

Tabelle 1. ESR-Daten von 19-Valenzelektronen-Radikalen.

	g_1	g_2/g_3	(g_{\perp})	$\Delta g = g_1 - g_3$	T [K]	Lit.
$O_3^{\cdot -}$	2.0174	2.0025/2.0013	(2.0019)	0.0161	77	[20]
$SeO_2^{\cdot -}$	2.0317	2.0066/1.9975	(2.0021)	0.0342	77	[17]
$TeS_2^{\cdot -}$	2.0804	2.0085/2.0085 ^[a]	(2.0085)	0.0719	3.5	diese Arbeit

[a] g_2 und g_3 können sich maximal um 0.01 unterscheiden.

Aufspaltung wurde auch bei $O_3^{\cdot -}$ nachgewiesen (Tabelle 1). Erwartungsgemäß nehmen die Abweichung von g_1 vom Wert 2.0023 für das freie Elektron sowie die g -Anisotropie $\Delta g = g_1 - g_3$ zu, wenn leichtere Atome durch schwerere Homologe mit stark steigender Spin-Bahn-Kopplungskonstante^[14, 17] ersetzt werden (Tabelle 1). Da sich ein erheblicher Teil der Spindichte z. B. von $SeO_2^{\cdot -}$ am Zentralatom befindet, bewirkt die Einführung von Tellur eine deutliche Vergrößerung der Werte g_1 und Δg . Die ESR-Ergebnisse (Abb. 3) einschließlich der hohen Linienbreite und der raschen Relaxation bestätigen somit widerspruchsfrei die strukturelle Identifikation von $TeS_2^{\cdot -}$ und fügen einer der bekanntesten Klassen anorganischer Radikale ein neues hinzu.

Experimentelles

Phasenreines **1** wurde durch Umsetzen von CuBr, Cu, Te und S im Verhältnis 1:1.2:1:2 in evakuierten Quarzglasampullen erhalten. Die Mischung der Edukte wurde bei 600 °C aufgeschmolzen, durch Mörsern homogenisiert und anschließend bei 390 °C getempert. Neben mikrokristallinen Anteilen hatten sich nach 14 Tagen schwarz glänzende, quadratische und rechteckige plättchenförmige Kristalle gebildet. Die Proben wurden durch Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert und auf ihre Reinheit überprüft. Mikrokristalline Proben der Zusammensetzung **1** wurden bei 3.5 K mit einem X-Band-ESR-Spektrometer (Bruker-ESP300) untersucht. Durch halbquantitative Röntgenmikroanalyse (EDX) wurde die Zusammensetzung ausgewählter Einkristalle bestimmt zu: Cu:Br:Te:S = 0.350:0.169:0.158:0.324 (ber.: 0.355:0.161:0.161:0.322).

Eingegangen am 5. Februar 1998 [Z11438]

Stichwörter: Chalkogene • EPR-Spektroskopie • Festkörperchemie • Kupfer • Radikationen

- [1] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1647.
- [2] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 103, zit. Lit.
- [3] J. Fenner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 3084.
- [4] W. Milius, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 1493.
- [5] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 969.
- [6] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 853.
- [7] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 203.
- [8] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 982.
- [9] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2032.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: tetragonal, Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88), $a = 7.297(3)$, $c = 41.882(8)$ Å, $V = 2230.1$ (8) Å³, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.904$ g cm⁻³. Datensammlung: 2139 Reflexe, 998 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.098$), Raumtemperatur, ω -Scans, MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.01$ mm³, numerische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 (volle Matrix, JANA98^[11]), 64 verfeinerte Parameter, $R(I > 3\sigma_I) = 0.0853$, $wR(I > 3\sigma_I) = 0.1134$, $R(\text{alle Reflexe}) = 0.1319$, $wR(\text{alle Reflexe}) = 0.1166$, GOF = 2.12, $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -4.97/3.42$ e Å⁻³. Verzwillingung nach $4/mmm$ berücksichtigt, Anteil des zweiten Individuums 8%. Aus den Röntgendaten waren keine

Überstrukturordnung der $TeS_2^{\cdot -}$ - und $TeS_2^{\cdot -}$ -Einheiten (beide Telluratome auf 8e) und auch keine Ordnung der Cu₄-Atome zu erkennen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408253 angefordert werden.

- [11] V. Petricek, JANA98, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prag, Tschechische Republik, **1997**.
- [12] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1890.
- [13] C. R. Raymond, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5634.
- [14] P. W. Atkins, M. C. R. Symons, *The Structure of Inorganic Radicals*, Elsevier, Amsterdam, **1967**.
- [15] P. W. Atkins, J. A. Brivati, N. Keen, M. C. R. Symons, P. A. Trevalion, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4785.
- [16] W. G. Hodgson, A. Neaves, C. A. Parker, *Nature* **1956**, 178, 489.
- [17] P. W. Atkins, M. C. R. Symons, H. W. Wardale, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5215.
- [18] P. W. Atkins, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4794.
- [19] R. Ettinger, C. B. Colburn, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1311.
- [20] P. W. Atkins, A. Horsfield, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5220.
- [21] J. H. Lunsford, D. P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 2079.
- [22] F. Seel, G. Schäfer, H. J. Güttler, G. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1974**, 8, 65.
- [23] Für annähernd tetraedrisch koordiniertes Cu²⁺ wären weitaus größere g -Faktorkomponenten sowie ⁶³Cu, ⁶⁵Cu-Hyperfeinaufspaltung zu erwarten: S. Knapp, T. P. Keenan, X. Zhang, R. Fikar, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3452.
- [24] V. Lorenzen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, im Druck.

Das Verhalten von [RAIX₂·THF]-Verbindungen unter reduktiven Bedingungen: Tetrakis[tris(trimethylsilyl)methylaluminium(t)] – eine neutrale Aluminium(t)-Verbindung mit σ -gebundenen Alkylresten und tetraedrischer Struktur**

Christoph Schnitter, Herbert W. Roesky,*
Cord Röpken, Regine Herbst-Irmer,
Hans-Georg Schmidt und Mathias Noltemeyer

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Das große Interesse an niedervalenten Verbindungen der höheren Homologen der 13. Gruppe spiegeln mehrere neuere Übersichtsartikel über diese Verbindungsklasse wider.^[1] Die erste bei Raumtemperatur stabile Verbindung des einwertigen Aluminiums ([AlCp*]₄, Cp* = η^5 -C₅Me₅) mit π -gebundenen C₅Me₅-Gruppen wurde 1991 von Schnöckel et al. durch Umsetzung von (AlCl)_x mit [MgCp*₂] synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[2] Etwas später stellten wir eine

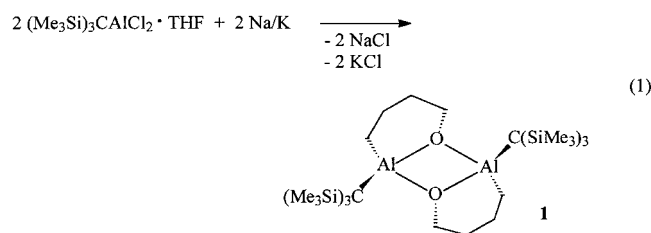
[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. C. Schnitter, Dipl.-Chem. C. Röpken, Dr. R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

einfachere Synthese dieser Verbindung durch reduktive Enthalogenierung von $[\{\text{Cp}^*\text{AlCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ mit Kalium vor.^[3] Trotz vieler Bemühungen wurden bis heute nur zwei weitere neutrale Organoaluminium(i)-Verbindungen vom Typ $[\{\text{AlR}\}_n]$ ($[\{\text{AlCH}_2\text{CMe}_3\}_4]$ ^[4a] und $[\{\text{AlSi}t\text{Bu}_3\}_4]$ ^[4b,c]) beschrieben, da Verbindungen dieser Art zur Disproportionierung zu elementarem Aluminium und AlR_3 neigen. Dies läßt sich weitgehend durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten verhindern. Eine Charakterisierung dieser beiden Verbindungen mit Beugungsmethoden gelang bisher nicht.^[4c,e]

Der Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest (Trisyl-Rest) gilt als besonders sperriger Rest mit stabilisierenden elektronischen Eigenschaften.^[5] So gelang die Herstellung der tetrameren Verbindungen $[\{\text{MC}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ des Galliums,^[6] Indiums^[7] und Thalliums.^[8] Kürzlich berichteten wir über die Synthese der Trisylaluminiumdihalogenide $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIF}_2\text{F}_3]$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIX}_2 \cdot \text{THF}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[9] die geeignete Vorstufen zur Herstellung niedervalenter Trisylaluminiumverbindungen sein sollten.

Wir begannen unsere Reduktionsversuche mit dem THF-freien Difluorid $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIF}_2\text{F}_3]$, das sich jedoch selbst mit einer Na/K-Legierung in Toluol unter Rückfluß nicht enthalogenieren ließ. Dagegen führte die Reaktion des THF-haltigen Dichlorids $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAICl}_2 \cdot \text{THF}]$ und des entsprechenden Reduktionsmittels in Toluol nicht zum gewünschten $[\{\text{AlC}(\text{SiMe}_3)_3\}_n]$, sondern in hoher Ausbeute zu der tricyclischen chiralen Verbindung **1** [Gl. (1)]. Bei der reduktiven



Enthalogenierung wurde also der Ring des koordinierten THF-Moleküls geöffnet, woraufhin die Dimerisierung eintrat. Verbindung **1** ist ein farbloser Feststoff (Schmp. 246 °C), der vollständig ¹H-NMR-, ²⁹Si-NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch, elementaranalytisch und röntgenstrukturanalytisch (Abb. 1)^[10] charakterisiert wurde. Sie besteht aus einem zentralen viergliedrigen Al_2O_2 -Ring, bei dem zwei gegenüberliegende Al-O-Einheiten jeweils über eine C_4 -Kette verbrückt sind. Der verzerrte Al_2O_2 -Ring (Al-O-Al 99.9°, O-Al-O 77.9°) ist nicht planar (mittlere Abweichung 13.0 pm von der besten Ebene). Die beiden Al-O- C_4 -Ringe sind in *cis*-Konformation im Winkel von 118.8° zur Al_2O_2 -Ebene angeordnet, wodurch das Molekül ein flügel-schraubenartiges Aussehen erhält. Dies steht im Gegensatz zur einzigen ähnlichen bekannten Verbindung mit einem solchen Tricyclus ($[\{\text{Trip-Al}(\mu\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)\}_2]$ (Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)^[11] in der der Al_2O_2 -Ring planar ist und die beiden Al-O- C_4 -Ringe *trans* zueinander stehen. Der mittlere Al-O-Abstand in **1** (187.4 pm) ähnelt den Al-O-Abständen in den dimeren Aluminiumalkoxiden $[\{\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-O}t\text{Bu})\}_2]$ (186.4 pm),^[12a] $[\{t\text{Bu}_2\text{Al}(\mu\text{-O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$ (187.2 pm)^[12b] und $[\{\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{-2,4,6-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}_2]$ (184.9 pm)^[12c]. Die-

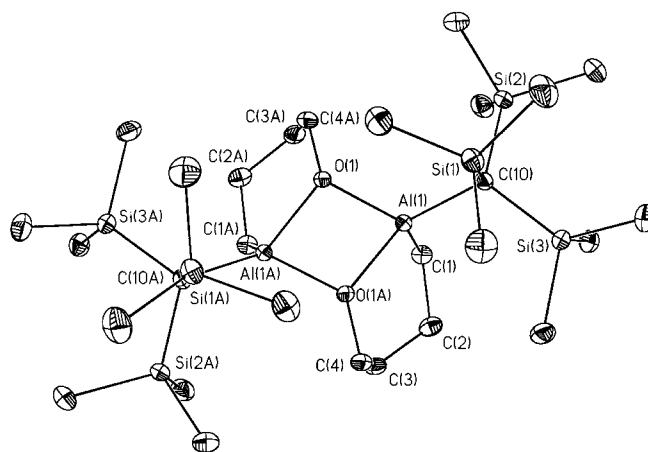
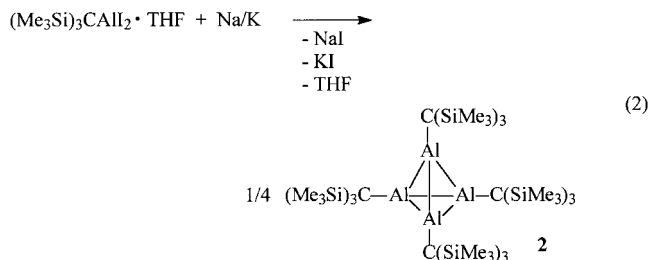


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al(1)-C(1) 198.5(2), Al(1)-C(10) 202.4(2), Al(1)-O(1) 186.3(2), Al(1)-O(1A) 188.4(2), O(1A)-C(4) 145.6(2), C(1)-C(2) 154.1(3), C(2)-C(3) 152.4(3), C(3)-C(4) 151.0(3); C(1)-Al(1)-C(10) 116.2 (1), C(1)-Al(1)-O(1) 115.4(1), C(1)-Al(1)-O(1A) 96.6(1), C(10)-Al(1)-O(1) 115.4(1), C(10)-Al(1)-O(1A) 129.6(1), O(1)-Al(1)-O(1A) 77.9(1), Al(1)-O(1)-Al(1A) 99.9(1), Al(1)-O(1)-C(4A) 124.2(1), Al(1A)-O(1)-C(4A) 121.4(1).

ses Ergebnis zeigt eindeutig den Einfluß des THF-Moleküls bei der Reduktion des Aluminiumzentrums.

Aufgrund der stark abnehmenden Aluminium-Halogen-Bindungsenergien in der Reihe $\text{Al-F} > \text{Al-Cl} > \text{Al-Br} > \text{Al-I}$ ^[13] sollte die reduktive Enthalogenierung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-AlI}_2 \cdot \text{THF}]$ ^[9] leichter durchführbar sein. Durch Reaktion des Diiodids in Toluol mit Na/K-Legierung (2 Äquiv.) erhält man nach dem Aufarbeiten $[\{\text{AlC}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ **2** in Form orangefarbener Plättchen in Ausbeuten bis zu 24 % [Gl. (2)]. Bei dieser Reaktion konnten wir bisher nur $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_3$ als Nebenprodukt in geringen Mengen zweifelsfrei identifizieren.



Die Verbindung **2** ist thermisch sehr stabil und zersetzt sich erst bei 282 °C unter Braunfärbung (zum Vergleich: $[\{\text{AlCp}^*\}_4]$: Zersetzung bei 205 °C,^[3] $[\{\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$: Zersetzung bei 255 °C).^[6] Im EI-Massenspektrum sind im Unterschied zu $[\{\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ (nur monomere Einheit $[\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3]$ ^[6] neben dem Signal des Fragmentations $M - \text{R}$ noch Signale von $[\{\text{AlR}\}_n]^+$ ($n = 1 - 3$, $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) vorhanden, was auf einen sukzessiven Zerfall von **2** in der Gasphase hinweist. Im UV/Vis-Spektrum von **2** ist die langwelligste Absorptionsbande (418 nm mit Schulter bei 444 nm) gegenüber der der analogen Galliumverbindung (435 nm) geringfügig hypsochrom verschoben. In den ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren von **2** erkennt man jeweils neben dem erwarteten Singulett weitere Singuletts geringerer Intensität, die nicht

Tabelle 1. Eigenschaften der Tetrahedrane $[\{MC(SiMe_3)_3\}_4]$ ($M = Al, Ga, In, Tl$).

Verb.	Farbe	\bar{d}_{M-M} [pm]	\bar{d}_{M-C} [pm]	\angle_{M-M-M}	Schmp. [°C]	$\lambda_{max}^{[a]}$ [nm]
2	orange	273.9	202.8	60.0	282 (Zers.)	418 (444)
$[\{GaC(SiMe_3)_3\}_4]^{[6]}$	dunkelrot	268.8	208	60.1	255 (Zers.)	435
$[\{InC(SiMe_3)_3\}_4]^{[7]}$	schwarzviolett	300.2	225	60.0	180 (Zers.)	487 (570)
$[\{TlC(SiMe_3)_3\}_4]^{[8]}$	schwarz	332.2–363.8	233–238	54.9–64.7	65 (Zers.)	515

[a] Langwelligste UV/Vis-Bande; in Klammern sind noch längerwellige Schultern angegeben.

zweifelsfrei zugeordnet werden können. Ob es sich hierbei um Verunreinigungen (Oxidationsprodukte) handelt, konnte trotz vieler Wiederholungsmessungen (unter Variation der Konzentration und der Temperatur) mit verschiedenen Proben bisher nicht geklärt werden.^[14]

Der Kristallstrukturanalyse^[15] von **2** zufolge liegt ein nahezu perfektes tetraedrisches Al_4 -Gerüst vor, in dem der mittlere Al-Al-Al-Winkel 60.00° beträgt (Abb. 2). Der Al_4 -

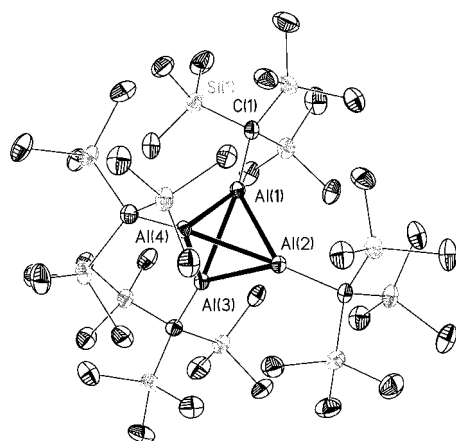


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Al(1)–Al(2) 274.7(2), Al(1)–Al(3) 274.5(2), Al(1)–Al(4) 273.3(2), Al(2)–Al(3) 273.5(2), Al(2)–Al(4) 274.7(2), Al(3)–Al(4) 273.0(2), Al(1)–C(1) 202.7(5), Al(2)–C(2) 202.8(5), Al(3)–C(3) 202.7(5), Al(4)–C(4) 203.1(5); Al–Al–Al 59.67(5)–60.36(5), Al–Al–C 144.2(2)–145.3(2).

Cluster weist kürzere Al-Al-Bindungen auf ($\bar{d} = 273.9$ pm) als elementares Aluminium (286 pm)^[16] und $[\{AlCp^*\}_4]$ ($\bar{d} = 276.9$ pm).^[2] Sie sind jedoch etwas größer als die Metall-Metall-Abstände in $[\{GaC(SiMe_3)_3\}_4]$ ($\bar{d} = 268.8$ pm)^[6] und in den von Uhl et al. hergestellten Verbindungen $[K_2\{Al_{12}iBu_{12}\}]$ ($\bar{d} = 268.5$ pm)^[17a] und $[R_2AlAlR_2]$ ($R = CH(SiMe_3)_2$) (266.0 pm).^[17b] Die Al-Al-Abstände in $[\{AlSiR_3Bu_3\}_4]$ ^[4b,c] wurden von Ahlrichs et al. zu 263.8 pm berechnet.^[4d] Diese im Vergleich zu **2** deutlich kleineren Al-Al-Abstände könnten auf die längeren Al-Si-Bindungen in $[\{AlSiR_3Bu_3\}_4]$ (260 pm) gegenüber den Al-C-Bindungen in **2** ($\bar{d} = 202.8$ pm) und der damit verbundenen geringeren Ligandenabstoßung zurückzuführen sein. Dieser Effekt wurde bereits bei den beiden einzigen bisher beschriebenen tetraedrischen Ga_4 -Clustern, $[\{GaC(SiMe_3)_3\}_4]$ (Ga-Ga 268.8, Ga-C 208 pm)^[6] und $[\{GaSi(SiMe_3)_3\}_4]$ (Ga-Ga 258.4, Ga-Si 240.6 pm),^[18] festgestellt. Allerdings dürfte der Austausch eines Kohlenstoff- gegen ein Siliciumatom auch elektronische Auswirkungen auf die

Substituenten haben. Der mittlere Al-C-Abstand in **2** (202.8 pm) ist gegenüber dem im Edukt $[(Me_3Si)_3CAI_2 \cdot THF]$ (198.1 pm)^[9] etwas größer, jedoch nahezu identisch mit dem in $[(Me_3Si)_3CAI_2Me_2 \cdot THF]$ (203.0 pm).^[19] In Tabelle 1 sind einige physikalische und kristallographische Daten von **2** und den Tetrahedranen $[\{MC(SiMe_3)_3\}_4]$ ($M = Ga, In, Tl$) zusammengestellt.

Verbindung **2** ist der erste neutrale, kristallographisch charakterisierte Aluminiumcluster, der σ -gebundene Alkylreste enthält. An den neuen Verbindungen wird eindrucksvoll deutlich, daß THF-Moleküle geöffnet und an Aluminiumzentren fixiert werden können und daß es dennoch sinnvoll ist, THF-Aluminiumaddukte für die Reduktion einzusetzen. Die systematische Untersuchung von RAI_2 -Verbindungen unter reduktiven Bedingungen sollte zur Isolierung weiterer Aluminiumcluster führen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter N_2 in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1: Zu einer Na/K-Legierung in Toluol (20 mL), hergestellt aus Natrium (0.06 g, 2.61 mmol) und Kalium (0.19 g, 4.86 mmol), tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von $[(Me_3Si)_3CAI_2 \cdot THF]$ (1.45 g, 3.61 mmol) in Toluol (40 mL). Die farblose Lösung wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren durch Celite, Einengen der gelblichen Lösung (10 mL) und Kristallisieren bei $-26^\circ C$ erhält man reines **1** in Form farbloser Stäbchen in einer Ausbeute von 0.86 g (72 %). Schmp. $246^\circ C$; IR (Nujol, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1437 (st), 1287 (m), 1262 (sst), 1250 (sst), 1121 (st), 1082 (m), 1021 (st), 998 (st), 924 (st), 888 (sst), 850 (sst), 807 (sst), 785 (st), 752 (st), 721 (st), 670 (sst), 654 (sst), 635 (st), 617 (m), 593 (st), 575 (st), 555 (sst); 1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$, TMS): $\delta = 4.20$ –3.85 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2CH_2Al$), 2.20–1.75 und 1.35–1.20 (m, 8H, $OCH_2CH_2CH_2CH_2Al$), 0.80–0.40 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2CH_2Al$), 0.39 (s, 54H, $Si(CH_3)_3$); ^{29}Si -NMR (49.69 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.4$; MS (EI): m/z (%): 660 ($[M^+]$, 5), 645 ($[M^+ - Me]$, 25), 429 ($[M^+ - C(SiMe_3)_3]$, 86), 315 ($[(M/2)^+ - Me]$, 100); Elementaranalyse: ber. für $C_{28}H_{70}Al_2O_2Si_6$ (661.34): C 50.85, H 10.67; gef.: C 50.3, H 10.4.

2: Zu einer Na/K-Legierung in Toluol (20 mL), hergestellt aus Natrium (0.04 g, 1.74 mmol) und Kalium (0.13 g, 3.32 mmol), tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von $[(Me_3Si)_3CAI_2 \cdot THF]$ (1.46 g, 2.50 mmol) in Toluol (30 mL). Die farblose Lösung wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren der rotbraunen Lösung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den rotbraunen, zähen Rückstand in *n*-Hexan (15 mL) auf. Man filtriert durch Celite, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den dunkelorange-farbenen Rückstand zweimal aus Toluol (10 mL) bei $2^\circ C$ um. Man erhält reines **2** in Form orangefarbener Plättchen in einer Ausbeute von 0.16 g (24 %). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ergeben sich durch Kristallisation aus Diisopropylether bei $2^\circ C$. Zersetzung (unter Stickstoff) bei $282^\circ C$. 1H -NMR (200.13 MHz, $[D_8]Toluol$, $25^\circ C$, TMS): $\delta = 0.51$ (s, 4H), 0.49 (s, 12H), 0.42 (s, 1H), 0.41 (s, 1H), 0.40 (s, 1H); ^{13}C -NMR (100.60 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$, TMS): $\delta = 17.13$, 8.06, 7.50, 6.98, 6.45, 6.34; ^{29}Si -NMR (49.69 MHz, C_6D_6 ,

25 °C, TMS): $\delta = -4.09$ (s), -4.16 (s), -4.55 (s), -6.37 (s); MS(EI): m/z : 801 ($[M^+ - C(SiMe_3)_3]$, 5), 774 ($[(3/4M)^+]$, 8), 516 ($[(M/2)^+]$, 35), 258 ($[(M/4)^+]$, 55), 201 ($[C(SiMe_3)_3 - 2Me]$, 100); IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1261 (sst), 1098 (st), 1018 (st), 863 (sst), 844 (sst), 800 (sst), 679 (m), 659 (m), 393 (m); UV/Vis (n -Hexan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 243 (Sch., 31000), 249 (Sch., 39000), 255 (49000), 261 (54000), 269 (52000), 418 (3000), 444 (Sch., 1600); Elementaranalyse: ber. für $C_{40}H_{108}Al_4Si_{12}$ (1034.25): C 46.45, H 10.53; gef.: C 46.2, H 10.2.

Eingegangen am 9. Februar 1998 [Z11450]

Stichwörter: Aluminium • Cluster • Hauptgruppenelemente • Niedervalente Verbindungen

- [1] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1386; b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, 108, 141 bzw. **1996**, 35, 129; c) W. Uhl, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 1.
- [2] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [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] a) E. P. Schram, N. Sugha, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 183, 213; b) N. Wiberg in *Frontiers in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. B. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263; c) N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 65; d) zu Ab-initio-Rechnungen an $[AlSiBu_3]_4$ siehe: N. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 353; e) A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics*, **1998**, 17, 1894; die Kristallstruktur von $[AlSiBu_3]_4$ erschien während der Drucklegung.
- [5] M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 529.
- [6] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364.
- [7] a) R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, 30, 25; b) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1.
- [8] W. Uhl, S. U. Keimling, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 64.
- [9] C. Schnitter, K. Klimek, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, *Organometallics* **1998**, 17, 2249.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{28}H_{70}Al_2O_2Si_6$, $M_r = 661.34$, monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 1531.2(3)$, $b = 967.5(2)$, $c = 1457.7(3)$ pm, $\beta = 116.07(2)$, $V = 1.9398(7)$ nm³; $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 1.132$ g cm⁻³, $F(000) = 728$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(MoK_{\alpha}) = 0.283$ mm⁻¹. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer ausgerüstet mit einem Siemens-SMART-CCD-Flächenzähler gesammelt. Die Reflexe wurden bei -140 °C an einem schockgekühlten Kristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm³ im Öltropfen^[20] nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $5.0 \leq 2\theta \leq 49.6^\circ$ aufgenommen. Von den 21 552 gesammelten Reflexen waren 3333 unabhängig ($R_{int} = 0.033$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[21] und gegen F^2 verfeinert.^[22] Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert, welches die Drehung der Methylgruppen um ihre lokale Achse zulässt. Max./min. Restelektronendichte nach der letzten Differenz-Fourier-Synthese $207/-174$ e nm⁻³, $R1 = 0.027$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.060$ (alle Daten). Die Werte von $R1$ und $wR2$ sind definiert als $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_c^2)^2]\}^{1/2}$. Die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters^[23] auf 0.0(1) bestimmt. Insgesamt wurden 181 Parameter verfeinert.^[15b]
- [11] C. Böker, Dissertation, Universität Göttingen, **1995**.
- [12] a) A. Haaland, O. Stokkeland, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 345; b) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *ibid.* **1991**, 411, 37; c) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *Polyhedron* **1990**, 9, 239.

- [13] R. T. Sanderson, *Polar Covalence*, Academic Press, New York, **1983**, 147.
- [14] Das ²⁷Al-NMR-Spektrum von **2** enthielt kein Signal.
- [15] a) Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{46}H_{122}Al_4OSi_{12}$, $M_r = 1136.44$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1367.8(1)$, $b = 1763.7(2)$, $c = 2966.8(3)$ pm, $V = 7.157(1)$ nm³; $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.055$ g cm⁻³, $F(000) = 2504$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(MoK_{\alpha}) = 0.295$ mm⁻¹. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Die Reflexe wurden bei -130 °C an einem schockgekühlten Kristall mit den Abmessungen $1.0 \times 0.5 \times 0.4$ mm³ im Öltropfen^[20] nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $7.0 \leq 2\theta \leq 50.1^\circ$ aufgenommen. Von den 7479 gesammelten Reflexen waren 7290 unabhängig; max./min. Restelektronendichte nach der letzten Differenz-Fourier-Synthese $413/-330$ e nm⁻³, $R1 = 0.046$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.117$ (alle Daten). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[21] und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[22] Die Struktur wurde als racemischer Zwilling verfeinert. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101096“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 54. Aufl., CRC-Press, Cleveland, **1973**.
- [17] a) W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179; b) W. Uhl, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1988**, 43, 1113.
- [18] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 107.
- [19] C. Schnitter, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1783.
- [20] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [23] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876.

1,3,4,5-Tetraphenylimidazol-2-yliden: die Realisierung von Wanzlicks Traum**

Anthony J. Arduengo III,* Jens R. Goerlich,
Roland Krafczyk und William J. Marshall

Im Jahr 1970 sagten H.-J. Schönherr und H.-W. Wanzlick die Bildung der Titelverbindung **3** durch Deprotonierung des Imidazoliumperchlorates **2** · ClO₄ mit Kalium-*tert*-butylalkoholat voraus.^[1] Das Carben **3** wurde aber weder beobachtet noch isoliert, sondern in situ mit Wasser in Gegenwart von Luftsauerstoff umgewandelt; das als Sekundärprodukt ent-

[*] Prof. A. J. Arduengo III, Dr. J. R. Goerlich, W. J. Marshall
DuPont Science and Engineering Laboratory
Experimental Station E328/225
Wilmington, DE 19880-0328 (USA)
Fax: (+1) 302-695-9694
E-mail: anthony.j.arduengo-iii@usa.dupont.com
Roland Krafczyk
Technische Universität Braunschweig

[**] DuPont Contribution No. 7713. Wir danken J. Nguyen für die NMR-spektroskopischen und S. L. Tang für die massenspektrometrischen Messungen. J.R.G. war von 1995 bis 1997 Gastwissenschaftler bei DuPont. R.K. dankt Prof. R. Schmutzler, Technische Universität Braunschweig, für die Möglichkeit eines Aufenthalts bei DuPont (1997).