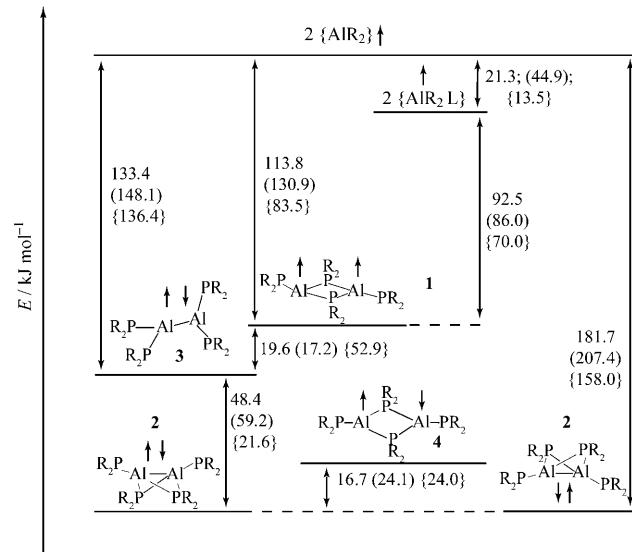


# Momentaufnahmen bei der Bildung einer Al-Al- $\sigma$ -Bindung aus $\{\text{AlR}_2\}$ -Einheiten – experimentelle und quantenchemische Befunde\*\*

Patrick Henke, Tobias Pankewitz, Wim Klopper,\* Frank Breher und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Wilhelm Preetz zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Bildung und Spaltung von Bindungen, also Elementarschritte chemischer Reaktionen, verlaufen häufig über Radikale. Die einfachsten Modellsysteme für solche Vorgänge wären Reaktionen von Spezies mit einem Elektron in einem s-Orbital, z.B. von Na-Atomen,  $[\text{MgX}]^-$ - oder  $[\text{AlX}_2]^\cdot$ -Einheiten, die jedoch, wie wir kürzlich für  $[\text{MgCl}]^\cdot$ -Radikale in Matrixisolationsstudien zeigen konnten, exotherm spontan unter Bildung einer Mg-Mg-Bindung dimerisieren.<sup>[1]</sup> Da solche  $s^1$ -Systeme wegen dieser starken Dimerisierungstendenz unseres Wissens nicht als isolierte Spezies bei chemischen Reaktionen bekannt sind,<sup>[2]</sup> haben wir uns die Aufgabe gestellt, Zwischenstufen einer unter besonders milden Bedingungen ablaufenden, langsamen Bildung von Al-Al- $\sigma$ -Bindungen abzufangen.<sup>[7]</sup> Wir haben parallel zu diesen aufwändigen experimentellen Untersuchungen quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die wegen ihres Umfangs kürzlich vorab publiziert wurden<sup>[9]</sup> und deren wesentliche Ergebnisse in Abbildung 1 zusammengefasst sind: Energie-reiche  $\{\text{AlR}_2\}^\cdot$ -Spezies ( $R = \text{PrBu}_2$ ) sollten demnach über eine bisher nicht beobachtete biradikalische Zwischenstufe  $[\text{RAI}^\cdot(\mu-\text{R}_2)\text{Al}^\cdot\text{R}]$  (**1**;  $C_i$ -Symmetrie)<sup>[9,10]</sup> mit sehr großem Al-Al-Abstand von ca. 350 pm dimerisieren, in der die beiden ungepaarten Elektronen in p-artigen Molekülorbitalen (SOMOs) jeweils an einem der beiden Al-Atome lokalisiert sind. Aus solchen Triplettmolekülen **1** können formal unter Spinumkehr und disrotatorischem Ringschluss geschlossen-schalige, bicyclische  $[\text{RAIR}_2\text{AIR}]$ -Moleküle **2** ( $C_2$ -Symmetrie)<sup>[9,10]</sup> als stabile Spezies gebildet werden ( $\sigma$ -Bindungsbildung). Der Prozess erinnert an die Inversion von Bicyclo-



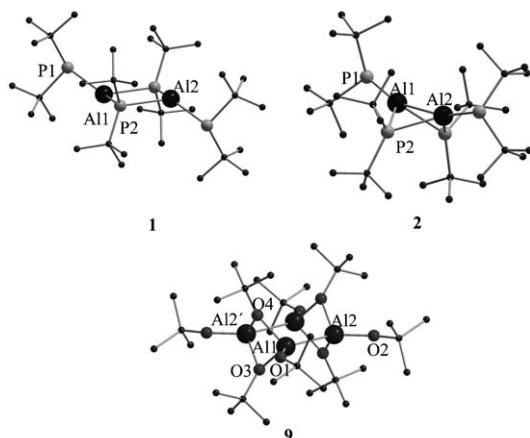
**Abbildung 1.** Elektronische Energien für die  $[\text{Al}_2(\text{PrBu}_2)_4]$ -Isomere **1–3** und den Übergangszustand **4** in Relation zu  $[\text{Al}(\text{PrBu}_2)_2]^\cdot$  ( $[\text{AlR}_2^\cdot]$ ) und dem Et<sub>2</sub>O-stabilisierten Radikal  $\{\text{AlR}_2^\cdot\}$ . Die Energiewerte ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) wurden mit folgenden Verfahren ermittelt: DFT/def2-TZVP//DFT/def2-TZVP<sup>†</sup>-Niveau mit DFT = BP86, (TPSS) sowie {B3LYP}.

butanen. Der planare Singulett-Übergangszustand **4** ( $[\text{RAI}^\cdot(\mu-\text{R}_2)\text{Al}^\cdot\text{R}]$ ;  $C_2$ -Symmetrie) mit zwei Elektronen in  $\pi$ -Orbitalen und einer imaginären Frequenz von  $11i\text{ cm}^{-1}$  ist ca. 24  $\text{kJ mol}^{-1}$  energiereicher als der entsprechende schmetterlingsartige Bicyclus **2**.<sup>[9]</sup>

Hier berichten wir darüber, warum es trotz der oben genannten Schwierigkeiten möglich ist, ausgehend von Molekülen mit  $\{\text{AlX}_2\}$ -Gruppen (siehe unten), die bei Zwischenstufen der Disproportionierung von AlX-Lösungen gebildet werden, die Spezies **1** und **2** aufgrund komplexer und langsamer Reaktionsschritte abzufangen und ihre Molekülstruktur im Kristall zu bestimmen.

Werden bei ca. 900°C erzeugte AlCl-Moleküle gemeinsam mit einer Mischung aus Toluol und Diethylether (3:1) bei -196°C abgeschieden,<sup>[11]</sup> erhält man beim Auftauen auf -78°C eine Lösung, die gegenüber der Disproportionierung in  $\text{Al}_{\text{fest}}$  und  $\text{AlCl}_3$  metastabil ist. Wird diese Lösung bei -78°C mit LiPrBu<sub>2</sub> versetzt und kurzzeitig auf 55°C erwärmt und wird anschließend nach Abfiltrieren von LiCl das Lösungsmittel entfernt, so erhält man eine grüne Pentanlösung, aus der grüne Kristalle von  $[\text{Al}_2(\text{PrBu}_2)_4]$  (**1**) ausfallen.<sup>[12]</sup> Die Molekülstruktur von **1** und die wichtigsten Strukturdaten (experimentell und theoretisch) sind in Abbildung 2 wiedergegeben.<sup>[10]</sup>

[\*] T. Pankewitz, Prof. Dr. W. Klopper  
Center for Functional Nanostructures (CFN)  
und  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Institut für Physikalische  
Chemie, Universität Karlsruhe (TH)  
76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-3319  
E-Mail: klopper@chem-bio.uni-karlsruhe.de  
P. Henke, Prof. Dr. F. Breher, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Center for Functional Nanostructures (CFN)  
und  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe (TH)  
76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-Mail: hansgeorg.schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de  
[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFN) und  
dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901754> zu finden.



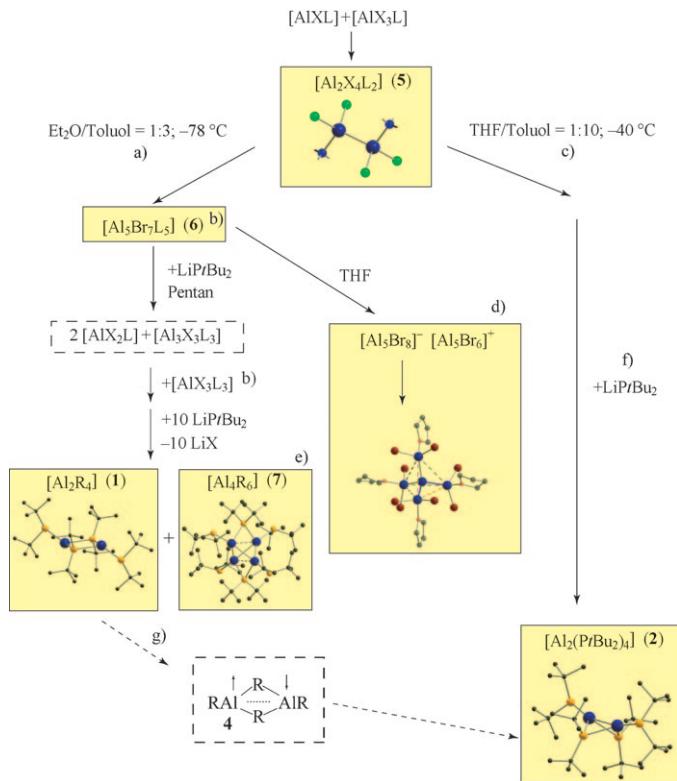
**Abbildung 2.** Molekülstrukturen für **1**, **2** und  $[\text{Al}_2(\text{OtBu}_2)_4]$  (**9**) im Kristall. Folgende Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] wurden gemessen<sup>[10]</sup> oder berechnet (Werte in Klammern; BP86/def2-TZVP<sup>†</sup>): **1**: Al1-Al2 350.8 (346.2), Al1-P1 239.9 (239.1), Al1-P2 247.8 (245.0), Al2-P2 245.8 (243.9); Al1-P2-Al2 90.5 (90.2). **2**: Al1-Al2 258.7 (261.8), Al1-P1 237.0 (240.6), Al1-P2 242.2 (245.2), Al2-P2 236.2 (239.8); Al1-P2-Al2 65.4 (65.3). **9**: Al1-Al2 261.7 (262.1), Al1-Al2' 273.8 (277.5), Al1-O1 170.8 (173.2), Al2-O2 170.4 (173.2), Al2'-O3 186.5 (190.1), Al1-O3 186.4 (190.6), Al1-O4 188.5 (190.6); Al1-O3-Al2' 94.5 (93.6).

Wird die oben beschriebene Cokondensation von gasförmigem AlBr mit einer donorarmen Toluollösung (Toluol/THF = 10:1) durchgeführt,<sup>[13]</sup> erhält man aus der auf  $-40^\circ\text{C}$  erwärmten AlBr-Lösung nach Zugabe von LiPrBu<sub>2</sub>, langsamem Auftauen auf  $-20^\circ\text{C}$  sowie nach Abtrennen von LiBr und vom Lösungsmittelgemisch eine gelbe Pentanlösung, aus der gelbe Kristalle von  $[\text{Al}_2(\text{PtBu}_2)_4]$  (**2**) ausfallen. Die Schmetterlingsstruktur von **2** und die wichtigsten Strukturdaten (experimentell und theoretisch) sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Auffällig sind die sehr unterschiedlichen Al-Al-Abstände von **1** (350.8 pm; ber. 346.2 pm) und **2** (258.7 pm; ber. 261.8 pm); die Übereinstimmung mit den Werten aus DFT-Rechnungen ist gut.<sup>[14]</sup> Die prinzipielle Möglichkeit zur Bildung dimerer Einheiten aus  $[\text{Al}_2\text{R}_4]$ -Molekülen haben wir für den ebenfalls verbrückenden Liganden  $[\text{OtBu}]^-$  mit der Herstellung (siehe *Experimentelles*) und Strukturuntersuchung von  $[\text{Al}_4(\text{OtBu})_8]$  (**9**) nachgewiesen (Abbildung 2). Isostrukturell zu **9** ist die entsprechende Galliumverbindung  $[\text{Ga}_4(\text{OtBu})_8]$ .<sup>[15]</sup> Diese Bildung von  $[\text{Al}_4\text{R}_8]$ -Einheiten wird weiter unten diskutiert. Im Folgenden soll gezeigt werden, warum

- unterschiedliche Reaktionsbedingungen in einem Fall zum energiereichen Triplettmolekül **1** und im anderen Fall zum stabilen Schmetterlingsmolekül **2** führen;
- die ermittelte Molekülstruktur von **1** diesem Triplettmolekül zuzuordnen ist;
- die Anordnung der Triplettmoleküle **1** im Kristall die unter (b) genannte Schlussfolgerung stützt.

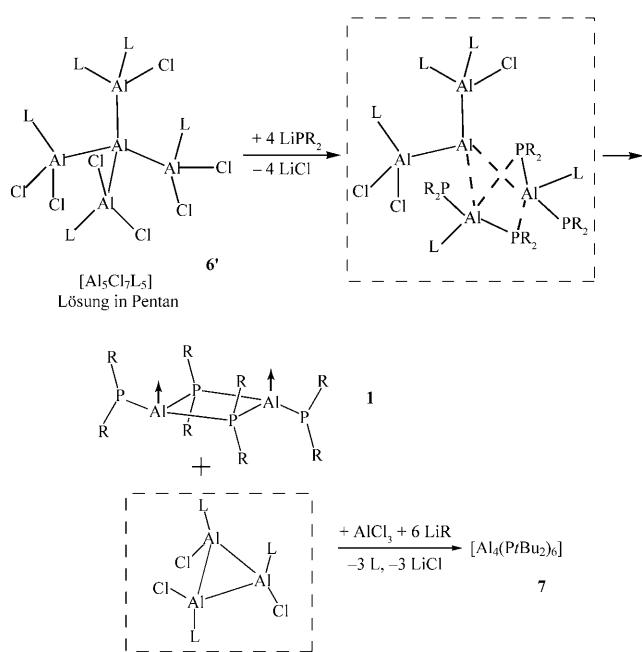
Zunächst zu Punkt (a): Da die von uns ursprünglich vorgestellte Bildung von **1** und **2** über  $[\text{AlX}_2]^\cdot$ - und  $[\text{AlR}_2]^\cdot$ -Radikale (Abbildung 1) nur eine formale Beschreibung darstellt,<sup>[9]</sup> schlagen wir hier einen realistischen Bildungsweg anhand von Zwischenstufen vor, die bereits durch ihre Mo-

lekülstruktur im Kristall bestätigt wurden (Schema 1). Herstellungsbedingt enthält jede AlCl-Lösung einige Prozent  $\text{AlCl}_3$ .<sup>[8]</sup> Aus AlCl und  $\text{AlCl}_3$  wird **1** in einer donorreichen Lösung über  $[\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]$  (**5**)<sup>[16]</sup> und  $[\text{Al}_5\text{Br}_7\text{L}_5]$  (**6**)<sup>[13,17]</sup> bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  gebildet.



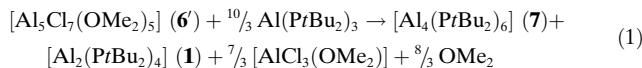
**Schema 1.** Reaktionen in einer metastabilen AlX-Lösung (geringe Anteile von  $\text{AlX}_3$  mit  $X = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{Donormolekül}$ ) und Stabilisierung von Intermediaten durch eine schnelle Substitution ( $X^-$  durch  $R = \text{PrBu}_2^-$ ). Durch Strukturanalysen nachgewiesene Zwischenprodukte sind gelb unterlegt; Al blau, Br dunkelrot, C schwarz/grau, O orange, P orange, X grün. a) Schnelle Einschubreaktion von  $\text{AlX}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ .<sup>[17]</sup> b) Bereits bei tiefen Temperaturen scheidet sich etwas Al-Metall ab:  $[\text{Al}_5\text{Br}_7] \rightarrow [\text{Al}_5\text{Br}_6] + \text{AlBr} + 2\text{Al}$ . c) Weitere Einschubreaktionen von  $\text{AlX}$  sind bei  $-40^\circ\text{C}$  sehr langsam. d) Aus THF lässt sich die durch Halogentransfer gebildete salzartige Spezies isolieren. e) Alternativ bildet sich aus  $[\text{Al}_3\text{X}_3\text{L}_3]$  mit  $[\text{AlXD}]$  unter Umständen als Primärprodukt  $[\text{Al}_4\text{Br}_4\text{L}_4]$ , dessen Struktur bekannt ist.<sup>[16]</sup> f) Die schnelle Substitution mit  $\text{LiPrBu}_2$  führt zu **2**, da das unverbrückte Dialan **3** thermodynamisch deutlich instabiler ist (Abbildung 1). g) Sowohl die symmetriegerbrochene Singulett-Lösung im Rahmen der DFT-Methoden als auch die Singulett-Lösung mit Multireferenzverfahren von **1** liegen energetisch unter dem Triplettzustand, d.h., **1** kann sich durch Spinumkehr und anschließende Bildung einer  $\sigma$ -Bindung in **2** umwandeln.<sup>[9]</sup>

In **6** sowie im bekannten  $[\text{Al}_5\text{Br}_8\text{L}_4]^-$ -Anion<sup>[18]</sup> sind die  $\{\text{AlBr}_2\}$ -Gruppen etwa 410 pm (Al-Zentren) voneinander entfernt. Folglich sind die  $\{\text{AlX}_2\}$ -Gruppen in diesen molekularen Einheiten topologisch in idealer Weise zueinander angeordnet, sodass sich nach schrittweiser Substitution von X durch  $\text{PR}_2$  und partieller Brückenbildung unter sukzessiver Annäherung der Al-Atome letztlich die in Schema 2 abgebildeten, vordefinierten Einheiten zur Abspaltung von **1** ergeben.



**Schema 2.** Zwischenstufen bei der Bildung von **1** und **7** durch Substitution ( $Cl \rightarrow PtBu_2$ ) und Al-Al-Bindungsbildung durch das primär gebildete hypothetische Subhalogenid  $[Al_5Cl_7L_5]$  (**6'**; vgl.  $[Ga_5Cl_7(OEt_2)_5]$ )<sup>[19]</sup>.

Gleichzeitig bildet sich aus den verbleibenden  $[Al_3Cl_3L_3]$ -Einheiten mit  $AlCl_3$ <sup>[20]</sup> und  $LiR$   $[Al_4R_6]$  (**7**;  $R = PtBu_2$ ).<sup>[21]</sup> Dieser Cluster mit einem verzerrt tetraedrischen  $\{Al_4\}$ -Gerüst mit vier terminalen und zwei verbrückenden Liganden lässt sich als weiterer Beleg für die unter diesen Bedingungen ablaufende Bildung von **1** tatsächlich bei dieser Reaktion nachweisen.<sup>[22]</sup> Die Gesamtreaktion [Gl. (1)] haben wir auch quantenchemisch mit folgender Modellreaktion untersucht (Hintergrundinformationen):

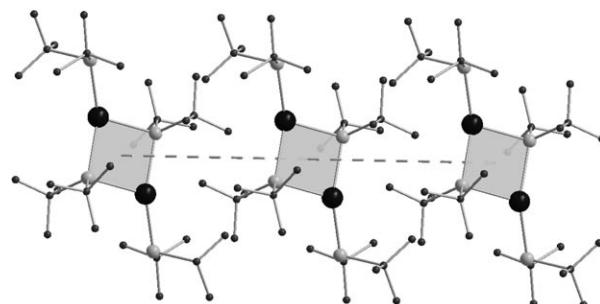


Dabei zeigt sich, dass **1** und **7** nur leicht endotherm gebildet werden, dass aber die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  deutlich exergonisch ist (ca.  $-28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; siehe Hintergrundinformationen); d.h., unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen ist auch nach quantenchemischen Rechnungen die Bildung von **1** in Übereinstimmung mit den Experimenten plausibel. Diese Aussage gilt auch für die Bildung von **2**, da in der THF-armen Lösung die Einschubreaktion zu  $[Al_5Cl_7L_5]$  (**6'**) sehr langsam ist und bei Raumtemperatur mehrere Tage benötigt; d.h. bei  $-40^\circ C$  und  $-20^\circ C$  liegen in solchen Lösungen hauptsächlich  $[Al_2Cl_4L_2]$ -Spezies<sup>[6]</sup> vor, die durch schnelle Reaktion mit den reaktiven  $PtBu_2$ -Resten abgefangen werden und letztlich zum thermodynamisch stabilen Endprodukt **2** reagieren.<sup>[23]</sup>

Zu Punkt (b): Die intermediäre Bildung von **1** und dessen reaktive Triplettsstruktur als Molekül sind damit in Einklang sowohl mit den oben genannten Herstellungsbedingungen als auch mit der Kristallstrukturanalyse und den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen, anhand derer auch die grüne Farbe der Kristalle von **1** durch das berechnete UV/Vis-

Spektrum mit Absorptionen im roten Frequenzbereich bei 650 und 710 nm bestätigt werden konnte.<sup>[9]</sup> Diesen Rechnungen zufolge wäre ein hypothetisches normalvalentes  $[Al_2H_2(PtBu_2)_4]$ -Molekül **8**, bei dem die beiden ungepaarten Elektronen in **1** durch Al-H-Bindungen abgesättigt sind, farblos. Allein durch diesen Befund ist eine prinzipiell denkbare Interpretation der Röntgenstrukturanalyse von **1** als normalvalentes Molekül **8** auszuschließen.<sup>[24]</sup>

Und schließlich zu Punkt (c): Die Anordnung der Triplettspezies **1** im Kristall (Abbildung 3) liefert eine zusätzliche Bestätigung für die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse dieser Spezies. Offensichtlich gibt es im Kristall eine

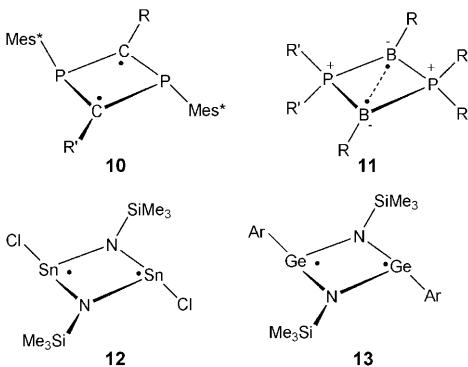


**Abbildung 3.** Schichtartige Anordnung von biradikalischen Molekülen  $[Al_2(PtBu_2)_4]$  (**1**) im Kristall; schwarz Al, hellgrau P, dunkelgrau C. Der Ebenenabstand von  $8.915 \text{ \AA}$  entspricht der Länge der  $a$ -Achse der Elementarzelle.

Vorzugsrichtung, in der sich die Moleküle anordnen. Wir haben kürzlich eine ähnliche, bisher nicht verstandene Stabilisierung einer radikalischen  $[Al_7R_6]$ -Spezies im Kristall beschrieben.<sup>[27,28]</sup> Offensichtlich wird diese Tendenz zu intermolekularen Wechselwirkungen für **1**, die bei kleinen Resten für  $[Al_2(PR_2)_4]$ -Moleküle ( $R = H, Me$ ) nach Rechnungen sogar zu einer energetischen Bevorzugung der Dimerisierung führt,<sup>[9]</sup> durch die sperrigen Reste verhindert, sodass es im Kristall nur zur Bildung einer schwach gebundenen Kettenstruktur (Abbildung 3) und nicht zur Dimerbildung kommt, wie wir sie bei dem weniger sperrigeren  $OtBu$ -Liganden und der Bildung von **9** beobachtet haben (Abbildung 2).<sup>[29]</sup>

Anders als die meisten kurzlebigen radikalischen Intermediate in der organischen Chemie konnten in den vergangenen Jahren im Bereich der biradikaloiden Zwischenstufen der Hauptgruppenchemie der schweren Elemente zahlreiche Intermediate auf dem Weg zur  $\sigma$ -Bindungsbildung in kristalliner Form erhalten werden.<sup>[30,31]</sup> Hier sind vor allem die wegweisenden Arbeiten der Arbeitsgruppe Niecke zu den  $P_2C_2R_4$ -Ringverbindungen, z.B. **10** ( $R = H, R' = SiMe_3$ ,  $Mes^* = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl),<sup>[32]</sup> und die systematischen Untersuchungen der Arbeitsgruppe Bertrand zu  $B_2P_2R_2R'_4$ -Spezies **11** ( $R = tBu, R' = iPr$ )<sup>[33]</sup> zu nennen, deren Strukturen exemplarisch zusammen mit denen der biradikaloiden Moleküle  $[Sn_2N_2Cl_2(SiMe_3)_2]$  (**12**)<sup>[34]</sup> und  $[Ge_2N_2(SiMe_3)_2Ar_2]$  (**13**;  $Ar = 2,6$ -Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenyl)<sup>[35]</sup> in Schema 3 wiedergegeben sind.

Durch die hier vorgestellten Ergebnisse zu  $[Al_2(PR_2)_4]$ -Verbindungen wird das Wissen über die  $\sigma$ -Bindungsbildung



**Schema 3.** Bekannte biradikalische Vierringverbindungen (Details zur Zusammensetzung siehe Text).

durch zusätzliche, strukturell gesicherte Momentaufnahmen erweitert: Erstmals wurde eine biradikalische Spezies mit besonders großem Abstand zwischen den Metallzentren nachgewiesen, die nach weiteren Schritten am Ende der Bindungsbildung  $\sigma$ -gebunden vorliegen. Möglich war diese Entdeckung allein dank den besonders milden Reaktionsbedingungen in metastabilen AlX/AlR-Lösungen. Diese zeigen ein komplexes Disproportionierungsverhalten, das durch eine Reihe anderer Intermediate gekennzeichnet ist, die bereits charakterisiert wurden und die letztlich zum Metall und AlX<sub>3</sub> führen. Offensichtlich ist das hier vorgestellte {Al<sub>2</sub>P<sub>4</sub>}-Ring-System für solche Untersuchungen besonders geeignet, da die Al-Al- $\sigma$ -Bindungen schwach, aber nicht zu schwach sind, um mit den verbrückenden Al-P-Bindungen zu konkurrieren. Zurzeit wird versucht, auch größere Kristalle zu erhalten, um an diesen weitere physikalische und chemische Untersuchungen durchzuführen. Dabei dürfen außer dem direkten Nachweis des Triplettcharakters von **1**<sup>[36]</sup> auch die Bestimmung der Reaktivität solcher Spezies, z.B. bei der Bildung von Al-Al-Bindungen auf dem Weg zur Volumenphase, und die Reaktivität bei der Bildung von kristallinem AlP von Interesse sein.

## Experimentelles

**1:** Eine Suspension von 320 mg (2.1 mmol) LiPtBu<sub>2</sub> in 10 mL Toluol bei -78°C überschichtet man mit 6.5 mL einer Aluminiummonochloridlösung (0.28 M) (Toluol/Diethylether = 3:1). Nach einer halben Stunde vereint man beide Phasen und erwärmt schnell auf 55°C. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und die intensiv grün gefärbte Lösung vom farblosen, in Pentan nicht löslichen Rückstand (LiCl) abgetrennt. Nach ca. 15 min fällt eine große Menge eines amorphen farblosen Feststoffs an. Außerdem lassen sich aus diesem amorphen Feststoff wenige grüne Kristalle von **1** isolieren. Ausbeute: wenige grüne Kristalle.

**2:** Zu einer Suspension aus 710 mg (4.7 mmol) LiPtBu<sub>2</sub> in 20 mL Toluol gibt man bei -40°C 5 mL einer Lösung (0.39 M) aus Aluminiummonobromid (1.9 mmol) in einem 10:1-Gemisch aus Toluol und THF. Innerhalb einer Woche wird die Lösung langsam auf -20°C erwärmt und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Der Rückstand ist bis auf das gebildete Metathesesalz (LiBr) im kalten Pentan löslich und wird mithilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck vom unlöslichen Rückstand abgetrennt. Bei -28°C erhält man über Nacht gelbe Kristalle von **2**. Ausbeute:

330 mg (0.25 mmol). Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der in [D<sub>8</sub>]Toluol gelösten Kristalle von **2** zeigen breite Signale ( $\delta$  = 1.8–1.2 und 41.8–39.9 ppm), die auf dynamisches Verhalten hindeuten.<sup>[21]</sup> Diese Befunde sollen in einer gesonderten Publikation vorgestellt werden.

**9:** Zu 1 g (8.9 mmol) festem KOtBu gibt man bei -30°C 25 mL eine -78°C kalte Lösung (0.34 M) aus Aluminiummonochlorid (8.5 mmol) in Toluol und Diethylether (Verhältnis 3:1). Die Reaktionslösung wird über Nacht bei -30°C gerührt und nach einem Tag auf -25°C erwärmt. Anschließend erwärmt man die Reaktionslösung täglich in 5°-Schritten auf -10°C und in einem Schritt langsam auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird von dem in Pentan unlöslichen Feststoff mithilfe einer Filterkanüle unter Stickstoffüberdruck abgetrennt. Nach wenigen Tagen erhält man leicht gelbe bis farblose Kristalle von **9**. Ausbeute: 560 mg (0.81 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol): 1.04 ppm.

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm paket TURBOMOLE durchgeführt.<sup>[37]</sup> Die Strukturen für **1–4** und **8** wurden mit dem GGA-Funktional BP86,<sup>[38]</sup> dem meta-GGA-Funktional TPSS<sup>[39]</sup> sowie dem Hybirdfunktional B3LYP<sup>[40]</sup> berechnet. Dabei wurde der def2-TZVP-Basisatz („triple zeta valence“ plus Polarisationsfunktionen) für Al und P verwendet. Für H und C wurde der kleinere def2-SV(P)-Basisatz („split valence“ plus Polarisationsfunktionen auf Nicht-Wasserstoffatomen) eingesetzt.<sup>[41]</sup> Dieser gemischte Basisatz wird im Text als def2-TZVP<sup>†</sup> gekennzeichnet. Im Unterschied dazu wurde zur Berechnung von Energiewerten der def2-TZVP-Basisatz für alle Atome verwendet. Analoge Rechnungen wurden für die Struktur **9** mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Thermodynamische Daten für die Reaktion in Gleichung (1) wurden auf dem Niveau DFT/def2-TZVP//BP86/def2-SVP (DFT: BP86, TPSS und B3LYP) in der Näherung des idealen Gases mit dem Modul FREEH durchgeführt. Dabei wurden harmonische Schwingungsfrequenzen zur Korrektur der Energie mit der Nullpunktsschwingungsgenergie analytisch berechnet.<sup>[42]</sup>

Zur Beschleunigung der Rechnungen wurden in allen Fällen Geometrieeoptimierungen und Energieberechnungen unter Verwendung der RI-Methode („resolution of the identity“) mit der entsprechenden Auxiliarbasis durchgeführt.<sup>[41,43,44]</sup> Für weiterführende Erläuterungen zu technischen Details der quantenchemischen Rechnungen verweisen wir auf Lit. [9] sowie die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 1. April 2009,  
veränderte Fassung am 15. Mai 2009  
Online veröffentlicht am 25. August 2009

**Stichwörter:** Aluminium · Aluminiumphosphanide · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Niedervalente Verbindungen · Radikale

- [1] R. Köppe, P. Henke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8868; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8740.
- [2] Man kennt also hier – und das ist die Regel – nur die Endprodukte nach Bildung der  $\sigma$ -Bindung. Auch für die seit langem bekannten [Ga<sub>2</sub>R<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sup>[3]</sup> [Ga<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sup>[4]</sup> [Al<sub>2</sub>R<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sup>[5]</sup> und [Al<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]-Spezies<sup>[6]</sup> gibt es bisher keine Hinweise auf die entsprechenden radikalischen monomeren Einheiten.
- [3] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [4] T. Duan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2622.
- [5] W. Uhl, Z. *Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [6] A. Ecker, E. Baum, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 513.

- [7] Es sollten Zwischenstufen bei der Disproportionierung von metastabilen AlX-Lösungen<sup>[8]</sup> ( $3\text{AlX} \rightarrow 2\text{Al} + \text{AlCl}_3$ ) nach Substitution durch verbrückende Liganden  $\text{PR}_2$  ( $\text{Al}-\text{PR}_2-\text{Al}$ -Brückenbindung) abgefangen werden.
- [8] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [9] T. Pankewitz, W. Kopper, P. Henke, H. Schnöckel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4879.
- [10] Kristallstrukturdaten für **1**, **2** und **9**. **1**: Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Al}_2\text{P}_4$ ,  $M_r = 634,74$ , Kristallabmessungen  $0.42 \times 0.20 \times 0.18 \text{ mm}^3$ ,  $T = 200(2)$  K, trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.9147(18)$ ,  $b = 10.392(2)$ ,  $c = 11.741(2)$  Å,  $\alpha = 79.02(3)$ ,  $\beta = 68.54(3)$ ,  $\gamma = 78.29(3)$ °,  $V = 983.2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.059 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.252 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 25.91$ , 7033 gemessene Reflexe, 3595 unabhängige Reflexe, 3595 verfeinerte Parameter,  $\text{GooF} = 1.044$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0511$ ,  $wR_2 = 0.1364$ ,  $\rho(\text{min/max}) = -0.289/0.527 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . **2**: Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Al}_2\text{P}_4$ ,  $M_r = 634.74$ , Kristallabmessungen  $0.22 \times 0.20 \times 0.21 \text{ mm}^3$ ,  $T = 150(2)$  K, monokline Raumgruppe  $Cc$ ,  $a = 11.7439(6)$ ,  $b = 20.6423(15)$ ,  $c = 17.1151(9)$  Å,  $\beta = 108.459(4)$ °,  $V = 3935.6(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.071 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.255 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 25.93$ °, 27523 gemessene Reflexe, 7612 unabhängige Reflexe, 7612 verfeinerte Parameter,  $\text{GooF} = 1.109$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0286$ ,  $wR_2 = 0.0650$ ,  $\rho(\text{min/max}) = -0.146/0.297 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . **9**: Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Al}_4\text{O}_8$ ,  $M_r = 692.84$ , Kristallabmessungen  $0.42 \times 0.20 \times 0.18 \text{ mm}^3$ ,  $T = 200(2)$  K, monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.807(2)$ ,  $b = 17.775(4)$ ,  $c = 12.632(3)$  Å,  $\beta = 101.36(3)$ °,  $V = 2158.8(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.066 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.252 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 25.93$ °, 16755 gemessene Reflexe, 4174 unabhängige Reflexe, 343 verfeinerte Parameter,  $\text{GooF} = 1.013$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0326$ ,  $wR_2 = 0.0911$ ,  $\rho(\text{min/max}) = -0.206/0.632 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Diffraktometer:  $\lambda = 0.7103$  Å, Stoe-IPDS-II-Flächendetektor, Zweikreisgoniometer; Computerprogramme: SHELXS-97, SHEXL-97, Stoe-IPDS-Software; Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden, H-Atome berechnet; CCDC 725584 (**1**), 725585 (**2**), 725586 (**9**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [11] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [12] Gleichzeitig bildet sich ein amorpher, farbloser Feststoff, von dem sich die grünen Kristalle nur schwer abtrennen lassen.
- [13] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stößer, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099.
- [14] Eine ausführliche Auflistung der Rechenergebnisse mit anderen Funktionalen und Basissätzen findet sich in Lit. [9]. Mit anderen Funktionalen werden auch kleinere Al-Al-Abstände berechnet.
- [15] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1319.
- [16] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 862.
- [17] C. Klemp, G. Stößer, I. Krossing, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3691.
- [18] Dieses Anion bildet sich in THF-Lösungen als Ionenpaar zusammen mit dem Kation  $[\text{Al}_5\text{Br}_4\text{L}_6]^{+}$ .<sup>[17]</sup>
- [19] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059.
- [20]  $\text{AlCl}_3$  entsteht unter diesen Bedingungen durch fortwährende Disproportionierung, d.h. unter Al-Abscheidung.
- [21] P. Henke, M. Huber, J. Steiner, K. Bowen, B. Eichhorn, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5698.
- [22] Unter anderen Bedingungen bildet sich **7** als Hauptprodukt.<sup>[21]</sup>
- [23] Die Aufweitung einer bereits gebildeten Al-Al- $\sigma$ -Bindung wie in **5** mit anschließender Bildung von **1** ist bei solchen Reaktionen thermodynamisch nicht möglich.
- [24] Als weitere Ausschlussargumente für die Bildung von **8** seien zahlreiche ESI-massenspektrometrische Untersuchungen genannt, bei denen niemals {AlH}-Fragmente gefunden wurden; außerdem zeigen die anderen ebenfalls strukturell charakterisierten Intermediate und Produkte, z.B.  $[\text{Al}_4\text{R}_6]$  (**7**),<sup>[21]</sup> das Schmetterlingsmolekül **2** und  $[\text{Al}_4\text{R}_5\text{X}]$ -Verbindungen<sup>[21]</sup> keine {AlH}-Fragmente. Auch in den IR-Spektren sämtlicher Produkte und Produktgemische fehlen Absorptionen im Bereich um  $1800 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[25]</sup> Offensichtlich werden unter den hier gewählten, milden Reaktionsbedingungen keine Al-H-Bindungen geknüpft, d.h., es liegen andere Verhältnisse als bei der Bildung der von Uhl und El-Hamdan kürzlich publizierten Ga-H-Verbindung  $[(\text{SiMe}_3)_3\text{C}]\text{Ga}(\text{H})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Ga}(\text{H})(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)$  vor,<sup>[26]</sup> bei der intermediär auftretende radikalische Spezies bei drastischeren Reaktionsbedingungen als Ursache für eine H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel postuliert wurden.
- [25] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1978**, *50*, 275.
- [26] W. Uhl, A. H. El-Hamdan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 793.
- [27] P. Yang, R. Köppe, T. Duan, J. Hartig, G. Hadiprono, B. Pilawa, I. Keilhauer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3579.
- [28] S. D. Köhler, B. Pilawa, D. S. d. Jauregui, G. Fischer, R. Köppe, A. Schnepf, H. Schnöckel, E. Dommann, *EPL* **2008**, *82*, 37002.
- [29] Obwohl die schmetterlingsähnliche Struktur der monomeren  $[\text{Al}_2(\text{OrBu})_4]$ -Einheiten gemäß den Rechnungen keinem lokalen Minimum entspricht, wird dieses Strukturmotiv in **9** beobachtet, d.h., formal haben sich neue Al-Al-Bindungen (z.B. Al1-Al2) zwischen unterschiedlichen Monomeren gebildet (Abbildung 2). Für die Dimerisierungsenthalpie werden Werte von etwa  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet (z.B. BP86/def2-TZVP –  $213.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[9]</sup>
- [30] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007.
- [31] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006.
- [32] a) W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10731; b) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schöller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555; c) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028.
- [33] a) A. Rodriguez, G. Fuks, J.-B. Bourg, D. Bourissou, F. S. Tham, G. Bertrand, *Dalton Trans.* **2008**, 4482; b) D. Scheschkeiwitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schöller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880; c) D. Scheschkeiwitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schöller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 585; d) A. Rodriguez, R. A. Olsen, N. Ghaderi, D. Scheschkeiwitz, F. S. Tham, L. J. Mueller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4880; e) A. Rodriguez, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4876.
- [34] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500.
- [35] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510.
- [36] Die genannten Schwierigkeiten bei der Herstellung und Isolierung von **1** und dessen geringe Haltbarkeit sogar im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur haben es bislang nicht ermöglicht, zuverlässige Aussagen zur Triplettstruktur durch EPR- und SQUID-Messungen zu erhalten. Untersuchungen von **1** in Lösung dürften demgegenüber weniger Erfolg versprechend sein, da sich beim Löseversuch der grünen Kristalle nicht die grüne Farbe der Mutterlösung bildet. Offensichtlich entsteht **1** nur in kleinen stationären Konzentrationen in der Mutterlösung gemäß Gleichung (1) und wird anschließend durch die Kristallisation stabilisiert. Auf diese Weise werden die thermodynam-

- misch begünstigte Spinnumkehr und die letztlich erwartete Bildung von **2** verhindert.
- [37] a) TURBOMOLE V5.9–V6.0 2006–2009, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe (TH) und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, **1989–2007**, TURBOMOLE GmbH, seit **2007**; <http://www.turbomole.com>; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; c) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [38] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [39] a) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; b) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [40] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [41] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; b) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; c) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829; d) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [42] a) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511; b) P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535; c) P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103.
- [43] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; b) R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119; c) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [44] M. Kattannek, Dissertation **2006**, Universität Karlsruhe (TH).