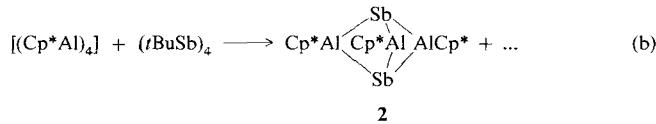


nen orangebraunen Lösung langsam im Vakuum entfernt. Es entsteht  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_3\text{Sb}]_2$  [Gl. (b)] als orangebraune hexagonale Kristallstäbchen. Die Reaktion verläuft nicht stöchiometrisch zu **2** und  $t\text{Bu}_3\text{Sb}$ ; es entsteht neben **2** elementares Antimon und weitere Zersetzungsprodukte<sup>[15]</sup>.



$(t\text{BuSb})_4$  zersetzt sich dabei unter Eliminierung von  $t\text{Bu}$ -Gruppen, wie es bereits bei der Darstellung dieser Verbindung sowie beim Erwärmen von  $(t\text{BuSb})_5$  beobachtet wurde<sup>[16]</sup>.

Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** erkennt man lediglich Signale des  $\text{Cp}^*$ -Liganden. Das Massenspektrum zeigt als schwerstes Ion den Molekülpeak mit korrekter Isotopenverteilung und mit 20 % relativer Intensität. Daneben treten Fragmentierungen auf. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **2**.

Das Röntgenbeugungsexperiment von **2** liefert ein Modell, dessen Schweratomlagen mit der in Gleichung (b) dargestellten Atomanordnung konsistent ist<sup>[17]</sup>.

Die Reaktion von  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  mit elementarem Phosphor führt zu  $[\text{P}_4(\text{Cp}^*\text{Al})_6]$ <sup>[4]</sup>. Bei der Bildung von **2** fungiert  $(t\text{BuSb})_4$  als Antimonquelle. Mit elementarem Antimon reagiert  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  nicht.

## Experimentelles

1: Eine Lösung aus  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  (0.16 g, 0.25 mmol) und  $\text{Ph}_2\text{SiF}_2$  (0.66 g, 3 mmol) wird 3 d in Toluol (60 mL) unter Rückfluß erhitzt und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei erhält man **1** (0.21 g, 0.22 mmol, 88 %) als farblose, dreieckige Kristalle.

1: Schmp. 292 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 1.83$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , 60 H), 7.02–7.95 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 11.4$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 115.5 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 131.4 (s, ortho-Aren-C), 132.1 (s, para-Aren-C), 134.7 (s, meta-Aren-C), 136.3 (s, Si-C); IR (CsI):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1261$  st, 1152 st, 1094 stt, 1028 st, 998 st, 799 stt, 729 stt, 700 stt, 636 st, 599 st, 465 stt, 370 stt, 310 stt, 273 stt; Massenspektrum (EI,  $m/z$  (%)): 953 (10) [ $M^+ - \text{Cp}^*$ ], 525 (100) [ $M^+ / 2 - \text{F}$ ], 181 (15) [ $\text{Cp}^*\text{AlF}$ ], 162 (80) [ $\text{Cp}^*\text{Al}$ ]. Korrekte Elementaranalyse.

2:  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  (0.16 g, 0.25 mmol) wird in Toluol (40 mL) vorgelegt und eine Lösung von  $(t\text{BuSb})_4$  (0.18 g, 0.25 mmol) in Toluol (20 mL) zugetropft. Anschließend wird 6 h auf 60 °C erwärmt, wobei sich die Lösung orangebraun verfärbt. Danach wird das Lösungsmittel langsam im Vakuum entfernt. Man erhält **2** (0.16 g, 0.22 mmol, 65 % bezogen auf eingesetztes  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ ) als orangebraune Kristalle.

2: Zersetzung bei 199 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 2.07$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 11.9$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 116.1 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); IR (CsI):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1261$  st, 1146 st, 1098 stt, 1022 stt, 800 stt, 751 s, 726 s, 697 s, 588 s, 447 stt, 405 stt; Massenspektrum (EI,  $m/z$  (%)): 730 (20) [ $M^+$ ], 568 (20) [ $M^+ - \text{Cp}^*\text{Al}$ ], 406 (25) [ $M^+ - 2\text{Cp}^*\text{Al}$ ], 162 (100) [ $\text{Cp}^*\text{Al}$ ]. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 2. Dezember 1994 [Z 7519]

**Stichworte:** Aluminiumverbindungen · Antimonverbindungen · Hauptgruppenelemente · Siliciumverbindungen

[6] R. T. Sanderson, *Polar Covalence*, Academic Press, New York, 1983, S. 155; L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, S. 85.

[7] H.-J. Koch, Dissertation, Göttingen, 1992.

[8] Kristalldaten zu **1**:  $C_{64}\text{H}_{80}\text{Al}_4\text{F}_4\text{Si}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $M_r = 1273.65$ , Raumgruppe  $\overline{P}4_2/c$ ,  $a = b = 1586.7(2)$ ,  $c = 1418.8(2)$  pm,  $V = 3.5720(8)$  nm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.184$  Mg m $^{-3}$ ,  $F(000) = 1360$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.151$  mm $^{-1}$ . Intensitätsbestimmungen wurden bei 193 K an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [18] nach der  $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich  $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer durchgeführt. Der oktaedrische Kristall war farblos und hatte die Abmessungen  $0.8 \times 0.6 \times 0.6$  mm. Von 10773 gemessenen Reflexen waren 3122 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.03$ ). Anhand von 208  $\Psi$ -abgetasteten Reflexen wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [19] und nach dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren nach  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93) [20]. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell, in dem die Methylgruppen um ihre lokale Achse rotieren können, verfeinert. Die Fehlordnung der Phenylgruppe wurde in zwei über die Position von C11 leicht verdrehte Stellungen mit einem Besetzungsverhältnis von 0.64/0.36 verfeinert. Das fehlgeordnete Toluolmolekül auf der zweizähligen Achse wurde auf zwei Positionen mit dem Besetzungsverhältnis 0.29/0.21 verfeinert. Für die abschließende Verfeinerung der 346 Parameter wurden 545 Restraints benutzt. Der Flack-Parameter verfeinerte auf 0.1(2) [21]. In der letzten Differenz-Fourier-Synthese ergibt sich ein Minimum von  $-237$  enm $^{-3}$  und ein Maximum von  $209$  enm $^{-3}$ .  $R_1 = 0.0343$  (für Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ) und  $wR2 = 0.0954$  (alle Daten). Die Werte von  $R1$  und  $wR2$  sind definiert als  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$  und  $wR2 = \{[\sum w(F_c^2 - F_o^2)^2] / [\sum w(F_o^2)]\}^{1/2}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.

[9] J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4341; *ibid.* **1988**, *27*, 4335; J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* **1989**, *8*, 506; M. L. Sierra, V. S. J. de Mel, J. P. Oliver, *ibid.* **1989**, *8*, 2312; L. Rösch, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 480.

[10] W. Clegg, U. Klingebiel, J. Neeman, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 47.

[11] G. Allegra, G. Perego, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 185.

[12] J. L. Atwood, W. R. Newberry III, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 15.

[13] G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 77.

[14] H. J. Breunig, W. Kanig, *Chem.-Ztg.* **1978**, *102*, 263; K. Issleib, B. Hamann, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 298.

[15] Bei Raumtemperatur reagiert  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  mit  $(t\text{BuSb})_4$  nicht. Die gewählten Reaktionsbedingungen sind bereits das Optimum zwischen nicht stattfindender Reaktion und starker Zersetzung.

[16] H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 175.

[17] Aufgrund von Problemen, die vermutlich aus einem Übergitter erwachsen, konnte kein abschließendes Strukturmodell erhalten werden.

[18] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.

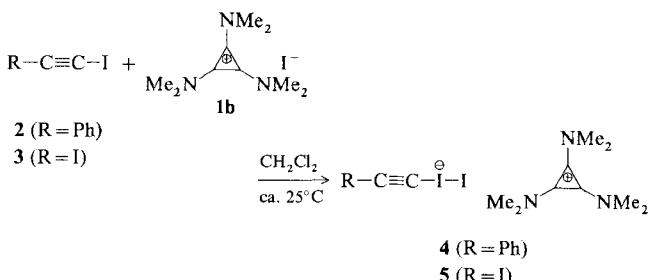
[19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

[20] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.

[21] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.

## Berichtigung

In der Zuschrift "Stabile 1:1-Addukte aus Iodacetylenen und Iodid-Ionen: Ionenpaarspannung als zusätzliche Triebkraft?" von R. Weiß et al. (*Angew. Chem.* **1995**, *107*, 483) enthält die Reaktionsgleichung der Synthese von **4** und **5** Fehler. Die richtige Gleichung ist:



- [1] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [2] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362; W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *ibid.* **1992**, *104*, 1378 bzw. **1992**, *31*, 1364.
- [3] S. Schulz, H. W. Roesky, H.-J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.
- [4] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 199.
- [5] S. Schulz, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, *105*, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *32*, 969.