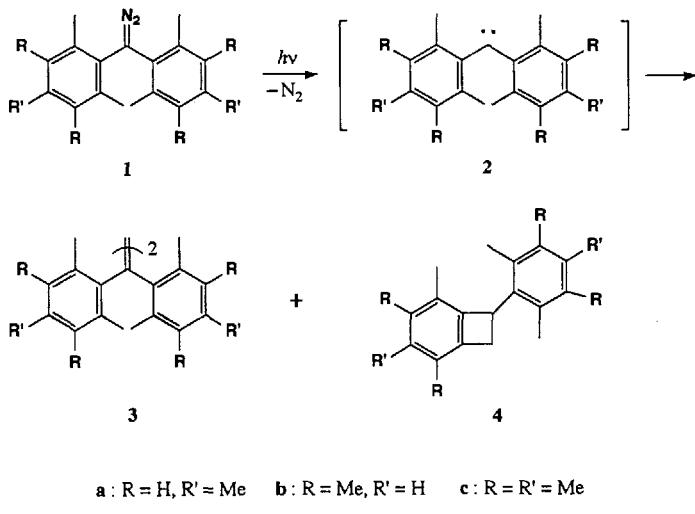


PLUS-Programm auf einem Microvax-II-Rechner, Strukturlösung durch Patterson-Fourier- und Least-Squares-Methoden. Positionen der H-Atome errechnet mit der Option HFIX. **1a:** $C_{39}H_{35}F_6NOP_2Ru$, $M_r = 810.72$, Kristallhabitus: rote Tetraeder, $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.436(5)$, $b = 19.39(1)$, $c = 10.518(5) \text{ \AA}$, $\beta = 119.62(4)^\circ$, $V = 1850.7 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.45 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.56 \text{ mm}^{-1}$; Transmissionsfaktoren: 0.92–1.00, ω -Scan, $3.0^\circ < 2\sigma_1 < 52.5^\circ$. 2198 unabhängige Reflexe mit $I > 2.50$, Verfeinerung mit 451 Variablen: $R = 0.051$, $R_w = 0.043$, GOF = 1.63, Restelektronendichte 0.43/–0.38 e \AA^{-3} , Ermittlung der absoluten Konfiguration durch R -Wert-Vergleich der beiden Möglichkeiten. Die Verfeinerung der Variablen η lieferte nach Sheldrick keine sehr zuverlässige Aussage. PF_6^- leicht fehlgeordnet. **1b:** $C_{39}H_{35}F_6NOP_2Ru$, $M_r = 810.72$, Kristallhabitus: rotbraune Tasfeln, $0.02 \times 0.1 \times 0.6 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.01(1)$, $b = 18.073(9)$, $c = 10.472(7) \text{ \AA}$, $\beta = 96.78(7)^\circ$, $V = 1881.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.55 \text{ mm}^{-1}$; Transmissionsfaktoren: 0.92–1.00, ω -Scan, $3.0^\circ < 2\sigma_1 < 42.0^\circ$. 2743 unabhängige Reflexe mit $I > 2.50$ ($h/k/l$: min: 0/0/–11, max: 11/19/11), Verfeinerung mit 451 Variablen: $R = 0.060$, $R_w = 0.049$, GOF = 1.63, Restelektronendichte 0.50/–0.62 e \AA^{-3} , Ermittlung der absoluten Konfiguration durch Messung eines Teils von Friedel-Paaren ($20.0^\circ < 2\theta < 45.0^\circ$, $h/k/l$: min: 0/–20/–12, max: 11/–1/12) und Verfeinerung bis $\eta = 1.2 \pm 0.2$, da aufgrund der geringen Größe des Kristalls die Reflexintensitäten der kristallographisch unabhängigen Einheit relativ schwach waren. Der Arenligand ist im Sinne einer Rotation um die sechszählige Ru1-Centrale Achse fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57948 angefordert werden.

- [14] M. A. Bennett, G. B. Robertson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, C41.
- [15] Die Torsionswinkel und „nichtbindende“ $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstände wurden aus den Atomparametern [13] mit dem Softwarepaket PCMODEL, Serena Software, Bloomington, IN, berechnet. Wir danken Herrn Dr. W. Leitner für die Überlassung von Rechenzeit mit diesem Programm. Centr entspricht dem Zentrum des Arenliganden.
- [16] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897.
- [17] Das Austauschexperiment wird mit **1a** bei $11 \pm 2^\circ\text{C}$ in CDCl_3 unter Zusatz eines fünffachen molaren Überschusses an Tri(*p*-tolyl)phosphoran durchgeführt. Die Abnahme der Konzentration von (R_{Ru}, S_C) -**1** verläuft nach 1. Ordnung und liefert eine Geschwindigkeitskonstante $k = (2.26 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, die gut mit dem geschwindigkeitsbestimmenden k_{kin} der Epimerisierung korreliert [9].
- [18] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, unveröffentlichte Ergebnisse.

bisher wohl beständige derartige Triplett-Carbene ist Dimesitylcarben **2a**, das zuerst von Zimmerman und Paskovich^[5] 1964 erzeugt wurde. Vergegenwärtigt man sich den Substitutionsgrad am Carbenzentrum, so weist dieses Carben ungewöhnliche Eigenschaften auf, z.B. dimerisiert es leicht, aber es reagiert nicht mit sekundären Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. **2a** war nicht stabil genug, um isoliert werden zu können, es wurden aber auch keine kinetischen Untersuchungen zur weiteren Charakterisierung durchgeführt. Das Carbenkohlenstoffatom sollte durch vier weitere Methylgruppen in den *meta*-Positionen, die die vier *ortho*-Methylgruppen abstützen können („Buttressing-Effekt“) sterisch noch stärker gehindert sein^[6]. Trotz des in letzter Zeit gewachsenen Interesses für Triplett-Carbene als potentielle organische Ferromagnete^[7], ist dieses Gebiet wenig bearbeitet. Uns reizte die Aufgabe, beständige Triplett-Carbene herzustellen, und wir haben daher die polymethylierten Diphenylcarbene **2a–c** erzeugt und ihre Reaktivität mit Flashphotolysetechniken untersucht. Dabei zeigten sie eine für Diarylcarbene ungewöhnlich lange Lebensdauer, die die Größenordnung von Sekunden erreichen kann.



Die Synthesen der neuen Diazomethanvorläufer **1b, c** erfolgte in Anlehnung an das Verfahren^[5, 8] zur Herstellung von Dimesityldiazomethan. Die polymethylierten Diphenylcarbene wurden dann entweder durch Thermolyse oder Photolyse der Diazomethane erzeugt und die Produkte auf üblichem Weg analysiert (Tabelle 1). Die mit Didurylcarbene **2b** und Decamethyldiphenylcarbene **2c** beobachteten Reaktionen entsprachen im wesentlichen denen vom Dimesitylcarben **2a**. Folglich setzten sich die Carbene nicht mit den Diazomethanvorläufern zu Ketazinen um, sondern reagierten entweder unter Dimerisierung zum Tetraarylethen **3** oder durch Angriff auf eine *ortho*-Methylgruppe zum 1,2-Dihydrocyclobutabenzol („Benzocyclobuten“) **4**. Ein wesentlicher Unterschied wird jedoch bei der Bildung von **4** beobachtet: Im Fall der Verbindung **2a** wurde **4a** nur durch Thermolyse bei 140°C erzeugt, während die Photolyse bei Raumtemperatur hauptsächlich zur Dimerisierung von **2a** führte. Im Gegensatz dazu wurde bei **2b** das Benzocyclobuten **4b** nicht nur bei der Thermolyse, sondern auch bei der Photolyse in Konkurrenz zur Dimerisierung gebildet. Verbindung **2c** schließlich lieferte selbst bei der Photolyse **4c** als Hauptprodukt auf Kosten von **3c**.

Die Bestrahlung ($\lambda > 300 \text{ nm}$) von **1a** in einem 2-Methyltetrahydrofuran(MTHF)-Glas bei 4 K führte zu einer paramagnetischen Spezies, die anhand ihres EPR-Spektrums leicht als Triplett-Didurylcarben **2a** charakterisiert werden konnte. Die

Ein extrem langlebiges Triplett-Carben; Reaktivität, optisches Absorptionsspektrum und Kinetik hochsubstituierter Diarylcarbene**

Hideo Tomioka*, Hidetsugu Okada, Tetsuya Watanabe und Katsuyuki Hirai

Im Gegensatz zur sehr langen Geschichte beständiger Radikale^[1], die mit den Arbeiten von Moses Gomberg im Jahr 1890 beginnt, ist die beständiger Carbene recht kurz: Erst vor wenigen Jahren gelang die Isolierung von „lagerfähigen“ Carbenen^[2, 3], und diese Carbene werden nicht nur durch sperrige Schutzgruppen stabilisiert, sondern zusätzlich durch zwei Heteroatomsubstituenten, die direkt mit dem Carbenkohlenstoffatom verknüpft sind. Sie bewirken, daß diese Carbene einen Singulett-Grundzustand aufweisen. Über ihre elektronische Konfiguration wird allerdings noch kontrovers diskutiert^[4]. Eine Herausforderung war also die Stabilisierung von Carbenen, die einen Triplett-Grundzustand aufweisen, durch Kohlenstoffsubstituenten. Das

[*] Prof. Dr. H. Tomioka, H. Okada, T. Watanabe, K. Hirai
Chemistry Department for Materials, Faculty of Engineering
Mie University
Tsu, Mie 514 (Japan)
Telefax: Int. + 592/31-9471

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

Tabelle 1. Bedingungen und Produktverteilung der Zersetzung der Diazooverbindungen **1** [a].

Diazoverb.	Bedingungen	Ausbeuten [%] [b]	
		3	4
1a	C ₆ H ₆ /140 °C	14	63
1b	C ₆ H ₆ /140 °C	0	96
1c	C ₆ H ₆ /140 °C	0	90
1a	hν/C ₆ H ₆ /10 °C	61	0
1b	hν/C ₆ H ₆ /10 °C	29	41
1c	hν/C ₆ H ₆ /10 °C	5	79

[a] Die Bestrahlungen wurden mit einer 20 mm Lösung von **1** in entgastem Benzol mit einer 300 W-Hg-Lampe und Pyrex-Filter, die Thermolyse in entgastem Benzol in einem verschlossenen Pyrexgefäß durchgeführt. [b] Bestimmt durch Gaschromatographie und NMR-Spektroskopie.

EPR-Signale von **2a** waren bei dieser Temperatur mehrere Stunden stabil und blieben sogar bei 110 K bestehen. Diese Beobachtungen bestätigen einen Triplett-Grundzustand für dieses Carben^[19].

Optische Spektroskopie im festen Medium führte zu analogen aber noch aufschlußreicher Ergebnissen. Abbildung 1 b zeigt das Absorptionsspektrum, das nach Bestrahlung von **1b** in einem MTHF-Glas bei 77 K erhalten wurde. Das Spektrum weist zwei charakteristische Merkmale auf: zum einen zwei scharfe, intensive UV-Banden mit Maxima bei 321 und 335 nm sowie zum anderen im sichtbaren Teil des Spektrums zwei sich überlappende, schwache und breite Banden mit Maxima bei 466 und 495 nm. Wurde die glasartige Lösung bei 77 K belassen, zeigten sich auch nach mehreren Stunden keinerlei Veränderungen im Absorptionsspektrum. Erwärmten auf Raumtemperatur und Wiederabkühlen auf 77 K führten jedoch zum Verschwinden der charakteristischen Absorptionsbanden (siehe unten). Von mehreren Arylcarbenen sind die Absorptionsspektren im festen Medium bekannt^[10]. Das typische Merkmal dieser Spektren ist eine intensive UV-Bande und ein schwacher Übergang im sichtbaren

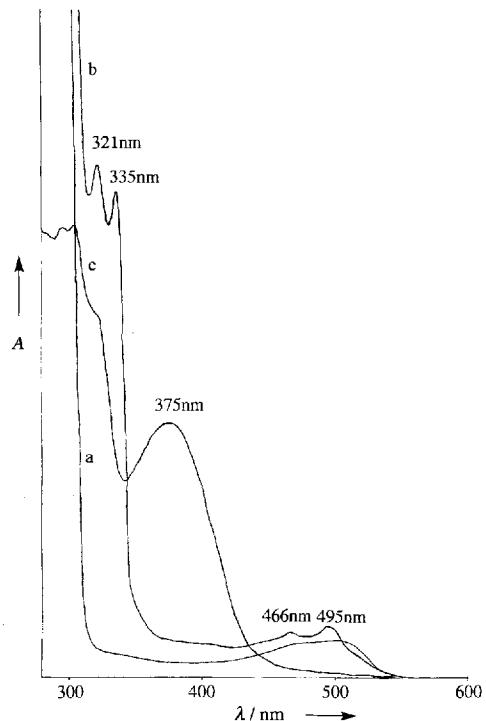


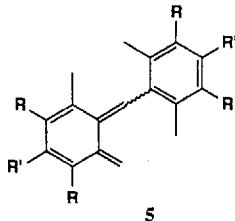
Abb. 1. a) UV/VIS-Spektrum von **1a** in 2-MTHF bei 77 K. b) Dieselbe Probe nach 6 min Bestrahlung ($\lambda > 300$ nm). c) Dieselbe Probe nach Erwärmen der Matrix auf 110 K.

Bereich. Das Spektrum der Photolyseprodukte von **1b** zeigt diese Charakteristika; außerdem ergab die Produktanalyse, daß in der Reaktionslösung sowohl das Dimer **3b** als auch das Benzocyclobuten **4b** vorliegen. Das Absorptionsspektrum kann daher dem Didurylcarben **2b** zugeordnet werden, das durch Photodissociation von **1b** erzeugt wird.

Die genaue Analyse der Absorptionsänderungen als Funktion der Temperatur beim Auftauen der Matrix zeigte, daß mit steigender Temperatur eine neue, breite Absorptionsbande bei 375 nm erscheint und in dem Maße zunimmt, wie die Carben-Absorptionsbanden abnehmen (Abb. 1 c). Die diese neue Absorption verursachende Spezies wies eine beträchtliche thermische Stabilität auf und verschwand selbst bei Raumtemperatur erst nach einigen Sekunden. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die 375 nm-Absorption auf ein Intermediat zurückzuführen ist, das aus dem primär gebildeten Triplett-Carben entsteht und in die Endprodukte übergeht.

Ein plausibler Kandidat für dieses Intermediat, der auch die Bildung von Benzocyclobuten erklärt, ist das *o*-Xylylen **5b**, das durch intramolekulare 1,4-Wasserstoffverschiebung von einer *ortho*-Methylgruppe zum Carbenzentrum von **2b** entsteht. In Übereinstimmung damit gelang die Bildung von *o*-Xylylen aus *o*-Tolylmethylen und die anschließende Cyclisierung zum Benzocyclobuten in einer Inertgasmatrix bei tiefer Temperatur sowohl durch Photolyse als auch durch Erwärmen der Matrix, und es konnte durch Matrixisolationspektroskopie nachgewiesen werden^[11]. Zudem ist von mehreren *o*-Xylylenen bekannt, daß sie eine breite Absorptionsbande im Bereich von 350 bis 460 nm aufweisen, deren genaue Lage von den Substituenten abhängt^[12].

Flashphotolyse von **1b** in entgastem Benzol (1.0×10^{-4} M) bei Raumtemperatur mit einer Xenon-Flashlampe (Pulslänge 10 μ s) erzeugte eine vorübergehend auftretende Spezies, die bei 310–350 nm absorbiert; das Absorptionsmaximum liegt bei 335 nm und fällt mit der Wellenlänge des Xenon-Pulses zusammen (Abb. 2). Die Zerfallskinetik der Intermediate zeigte, daß die Absorption bei 335 nm innerhalb einer Sekunde verschwindet und sich eine neue Spezies mit einem Absorptionsmaximum um 370 nm bildet, die zu langlebig ist, um mit unserem System untersucht werden zu können. Produktanalyse der Reaktionsmischung ergab die Verbindungen **3b** und **4b**. Nach dem Tieftemperaturspektrum und dem Ergebnis der chemischen Analyse gehen wir davon aus, daß es sich bei dem zuerst gebildeten 335 nm-Intermediat um das Carben **2b** und bei dem zweiten Intermediat um das *o*-Chinodimethan **5b** handelt. Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse der Ablängexperimente mit Sauerstoff unterstützt. Bei der Flashphotolyse einer sauerstoffgesättigten Benzollösung von **1b** trat eine breite Absorptionsbande bei 390 nm auf Kosten der durch das Carben verursachten Absorption auf, und die Reaktionsmischung enthielt als Hauptprodukt Octamethylbenzophenon. Es ist dokumentiert, daß Diarylcarbene mit Triplett-Grundzustand leicht mit Sauerstoff abgefangen werden können, wobei Diarylketonoxide entstehen^[13]. Die Beobachtung kann daher so interpretiert werden, daß das Triplett-Carben **2b** durch Sauerstoff abgefangen und primär das Carbonyloxid gebildet wird. Dies bekräftigt, daß es sich bei der transienten Spezies, die durch Sauerstoff gequenched wird, um **2b** handelt. Die Geschwindigkeit des Quenchens von **2b** durch Sauerstoff wurde zu $7.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Oben rechts in Abbildung 2 ist der zeitliche Verlauf des Zerfalls von **2b** und der Bildung von **5b**



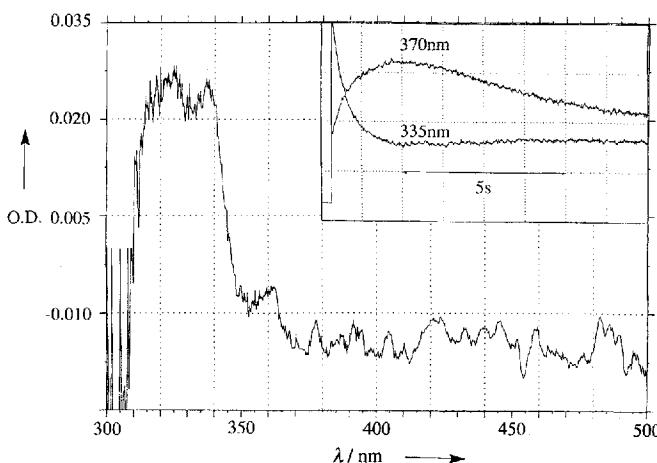


Abb. 2. Absorptionsspektren der Produkte, die sich intermediär bei der Bestrahlung von **1b** in entgastem Benzol bilden, aufgenommen 50 μ s nach dem Photolysepuls. Oben rechts ist der zeitliche Verlauf der Absorption (Oszillogrammuspuren) bei 335 und 370 nm aufgezeichnet. O. D. = optische Dichte.

dass das Carben **2b** nicht ausschließlich durch intramolekulare H-Abstraktion, sondern auch durch Dimerisierung abreagiert, dargestellt, und es zeigt sich, dass **2b** ungefähr so schnell zerfällt wie **5b** gebildet wird. Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von **2b** beträgt $2.1 \pm 0.1 \text{ s}^{-1}$, die der Bildung von **5b** $1.8 \pm 0.2 \text{ s}^{-1}$. Da die Produktanalyse ergab, kann die Differenz der Geschwindigkeitskonstanten mit der Dimerisierungs geschwindigkeitskonstante (k_d) gleichgesetzt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeitskonstante der Bildung von **5b** identisch ist mit der für die H-Abstraktion (k_i). Da die Differenz der Geschwindigkeitskonstanten, d. h. 0.3 s^{-1} , gleichgesetzt werden kann mit k_d [**2b**], ergibt sich für k_d ein Wert von $6.4 \pm 0.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wobei [**2b**] aus dem Extinktionskoeffizienten von **2b** und der Absorption nach dem Puls bestimmt wurde. Aus der Zerfallskurve wurde für **2b** eine Halbwertszeit ($t_{1/2}$) von ca. 310 ms ermittelt, während die Lebensdauer basierend auf k_i auf $555 \pm 62 \text{ ms}$ geschätzt wurde. Ähnliche Messungen für die Carbene **2a** und **2c** ergaben für k_d , k_i und $t_{1/2}$ (τ) für **2a** die Werte $7.3 \pm 1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3.1 \pm 0.4 \text{ s}^{-1}$ bzw. 210 (323 ± 42) ms, während **2c** einen unimolaren Zerfall mit $k_i = 6.9 \pm 0.5 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 145 \pm 10 \text{ ms}$) aufwies.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Einführung von vier Methylgruppen in den *meta*-Positionen der *ortho*-methylierten Diphenylcarbene eine effektivere Abschirmung des Carbenkohlenstoffatoms durch die vier *o*-Methylgruppen zur Folge hat, was vermutlich auf einen Stützeffekt der *meta*-Substituenten zurückzuführen ist. Die Lebensdauer von Didurylcarben ist daher etwa fünf Größenordnungen länger als die der Stammverbindung Diphenylcarben (2 μ s in Cyclohexan)^[14]. Die Einführung zweier weiterer Methylgruppen in den *para*-Positionen bewirkt dann allerdings eine Verringerung der Lebensdauer des Carbens, da die *ortho*-Methylgruppen in so große Nähe zum Carbenkohlenstoffatom gebracht werden, dass dieses förmlich gezwungen wird, mit ihnen zu reagieren.

Die Ergebnisse semiempirischer Rechnungen stützen diese Interpretation. Für eine Reihe von polymethylierten Phenylcarbenen wurden mit dem Programm PM3-ROHF/CI (4×4)^[15] die optimalen Geometrien berechnet. Für die Abstände zwischen Carben- und *o*-Methylkohlenstoffatom wurden für Mesityl-, Duryl- und Pentamethylphenylcarben die Werte 2.8461, 2.7942 bzw. 2.7778 pm errechnet.

Polymethylierte Diphenylcarbene haben unter den Diarylcarbenen eine vergleichsweise lange Lebensdauer, wenngleich sie

nicht ausreichend stabil sind, um isoliert werden zu können. Es zeigt sich, dass durch Stützeffekte der *ortho*-Effekt zum Schutz eines reaktiven Zentrums wirkungsvoll verstärkt werden kann. Vielleicht gelingt auf diesem Weg sogar einmal die Synthese eines lagerfähigen Triplett-Carbens.

Eingegangen am 27. Oktober 1993 [Z 6455]

- [1] Übersichten: A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Radicals*, Academic Press, London, 1968; D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 13; M. Ballester, *ibid.* **1985**, 18, 380.
- [2] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463; A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 621; G. R. Gilette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **1990**, 102, 1486 bzw. **1990**, 29, 1429; D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo, III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8782.
- [3] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361; A. J. Arduengo, III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *ibid.* **1991**, 113, 9704; A. J. Arduengo, III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, 114, 5530.
- [4] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 674; R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1991**, 69, Nr. 4, S. 19.
- [5] H. E. Zimmerman, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2149.
- [6] a) Vgl. beispielsweise L. N. Ferguson, *The Modern Structural Theory of Organic Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood-Cliffs, NJ, USA, 1963, Kapitel 3 und 5; b) Zum Stützeffekt („Buttressing-Effekt“) in der Carben-Chemie siehe: H. Tomioka, K. Kimoto, H. Murata, Y. Izawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 471; zit. Lit.
- [7] Übersichtsartikel: H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 187; *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179.
- [8] Die Diazomethane **2b**, **c** wurden durch Umsetzung von Diarylketimin mit N_2O_4 und anschließende Reduktion des korrespondierenden N-Nitrosoketimins mit LiAlH_4 hergestellt. Die Reinigung erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie. **2b**: Orange Kristalle, Schmp. 168.0–169.0 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.98$ (s, 12 H), 2.10 (s, 12 H), 6.78 (bs, 2 H); IR (KBr): $\nu = 2038 \text{ cm}^{-1}$; **2c**: Orange Kristalle, Schmp. 141.2–144.0 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.10$ (s, 12 H), 2.22 (s, 12 H), 2.26 (s, 6 H); IR (KBr): $\nu = 2040 \text{ cm}^{-1}$.
- [9] H. Tomioka, T. Takui, K. Itoh, unveröffentlicht.
- [10] Vgl. beispielsweise A. Trozzolo, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 329.
- [11] R. J. McMahon, O. L. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 683; O. L. Chapman, J. W. Johnson, R. J. McMahon, P. R. West, *ibid.* **1988**, 110, 501.
- [12] a) K. K. de Fonseka, J. J. McCullough, A. J. Yarwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3277; b) G. Quinkert, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 851; c) V. Wintgens, J. C. Netto-Ferreira, H. L. Casal, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2363, zit. Lit.; d) J. C. Netto-Ferreira, V. Wintgens, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6851; e) H. G. Korth, K. U. Ingold, R. Sustrman, H. de Groot, H. Sies, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 891.
- [13] Übersichtsartikel: W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 344.
- [14] L. M. Hadel, V. M. Maloney, M. S. Platz, W. G. McGimpsey, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2488.
- [15] J. J. P. Stewart, *J. Compt. Chem.* **1989**, 10, 209, 221; das Programm MOPAC, Version 6.01 (JCPE #PO44), wurde verwendet.

Donor-stabilisiertes Aluminium(II)-bromid **

Mario Mocker, Christian Robl und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Bor- und Galliumdihalogenide sind seit langer Zeit bekannt; Belege für AlX_2 -Verbindungen (X = Halogen) in kondensierter

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/608-4854

Dipl.-Chem. M. Mocker, Prof. Dr. C. Robl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.