

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

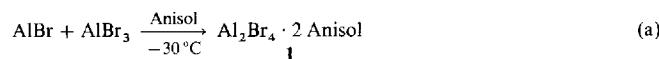
Dipl.-Chem. M. Mocker, Prof. Dr. C. Robl

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena

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

Phase gab es bisher aber noch nicht^[11]. AlX_2 -Strukturen sind von besonderem Interesse: Während Bordihalogenide wie BCl_2 als Dimere mit Bor-Bor-Bindung (B_2Cl_4) vorliegen, muß festes GaCl_2 beispielsweise als $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ formuliert werden. Die letztere Verbindung kann allerdings durch Basenzusatz in molekulare Spezies mit Ga-Ga-Bindung überführt werden (z.B. $\text{Cl}_2\text{GaGaCl}_2 \cdot 2$ Dioxan)^[4, 5]. Hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung von Element-Element-Bindungen ähneln sich also Bor und Gallium, daher sind auch im Falle von Aluminium entsprechende basenstabilisierte Spezies $\text{Al}_2\text{X}_4 \cdot 2$ Donor mit Al-Al-Verknüpfung zu erwarten. Bestärkt wurde diese Erwartung durch den Nachweis einer Al-Al-Bindung in Al_2R_4 ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) durch Uhl et al.^[17]. Wir berichten nun über Darstellung und Struktur des ersten basenstabilisierten Al^{II} -Halogenids.

Zur Darstellung der Titelverbindung haben wir das Hochtemperaturmolekül AlBr ^[8] gemeinsam mit Anisol auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fläche abgeschieden^[10]. Durch Aufwärmen über den Schmelzpunkt von Anisol hinaus erhält man eine rote Lösung von AlBr , die sich beim weiteren Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb einiger Tage zersetzt. Bei -30°C ist dieser Vorgang jedoch so langsam, daß sich aus AlBr und herstellungsbedingt vorhandenem AlBr_3 (max. 10%) kontinuierlich AlBr_2 bilden kann, welches beim langsamen Zukondensieren von Pentan in Form gelber Nadeln der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Anisol **1** kristallisiert [Gl. (a)]. Das Hauptprodukt AlBr scheidet sich dabei als rotes Öl an der Gefäßwand ab^[13].



In festem Zustand ist **1** bei Raumtemperatur haltbar und kann in einer Glove-Box für weitere Untersuchungen (z.B. Röntgenbeugung, Raman-Spektroskopie) präpariert werden. Beim Erwärmen von festem **1** über 100°C tritt aber deutliche Zersetzung ein. In Toluol oder C_6D_6 disproportioniert **1** bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum einer frisch bereiteten Probe von **1** zeigt ein breites Signal bei $\delta \approx 130$ sowie ein weiteres Signal bei $\delta = 95$, das dem Addukt $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Anisol}$ zugeordnet wird und das auf beginnende Disproportionierung hinweist^[14]. Im Raman-Spektrum findet man die AlBr_2 -Atmungsschwingung bei 188 cm^{-1} und die Al-Al-Schwingung bei 510 cm^{-1} ^[15]. Im Massenspektrometer ist **1** nicht unzersetzt verdampfbar, als schwerstes Bruchstück erscheint $[\text{M}^+ - \text{OCH}_2]^{[18]}$.

Die aus der Röntgenbeugung resultierende Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 wiedergegeben^[19]. Der Al-Br-Abstand ist mit 230 pm erwartungsgemäß länger als der Al-Br-Abstand von AlBr_3 ^[20]. Das $\text{Br}_2\text{AlAlBr}_2$ -Gerüst hat näherungsweise C_{2h} -Symmetrie, wobei die AlBr_2 -Ebenen um jeweils 35° gegenüber der Verbindungsleitung durch die beiden Aluminiumkerne abgewinkelt sind. Durch die Koordination von Anisol ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Umgebung für jedes Al-Atom. Die Al-O-Bindung ist mit 193 pm kurz gegenüber der Al-O-Bindung von $\text{AlMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ (201 pm^[23]). Über ein besser zum Vergleich geeignetes Addukt $\text{AlBr}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$ liegen keine entsprechenden Strukturdaten vor^[24]. Eine Gegenüberstellung der Dissoziationsenthalpien ($\text{AlBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$: $36.5/39.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\text{AlMe}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$: $20.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[26]) läßt jedoch auf eine Al-O-Bindungsverstärkung im Addukt $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Ether}$ schließen.

Das auffälligste Strukturmerkmal von **1** ist die mit 252.7 pm kurze Al-Al-Bindung. Diese Bindung ist ähnlich kurz wie die durch π -Bindungsanteile verstärkte Al-Al-Bindung im Radikal-anion $[\text{R}_2\text{AlAlR}_2]^-$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) mit 253 pm^[27]. Die ein-

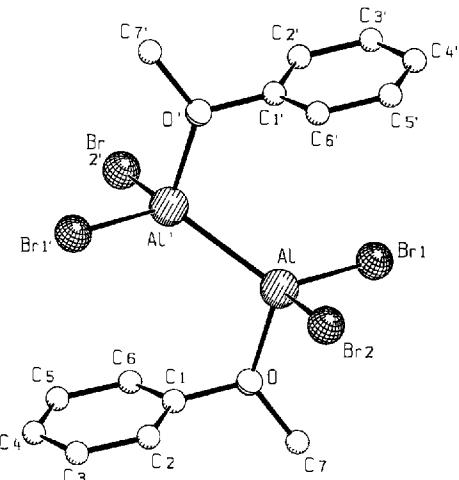


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen in Klammern): Al-Al' 252.7(6), Al-Br1 229.9(4), Al-Br2 231.2(4), Al-O 193.0(8); Br1-Al-Br2 108.4(1), Br1-Al-O 100.6(3), Br2-Al-O 100.8(3), Br1-Al-Al' 119.2(2), Br2-Al-Al' 117.8(2), O-Al-Al' 106.9(3).

fache Besetzung eines bindenden π -Orbitals führt also im Falle von R_2AlAlR_2 ($d_{\text{AlAl}} = 266 \text{ pm}$ ^[17]) zur gleichen Bindungsverstärkung wie der Austausch der Substituenten R gegen Bromatome und gleichzeitige Donorstabilisierung durch Anisol. Offensichtlich werden in beiden Fällen abstoßende Al-Al-Wechselwirkungen, die von positiven Partialladungen herrühren, in gleicher Weise geschwächt. Dagegen ist die Al-Al-Bindung im Radikal-anion $[\text{Trip}_2\text{AlAlTrip}_2]^-$ ($\text{Trip} = 2,4,6,-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit 247 pm signifikant kürzer als die von **1**, wobei die Al-Al-Bindungslänge im neutralen $\text{Trip}_2\text{AlAlTrip}_2$ mit 264.7 pm nur wenig von der in R_2AlAlR_2 ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) abweicht^[28]. Ähnlich sind die Verhältnisse auch bei anologen Galliumverbindungen. So ist der Ga-Ga-Abstand im Radikal-anion $[\text{Trip}_2\text{GaGaTrip}_2]^-$ mit 234.3 pm^[29] deutlich kürzer als in $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxan (239 pm^[30]).

Die Darstellung und Charakterisierung von **1** zeigt, daß mit dieser Synthesestrategie sowohl weitere R_2AlAlR_2 -Spezies als auch weitere Aluminium(II)-Halogenide und -Chalkogenide zugänglich sein sollten.

Eingegangen am 10. November 1993 [Z 6489]

[1] Molekulares AlCl_2 ist in kleinen Konzentrationen neben AlCl und AlCl_3 in Hochtemperaturgleichgewichten nachgewiesen worden [2]; in Edelgas-Matrizes bildet es sich aus Aluminiumatomen und Cl_2 [3]. Fraglich ist, ob, wie beschrieben [3], bei Temperaturen von 120°C bis 570°C AlCl_2 und AlBr_2 hergestellt werden können. Nach unseren Beobachtungen findet unter diesen Bedingungen eine schnelle Disproportionierung in Aluminium und AlX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) statt.

[2] a) B. J. Chai, H. C. Ko, M. A. Greenbaum, M. Farber, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3331; b) M. Farber, S. P. Harris, *High Temp. Sci.* **1971**, *3*, 231.

[3] G. A. Olah, O. Farooq, S. M. F. Farnia, M. R. Bruce, F. L. Clouet, P. R. Morton, G. K. Surya Prakash, R. C. Stevens, R. Bau, K. Lammertsma, S. Suzer, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3231.

[4] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220.

[5] Auch die Zugabe von Halogenid-Ionen führt zu Spezies mit Ga-Ga-Bindungen, beispielsweise $\text{Ga}_2\text{Cl}_2^{2-}$ [6].

[6] W. Höhle, G. Miller, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 147.

[7] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.

[8] AlBr wurde analog zu AlCl [9] aus Al und HBr hergestellt.

[9] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.

[10] Die Abscheidung von gasförmigem AlBr_2 ist kein geeigneter Weg zur Darstellung von festem AlBr_2 in präparativem Maßstab, da die Konzentration dieser Spezies im Vergleich zu der Konzentration von AlBr unter unseren Versuchsbedingungen sehr klein ist (bei früheren Versuchen zur Darstellung von AlBr in Matrix wurden keine Hinweise auf AlBr_2 gefunden [11]). Überschlägt man die Gleichgewichtsverteilung für AlCl_2 (nur hierfür sind thermodynamische Daten bekannt [12]), so zeigt sich, daß in Gegenwart von AlCl und flüssigem Alumi-

- nium bei ca. 1200 K die Konzentration von AlCl_2 nur etwa 0.1 % der Konzentration von AlCl beträgt.
- [11] H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1291.
- [12] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables*, 3. Aufl., ACS, AIP, NBS, Midland, MI, **1985**.
- [13] Auch für AlBr erwarten wir eine durch Bildung von Al-Al-Bindungen oder Koordination von Anisol stabilisierte Struktur. Momentan versuchen wir, diese Verbindung weiter zu reinigen und vollständig zu charakterisieren.
- [14] NMR-Spektren (Jeol-GSX-270, C_6D_6 , 25 °C (bezogen auf TMS)): $\delta(\text{Al}^{27}) = 130$ ($\omega_{1/2} = 3000$ Hz), 95 (bezogen auf $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ extern); $\delta(\text{H}) = 3.52$ (3H), 6.81, 6.92 (5H) (bezogen auf TMS).
- [15] Diese Zuordnung beruht auf einem Vergleich der beobachteten intensitätsstärkeren Banden [16] im niedrfrequenten Bereich zwischen 510 und 85 cm^{-1} mit den Raman-Frequenzen von Si_2Br_6 : $\nu(\text{SiSi})$ 562, $\nu_s(\text{SiBr}_3)$ 229, $\delta_s(\text{SiBr}_3)$ 80, $\nu_{as}(\text{SiBr}_3)$ 479, $\delta_{as}(\text{SiBr}_3)$ 134, $\varrho(\text{SiBr}_3)$ 89 cm^{-1} [17]. Nach einem zusätzlichen Vergleich mit einem Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von Anisol (108, 266 und 444 cm^{-1}) scheint für einige der übrigen Banden folgende Zuordnung plausibel: 85 cm^{-1} : $\varrho(\text{AlBr}_2)$ oder $\delta_s(\text{AlBr}_2)$; 137 cm^{-1} : $\delta_{as}(\text{AlBr}_2)$; 492 cm^{-1} : $\nu_{as}(\text{AlBr}_2)$.
- [16] Raman-Spektrum: Bruker-FT-Ramanscope IFS66/FRA 106, Nd:YAG-Laser, 1064 nm. $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (rel. Int.) = 3066(6.5), 3042(1.5), 2955(3), 2832(0.5), 1599(1.5), 1585(1.5), 1449(0.5), 1428(0.5), 1205(0.5), 1168(1), 1156(1), 1138(2), 1069(0.5), 1021(1), 1005(5), 945(1.5), 792(1), 760(2), 691(0.5), 612(1), 510(2), 492(0.5), 392(0.5), 300(1), 236(0.5), 220(2), 188(10), 137(6), 109(5), 85(7).
- [17] F. Höfler, W. Sawodny, E. Hengege, *Spectrochim. Acta Part A* **1970**, *26*, 819.
- [18] Massenspektrum: Finnigan MAT MS 71 (EI, 70 eV), m/z (%) 560 (29) [$M^+ - \text{OCH}_2$], 292 (22) [$M^+ - \text{OCH}_2 - \text{AlBr}_3$], 280 (17) [$\text{AlBr}_2\text{OC}_6\text{H}_5^+$], 94 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$].
- [19] Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Al}_2\text{Br}_4$. Molekulargewicht 589.9 g mol^{-1} , monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 790.9(3)$, $b = 1550.2(7)$, $c = 873.0(4)$ pm, $\beta = 95.98(4)$ °, $V = 1064.6(8) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\varrho_{ber.} = 1.840$ g cm^{-3} , $F(000) = 564$, $\mu = 2.34$ cm^{-1} (MoK_α), 295 K, ($\omega/2\theta$)-Scan, $\theta_{max} = 25$ °, Meßgeschwindigkeit 3.45 - 14.65° min $^{-1}$, Scanbreite 1.5°, Siemens R3m/V-Diffraktometer, Graphitmonochromator, 2106 Reflexe gemessen, davon 1876 symmetrieeunabhängig, $R_{int} = 0.0859$; 1320 Reflexe mit $|F| > 3\sigma |F|$ als beobachtet eingestuft. Berechnungen mit SHELXTL PLUS, 102 Parameter, H-Atome geometrisch positioniert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, empirische Absorptionskorrektur; $R = 0.0763$, $R_w = 0.0542$, $R_g = 0.0468$, $w = \sigma |F|^{-2}$. Extrema der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese $+0.83/-0.87$ e $\times 10^{-6}$ pm 3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58057 angefordert werden.
- [20] Die Struktur von AlBr_3 in der Gasphase wurde bisher noch nicht untersucht. Der Al-Br-Abstand sollte jedoch dem der terminalen Al-Br-Bindung von Al_2Br_6 – 222 pm [21] – entsprechen, da der terminale Al-Cl-Abstand von Al_2Cl_6 dem von AlCl_3 entspricht [22].
- [21] P. A. Akishin, N. G. Rambidi, E. Z. Zasovin, *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **1959**, *4*, 167.
- [22] I. Hargittai, M. Hargittai, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 2563.
- [23] A. Haaland, S. Samdal, O. Stokkeland, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 165.
- [24] In der einzigen uns bekannten röntgenographischen Untersuchung von $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [25] wird kein Al-O-Abstand angegeben.
- [25] K. N. Semenchenko, E. B. Lobkovskii, V. N. Fokin, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* **1973**, *18*(10), 1443.
- [26] A. Haaland in *Coordination Chemistry of Aluminium* (Hrsg.: G. H. Robinson), VCH, New York, **1993**, S. 9.
- [27] C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 388.
- [28] R. J. Wehrschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983.
- [29] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717.
- [30] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 250.

ABONNIEREN STATT FOTOKOPIEREN

Zeitschriften-Beiträge sind mit Sachverstand und Sorgfalt aus dem großen Berg von Informationen ausgewählt, geschrieben, zusammengestellt...

... ergeben zielgerechte Informationen: Erfahrungen, die man kaufen kann.

Denn uns liegt daran, daß Sie als Leser mit erweitertem Wissen und vermehrten Einsichten gut gerüstet sind.

Dies ist in Gefahr, wenn Zeitschriftenaufsätze kopiert werden!

Deutsche Fachpresse, Frankfurt am Main, Bonn

Fotokopien werden nicht abonniert...

... und das bedeutet langfristig, daß Fachzeitschriften und wissenschaftlichen Zeitschriften die wirtschaftliche Basis entzogen wird.

... und außerdem: Sie als Leser sollen immer ein komplettes Heft in die Hand bekommen, damit Ihr Wissen nicht einseitig wird...

... und damit IHRE ZEITSCHRIFT auch künftig für Sie da ist.