

benen Vorzeichen auf der Annahme positiver Werte für  $^1J(\text{P,H})$  beruhen:  $^1J(\text{P}_\text{K},\text{H}_\text{A}) = +580.0$ ,  $^3J(\text{P}_\text{K},\text{H}_\text{A}) = +6.4$ ,  $^3J(\text{P}_\text{K},\text{H}_\text{A}) = +8.8$ ,  $^4J(\text{H}_\text{A},\text{H}_\text{A}) = -5.2$ ,  $^4J(\text{H}_\text{A},\text{H}_\text{N}) = +2.8$ ,  $^2J(\text{P}_\text{K},\text{P}_\text{K}) = +10.6$ ,  $^2J(\text{P}_\text{K},\text{P}_\text{X}) = +16.9$ ,  $^1J(\text{P}_\text{X},\text{H}_\text{N}) = +589.4$ ,  $^3J(\text{P}_\text{K},\text{H}_\text{N}) = +7.8$  Hz, 3.1 (m,  $^3J(\text{P,H}) + ^5J(\text{P,H}) = 6$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 11.7$ , 3.6 Hz, NCH, 4H), 3.0 (dt,  $^3J(\text{P,H}) = 8$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 11.7$ , 3.5 Hz, NCH, 2H), 1.9–0.9 (m, CH<sub>2</sub>, 60H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 54.9$  (d,  $^3J(\text{P,C}) = 5.4$  Hz, NC), 54.2 (pseudo-t,  $^2J(\text{P,C}) + ^4J(\text{P,C}) = 5.4$  Hz, NC), 34.4 (pseudo-t,  $^3J(\text{P,C}) + ^5J(\text{P,C}) = 1.5$  Hz, NCCH<sub>2</sub>), 34.3 (d,  $^3J(\text{P,C}) = 3.2$  Hz, NCCH<sub>2</sub>), 34.1 (pseudo-t,  $^3J(\text{P,C}) + ^5J(\text{P,C}) = 1.5$ , NCCH<sub>2</sub>), 27.25, 27.20, 27.15 (s, NCCCH<sub>2</sub>), 26.3, 26.2 (s, NCCCH<sub>2</sub>); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 678 (1) [ $M^+$ ], 595 (2) [ $M^+ - c\text{-Hex}$ ], 498 (7) [ $M^+ - N(c\text{-Hex})_2$ ], 180 (100) [ $N(c\text{-Hex})_2^+$ ]; HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C<sub>36</sub>H<sub>69</sub>N<sub>6</sub>P<sub>3</sub> 678.4797, gef.: 678.4797.

Eingegangen am 7. April 1998 [Z11695]

**Stichwörter:** Phosphazene • Phosphorheterocyclen • Zirkonium

- [1] a) H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**; b) S. S. Krishnamurthy, A. C. Sau, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1978**, 21, 41; c) R. A. Shaw, *Phosphorus and Sulfur* **1978**, 4, 101; d) „Inorganic and Organometallic Polymers“: *ACS Symp. Ser.* 360, ACS, Washington, **1988**; e) R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 541–562; f) J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1992**; g) „Inorganic and Organometallic Polymers II“: *ACS Symp. Ser.* 572, ACS, Washington, **1994**; h) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1602–1635.
- [2] a) A. Schmidpeter, J. Ebeling, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 197; b) A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary, C. Weingand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 394, 171–186; c) H. R. Allcock, P. J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 101, 21, 6221–6228; d) H. R. Allcock, M. S. Connolly, P. J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2483–2490; e) H. R. Allcock, M. S. Connolly, R. R. Whittle, *Organometallics* **1983**, 2, 1514–1523; f) H. R. Allcock, J. L. Descorcie, G. H. Riding, *Polyhedron* **1987**, 6, 119–157.
- [3] A. Schmidpeter, H. Roßknecht, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3146–3148.
- [4] E. Niecke, M. Raab, G. Schick, D. Gudat, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] G. Schick, A. Loew, M. Nieger, E. Niecke, K. Airola, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 211–217.
- [6] Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurde eine weitere Fraktion erhalten, die ein Gemisch aus **4** und einem weiteren Cyclophosphazenen enthält, das im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und im  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum jeweils ein Singulett liefert ( $\delta(^1\text{H}) = 7.36$ ;  $\delta(^{31}\text{P}) = 0.6$ ). Da das Massenspektrum des Gemisches identisch mit dem von reinem **4** ist und eine Simulation des den PH-Protonen zuzuordnenden Signals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als [AX]<sub>3</sub>-Spektrum eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab, gehen wir davon aus, daß eine Mischung aus **4** und einem isomeren *cis,cis,cis*-Trihydridocyclophosphazenen vorliegt.
- [7] a) J.-P. Majoral, M. Zablocka, A. Igau, N. Cénac, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 879–886; b) N. Dufour, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, R. Choukron, Y. Dromzée, *Organometallics* **1991**, 10, 45–48.
- [8] S. S. Krishnamurthy, M. Woods, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1987**, 19, 175–320.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **2b**: C<sub>34</sub>H<sub>55</sub>ClN<sub>3</sub>PZr, farblose Kristalle, 0.10 × 0.20 × 0.25 mm,  $M_r = 663.5$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ (Nr. 2),  $a = 1042.4(2)$ ,  $b = 1144.8(3)$ ,  $c = 1648.5(2)$  pm,  $\alpha = 105.70(2)$ ,  $\beta = 94.77(2)$ ,  $\gamma = 114.77(2)^\circ$ ,  $V = 1.6756(6)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 4.06$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 200(2)$  K,  $F(000) = 704$ . Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung 5371 Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$ ) gemessen, von denen 4973 unabhängig für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  anisotrop, die H-Atome mit einem Reitermodell verfeinert (Programm: SHELXL-93, 364 Parameter, 1 Restraint);  $wR2(F^2) = 0.101$ ,  $R(F) = 0.037$ . Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS; N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 158–166) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen

Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100765“ 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).

- [10] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8(6), 707.
- [11] G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 72–73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 68.
- [12] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8729–8731.
- [13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**.

## Cp<sup>\*</sup>Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub>: ein Intermediat im Reaktionsgeschehen zwischen elementarem Aluminium und Al<sup>III</sup>-Spezies?\*

Christoph Üffing, Elke Baum, Ralf Köppe und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Wie wir bereits in früheren Arbeiten gezeigt haben, sind Al<sup>I</sup>-Spezies sowohl in festen Edelgasen als auch unter präparativen Synthesebedingungen reaktiv<sup>[1]</sup> und reagieren oft zu thermodynamisch stabileren Al<sup>III</sup>-Produkten und metallischem Aluminium. So wird aus Cp<sup>\*</sup>Al und AlCl<sub>3</sub> bei gleichzeitiger Aluminiumabscheidung das Endprodukt [Cp<sup>\*</sup>Al]<sup>+</sup>[Cp<sup>\*</sup>AlCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> gebildet, das als Isomer des Sesquichlorids [Cp<sup>\*</sup>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] das Aluminoceniumion [Cp<sup>\*</sup>Al]<sup>+</sup> als strukturelle Besonderheit enthält.<sup>[2]</sup> Um diesen Reaktionsmechanismus zu verstehen und um herauszufinden, wie Al<sup>I</sup>-Spezies prinzipiell reagieren können, führten wir Untersuchungen mit dem Ziel durch, Zwischenprodukte der Disproportionierung abzufangen.

Um ein möglichst stabiles Intermediat herzustellen, haben wir AlI<sub>3</sub> anstelle von AlCl<sub>3</sub> gewählt und das Iodid unter Ausschluß von Donoren mit [(Cp<sup>\*</sup>Al)<sub>4</sub>] umgesetzt, also weiche Substituenten vorgegeben, die eine ausgewiesene Fähigkeit zur Stabilisierung von Elementen in niederen Oxidationsstufen aufweisen. Dabei zeigte sich, daß die Anwesenheit von Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub> die Neigung von [Cp<sup>\*</sup>Al] zur Disproportionierung drastisch steigert: Während reines [Cp<sup>\*</sup>Al] in Lösungen ohne sichtbare Zersetzung bis auf nahezu 90 °C erwärmt werden kann, disproportioniert es in Gegenwart von Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub> bereits unterhalb Raumtemperatur, d. h., selbst eine so relativ stabile Al<sup>I</sup>-Verbindung wie [Cp<sup>\*</sup>Al] reagiert bei Raumtemperatur bereits so schnell, daß Zwischenprodukte normalerweise nicht abgefangen werden können.<sup>[3]</sup> Der

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. C. Üffing, Dr. E. Baum, Dr. R. Köppe  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

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

Nachweis einer Beteiligung anderer  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Spezies im Reaktionsgeschehen zwischen  $\text{Al}^{\text{I}}$  und  $\text{Al}^{\text{III}}$  dürfte demnach noch schwieriger, wenn nicht unmöglich sein. Deshalb kommt dem hier vorgestellten, strukturell aufgeklärten Zwischenprodukt  $[\text{Cp}^*\text{Al}_5\text{I}_6]$  **1**, das bei  $-20^\circ\text{C}$  abgefangen werden konnte, eine besondere Bedeutung zu (Abb. 1 a).

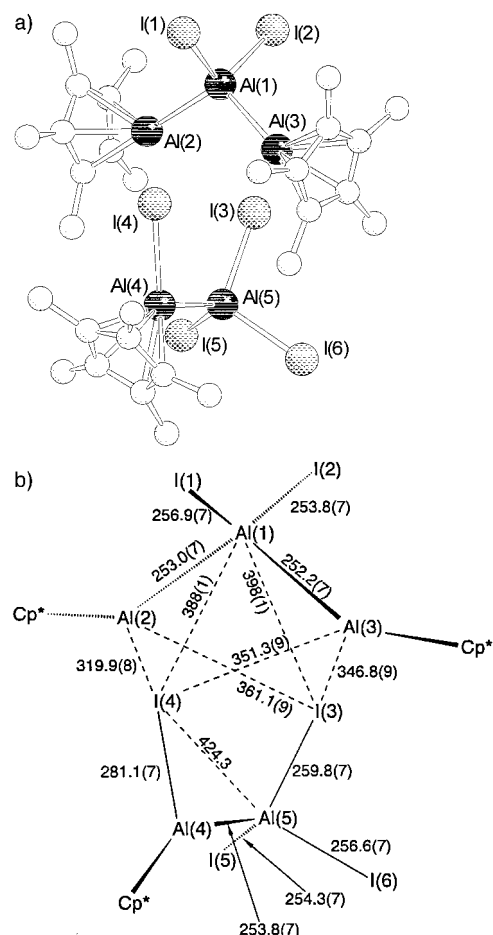
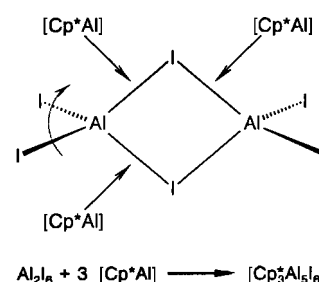


Abb. 1. a) Struktur von **1** im Kristall (SCHAKAL<sup>[4]</sup>). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. b) Schematische Darstellung der Struktur von **1** sowie einige Abstände [pm]. Weitere Abstände [pm] und Winkel [°]: Al(2)-Al(3) 407(1), Al(2)/Al(3)-Cp\*, 214.4(6)–224.4(7), Al(4)-C(21) 233.6(6), Al(4)-C(22) 227.1(6), Al(4)-C(23) 215.2(5), Al(4)-C(24) 215.6(6), Al(4)-C(25) 225.3(7), Al(1)-Al(5) 597(2), Al(1)-Al(4) 608(2); Al(2)-Al(1)-Al(3) 107.23(7), I(1)-Al(1)-I(2) 111.73(9), Cp\*-Al-Al(1) 117.3(2)–176.9(2), Al(5)-Al(4)-I(4) 104.83(7), Al(4)-Al(5)-I(6) 111.10(8), Al(4)-Al(5)-I(3) 111.27(7), I(6)-Al(5)-I(3) 108.04(13).

Die Verbindung **1** entsteht aus einer Suspension von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  und  $\text{Al}_2\text{I}_6$  (Molverhältnis 1:2) in Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$  als farblose, sehr hydrolyseempfindliche Substanz. Der bei  $-73^\circ\text{C}$  durchgeführten Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> zufolge liegt **1**, dessen Kristalle Toluol enthalten ( $1 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ ), als käfigartiges Gerüst aus fünf Al- und zwei I-Atomen vor, in dem das Aluminiumatom Al(1) tetraedrisch von zwei Iodatomen (Al(1)-I(1), I(2) 257 bzw. 254 pm) und zwei Cp\*-substituierten Aluminiumatomen (Al(2), Al(3); Al-Al 252–253, Al-C 214–224 pm) koordiniert wird (Abb. 1 a). Deutlich weiter entfernt von Al(1) befinden sich die beiden Iodome I(3) und I(4) (Al(1)-I(3), I(4) 398 bzw. 388 pm), die

zusammen mit I(1) und I(2) eine Ebene aufspannen, in der Al(1) liegt.

Nahezu senkrecht zur  $\text{Al}_3$ -Gruppe ist eine  $\text{Al}_2$ -Einheit (Al(4), Al(5); Al-Al 254 pm) angeordnet, deren Metallatome von drei Iodatomen (Al(5)-I(3), I(5), I(6) 260, 254 bzw. 257 pm) und von einem Iodatom sowie einem Cp\*-Substituenten (Al(4)-I(4) 281, Al(4)-C 215–234 pm) koordiniert werden. Die beiden Iodome I(3) und I(4) sind bezüglich der  $\text{Al}_2$ -Einheit ekliptisch angeordnet. Zusätzlich gibt es Wechselwirkungen zwischen diesen Iodatomen und den Al-Atomen Al(2) und Al(3) der  $\text{Al}_3$ -Einheit, die Abstände sind Abbildung 1 b zu entnehmen.<sup>[6]</sup> In Übereinstimmung mit der mittleren Oxidationszahl 1.8 für Aluminium ähneln die Al-Al- und Al-I-Abstände in **1** denen in donorstabilisierten Aluminium(III)-diiodiden.<sup>[10]</sup> Die Struktur von **1** gibt einen ersten Hinweis auf den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]$  mit  $\text{Al}_2\text{I}_6$  (Schema 1).



Schema 1. Reaktion von drei  $[\text{Cp}^*\text{Al}]$ -Molekülen mit einem  $\text{Al}_2\text{I}_6$ -Molekül. Schematische Darstellung (oben) und Reaktionsgleichung (unten).

Offensichtlich neigt monomeres  $[\text{Cp}^*\text{Al}]$  zu Insertionen. Selbst bei  $-20^\circ\text{C}$ , also bei sehr geringen  $[\text{Cp}^*\text{Al}]$ -Konzentrationen,<sup>[11]</sup> werden drei  $[\text{Cp}^*\text{Al}]$ -Moleküle in verbrückende Al-I-Bindungen inseriert. Gleichzeitig werden drei verbrückende Al-I-Bindungen von  $\text{Al}_2\text{I}_6$  derart aufgeweitet, daß nur die oben erwähnten schwachen Al-I-Al-Brückenwechselwirkungen verbleiben.

Um zu entscheiden, ob die experimentell beobachtete Spezies in Form getrennter Ionen  $[\text{Cp}_2^*\text{Al}_3\text{I}_2]^+[\text{Cp}^*\text{Al}_2\text{I}_4]^-$ , als Ionenpaar oder als Donor-Acceptor-Komplex zu beschreiben ist, haben wir umfangreiche quantenchemische Rechnungen durchgeführt.<sup>[9]</sup> Diese ergaben, daß die für isolierte Ionen berechneten Geometrieparameter (z. B. einige Al-I-Abstände und der Winkel  $\text{Al}_{\text{Cp}^*}\text{-Al-Al}_{\text{Cp}^*}$ ) nicht mit den beobachteten Strukturdaten übereinstimmen. Zusätzliche Rechnungen wurden daher für die Modellverbindungen  $[\text{Cp}_3\text{Al}_5\text{I}_6]$  **1a**,  $\text{Br}_3\text{Al}_5\text{I}_6$  **1b** und  $\text{H}_3\text{Al}_5\text{I}_6$  **1c** durchgeführt.<sup>[9]</sup> Dabei wurde deutlich, daß die Geometrie entscheidend durch die Cp\*-Reste beeinflusst wird, denn sowohl die Wasserstoff- als auch die Brom-substituierte Verbindung wiesen verglichen mit **1a** deutlich andere Al-I-Abstände in den Brücken und zu spitze Al-Al-Al-Winkel in der  $\text{Al}_3$ -Einheit auf. Auch hinsichtlich der Populationsanalysen unterscheiden sich **1a–c** untereinander deutlich: Während die Rechnungen für **1a** eine deutliche Ladungstrennung zwischen der  $\text{Al}_3$ - und der  $\text{Al}_2$ -Einheit ( $\pm 0.38$ ) und negativ geladene Brücken-Iodome ( $-0.15$ ) ergeben, sind in **1b** und **1c** nahezu keine Ladungstrennungen

(Al<sub>3</sub>: ca. −0.04; Al<sub>2</sub>: ca. +0.04) und nur sehr schwach negativ polarisierte Brücken-Iodatome (ca. −0.04) vorhanden.<sup>[9c]</sup>

Auch hinsichtlich der Energiebilanz unterscheiden sich **1a–c**: So ist die Insertion von drei AlH-Einheiten in ein Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub>-Molekül mit 438 kJ mol<sup>−1</sup> deutlich exotherm, während die Insertion der CpAl-Einheiten zu einem Energiegewinn von nur 199 kJ mol<sup>−1</sup> führt. Diese thermodynamischen Ergebnisse sind angesichts der berechneten Ladungstrennung in **1a** plausibel. Zusammenfassend lassen die quantenchemischen Rechnungen, die für **1a** eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturdaten von **1** liefern, folgende Bindungsbeschreibung für dieses Intermediat sinnvoll erscheinen: Im Unterschied zu den Donor-Acceptor-Komplexen **1b** und **1c** sollten **1** und **1a** als Kontaktionenpaare beschrieben werden, die bereits bei Raumtemperatur zu elementarem Aluminium und Al<sup>III</sup>-Spezies disproportionieren.<sup>[12]</sup>

Derartige Insertionen von Al<sup>I</sup>-Spezies könnten auch bei technisch relevanten elektrochemischen Reduktionen<sup>[13]</sup> von organischen Aluminium(III)-Verbindungen auftreten. Die entstehenden Primärprodukte könnten in die Reaktanten inserieren und analog zu **1** zu aluminiumreichen Spezies reagieren. Solche instabilen Zwischenprodukte können anschließend spontan zu elementarem Aluminium disproportionieren, wobei gleichzeitig die Ausgangsverbindung (Al<sup>III</sup>) gebildet wird, die den Reaktionszyklus erneut durchläuft. Ähnlich könnten Al<sup>I</sup>-Spezies auch wichtige Intermediate bei der Herstellung von organischen Aluminiumverbindungen aus Aluminium und Alkylhalogeniden sein, wobei durch Insertionen von Al<sup>I</sup>-Verbindungen in bereits gebildete Al<sup>III</sup>-Spezies möglicherweise zu **1** analoge Verbindungen entstehen.<sup>[14]</sup>

### Experimentelles

Zu 20 mg [(Cp\*Al)<sub>4</sub>] (0.03 mmol) werden 50 mg AlI<sub>3</sub> (0.12 mmol) gegeben und mit Toluol versetzt. Die Suspension wird bei −20 °C gelagert. Nach einigen Tagen wachsen in dieser Reaktionslösung neben festem [(Cp\*Al)<sub>4</sub>] klare, farblose Kristalle von **1**. Elementares Aluminium scheidet sich unter diesen Bedingungen nicht ab. Zur schnellen Überführung dieser Kristalle aus der gekühlten Suspension auf den Goniometerkopf wurden diese zunächst zum Schutz in einem Ar-Gegenstrom in Mineralöl (Aldrich) auf Raumtemperatur erwärmt. (In diesem Öl zersetzen sich Kristalle von **1** langsam bei Raumtemperatur unter Verfärbung von farblos über gelb nach rot.) Im 200 K kalten N<sub>2</sub>-Strom der Goniometerkopfkühlung bildet sich um den Kristall ein glasartiger Schutzmantel, der den Luft- und Feuchtigkeitsangriff auf **1** verhindert.

Eingegangen am 11. Dezember 1997,  
ergänzte Fassung am 4. Mai 1998 [Z11252]

**Stichwörter:** Aluminium • Disproportionierungen • Insertionen • Strukturaufklärung • Zwischenstufen

- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [2] a) C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714–1716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655; b) C. Dohmeier, Dissertation, Universität München, **1994**.
- [3] Ein Beispiel für eine Insertion von [Cp\*Al] in eine Si-F-Bindung ist hingegen bekannt: S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky, L. Häming, A.

Steiner, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1015–1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 919–920.

- [4] E. Keller, SCHAKAL92, Universität Freiburg, **1992**.
- [5] Kristallstrukturanalyse von C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>Al<sub>3</sub>I<sub>6</sub> · 0.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (**1** · 0.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>): M<sub>r</sub> = 1348.09; Kristallabmessungen: 0.51 × 0.35 × 0.27 mm<sup>3</sup>, T = 200(2) K, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 21.974(5), b = 27.730(70), c = 17.107(4) Å, β = 117.16(6)°, V = 9274.6(236) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>ber</sub> = 1.931 g cm<sup>−3</sup>, μ = 4.093 mm<sup>−1</sup>, F(000) = 5064; 9952 Reflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE-STADI-4) gemessen (Mo-Kα-Strahlung, λ = 0.71073 Å; Graphitmonochromator), davon waren 8147 unabhängig (R(int.) = 0.0252); −18 ≤ h ≤ 26; −23 ≤ k ≤ 32; −20 ≤ l ≤ 20; 3.98 ≤ 2θ ≤ 49.96°; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86);<sup>[5a]</sup> 6929 Reflexe (F > 4σ(F)) zur Volle-Matrix-Verfeinerung von 402 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen |F<sup>2</sup>| benutzt (SHELXL-93);<sup>[5b]</sup> H-Atome wurden nach dem Reitermodell mit fixiertem isotropem U-Wert behandelt; Gewichtungsschema: ω<sup>−1</sup> = σ<sup>2</sup>F<sub>o</sub><sup>2</sup> + (0.0430P)<sup>2</sup> + 32.1956P, mit P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3; ω-Scan-Abtastmodus (Scan-Bereich 0.82–1.48°); semiempirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.2131/0.2579); R1 = 0.0327 (F > 4σ(F)); wR2 (alle Daten) = 0.0894; max./min. Restelektronendichte 1.666/−1.202 e Å<sup>−3</sup>. 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-408058 angefordert werden. a) SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; b) SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.
- [6] Gegenüber den Al-I-Abständen zu den terminalen I-Atomen in dimerem AlI<sub>3</sub> (245<sup>[7a]</sup> sowie 244.7 und 245.9 pm<sup>[7b]</sup>) sind die Abstände von Al(1) und Al(5) zu ihren nächstbenachbarten Iodatomen 9–15 pm länger. Auch die Al-I(4)- und Al-I(3)-Abstände in den Brücken sind gegenüber denen in Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub> deutlich verlängert. Diese Ergebnisse erscheinen jedoch plausibel, wenn man berücksichtigt, daß a) Al-Atome in niedrigen Oxidationsstufen einen deutlich größeren Radius aufweisen (so beträgt der Al-I-Abstand in [AlI-NEt<sub>3</sub>]<sub>4</sub> bereits 264 pm;<sup>[8]</sup> in einer verbrückenden Bindung wird sogar für Al<sub>2</sub>I<sub>2</sub> ein Al-I-Abstand von 283 pm berechnet<sup>[9]</sup>) und b) höhere Koordinationszahlen (im Vergleich zu den unter a) aufgeführten Beispielen) in **1** zu einer weiteren Abstandsvergrößerung führen.
- [7] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**; S. I. Troyanov, *Zh. Neorgan. Khim.* **1994**, *39*, 552–555; b) R. Kniep, P. Blees, W. Poll, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 386.
- [8] A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 149–152.
- [9] Sämtliche Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem RI-DFT-Modul<sup>[9a]</sup> (B-P-Parametrisierung) des Programmpakets TURBOMOLE<sup>[9b]</sup> unter Verwendung von SVP-Basisätzen<sup>[9c]</sup> durchgeführt. Populationsanalysen wurden nach der Methode von Mulliken durchgeführt. Atomnumerierung für **1**: siehe Abb. 1; Energien (E) [a.u.]; Abstände [pm]; Winkel [°]; Partialladungen (δ): [Cp<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>I<sub>6</sub>] **1a** (C<sub>1</sub>-Symmetrie): E = −1861.284917; Al(1)-Al(2) 257.0, Al(1)-Al(3) 257.2, Al(2)-I(3) 326.8, Al(2)-I(4) 357.8, Al(3)-I(3) 346.0, Al(3)-I(4) 332.1, Al(4)-I(4) 278.4, Al(5)-I(3) 268.0, Al(4)-Al(5) 256.4, Al(2)-Al(3) 389.0; Al(2)-Al(1)-Al(3) 98.3, I(4)-Al(4)-Al(5) 109.9, Al(4)-Al(5)-I(3) 108.5; δ(Cp<sub>Al(4)</sub>) = 0.02, δ(Cp<sub>Al(2)</sub>) = 0.10, δ(Cp<sub>Al(3)</sub>) = 0.09, δ(Al(1)) = 0.30, δ(Al(2)) = 0.25, δ(Al(3)) = 0.25, δ(Al(4)) = 0.29, δ(Al(5)) = 0.39, δ(I(3)) = −0.17, δ(I(4)) = −0.27, δ(I(5)) = −0.33, δ(„Al<sub>3</sub>“) = 0.38, δ(„Al<sub>2</sub>“) = −0.38; d. h., **1a** ist wegen der deutlichen Ladungstrennung und der stark geladenen Brücken-Iodatome (δ(I) > −0.15) als Ionenpaar zu betrachten. −Br<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>I<sub>6</sub> **1b** (C<sub>1</sub>-Symmetrie): E = −9003.663100; Al(1)-Al(2) 260.2, Al(1)-Al(3) 260.2, Al(2)-I(3) 297.5, Al(3)-I(3) 297.5, Al(2)-I(4) 310.8, Al(3)-I(4) 310.8, Al(4)-I(4) 269.4, Al(5)-I(3) 281.0, Al(4)-Al(5) 257.1, Al(2)-Al(3) 335.3; Al(2)-Al(1)-Al(3) 80.2, I(4)-Al(4)-Al(5) 116.2, Al(4)-Al(5)-I(3) 99.0; δ(Br<sub>Al(4)</sub>) = −0.18, δ(Br<sub>Al(2)</sub>) = −0.20, δ(Br<sub>Al(3)</sub>) = −0.20, δ(Al(1)) = 0.39, δ(Al(2)) = 0.23, δ(Al(3)) = 0.23, δ(Al(4)) = 0.39, δ(Al(5)) = 0.37, δ(I(3)) = −0.04, δ(I(4)) = −0.05, δ(I(5)) = −0.23, δ(„Al<sub>3</sub>“) = −0.04, δ(„Al<sub>2</sub>“) = 0.04; d. h., **1b** ist als Donor-Acceptor-Komplex zu betrachten, da keine Ladungstrennung zwischen den Al-Einheiten auftritt und die Brücken-Iodatome nur schwach geladen sind.<sup>[9d]</sup> −[H<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>I<sub>6</sub>] **1c** (C<sub>1</sub>-Symmetrie): E = −1282.817496; Al(1)-Al(2) 259.7,

- Al(1)-Al(3) 259.7, Al(2)-I(3) 291.9, Al(2)-I(4) 305.3, Al(3)-I(3) 292.2, Al(3)-I(4) 305.4, Al(4)-I(4) 268.4, Al(5)-I(3) 282.0, Al(4)-Al(5) 256.4, Al(2)-Al(3) 333.0; Al(2)-Al(1)-Al(3) 79.8, I(4)-Al(4)-Al(5) 114.2, Al(4)-Al(5)-I(3) 100.2;  $\delta(\text{H}_{\text{Al}(4)}) = -0.02$ ,  $\delta(\text{H}_{\text{Al}(2)}) = 0.09$ ,  $\delta(\text{H}_{\text{Al}(3)}) = 0.09$ ,  $\delta(\text{Al}(1)) = 0.40$ ,  $\delta(\text{Al}(2)) = 0.04$ ,  $\delta(\text{Al}(3)) = 0.04$ ,  $\delta(\text{Al}(4)) = 0.28$ ,  $\delta(\text{Al}(5)) = 0.35$ ,  $\delta(\text{I}(3)) = -0.03$ ,  $\delta(\text{I}(4)) = -0.05$ ,  $\delta(\text{I}(5)) = -0.24$ ,  $\delta(„\text{Al}_1“) = -0.05$ ,  $\delta(„\text{Al}_2“) = 0.05$ ; d. h., **1c** ist als Donor-Acceptor-Komplex zu betrachten, da keine Ladungstrennung zwischen den Al-Einheiten auftritt und die Brücken-Iodatome nur schwach geladen sind. –  $\text{Al}_2\text{I}_6 + 3 \text{AlH} \rightarrow \text{H}_3\text{Al}_3\text{I}_6$ :  $\Delta E = -438 \text{ kJ mol}^{-1}$ . –  $\text{Al}_2\text{I}_6 + 3 [\text{CpAl}] \rightarrow [\text{Cp}_3\text{Al}_3\text{I}_6]$ :  $\Delta E = -199 \text{ kJ mol}^{-1}$ . – a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–290; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; c) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577. d) Eine ähnliche Polarisierung wird auch für  $\text{Al}_2\text{I}_6$  berechnet: Donor-Acceptor-Komplex;  $D_{2h}$ -Symmetrie; Al-I<sub>Brücke</sub> 270.7, Al-I<sub>terminal</sub> 250.2, Al-Al 367.8;  $\delta(\text{I}_{\text{Brücke}}) = -0.05$ ,  $\delta(\text{I}_{\text{terminal}}) = -0.21$ ;  $\delta(\text{Al}) = 0.47$ .
- [10] a) A. Ecker, E. Baum, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 513–516; b) A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [11] Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum kann monomeres  $[\text{Cp}^*\text{Al}]$  im Gleichgewicht neben  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  erst ab ca.  $60^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden, denn die Energie für die Tetramerisierung zu  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  beträgt ca.  $-150 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[1]</sup>
- [12] Das NMR-Spektrum eines  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]/\text{Al}_2\text{I}_6$ -Gemisches in Deuterotoluol zeigt Signale bei folgenden Verschiebungen:  $^1\text{H}$ -NMR (Bruker-AC-250-Spektrometer (250.134 MHz); Raumtemperatur; Referenz:  $\delta(\text{C}_7\text{D}_8\text{H})$ ):  $\delta = 2.09$ ;  $^{27}\text{Al}$ -NMR (Bruker-AMX-300-Spektrometer; Raumtemperatur; externe Referenz:  $\delta([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})$ ):  $\delta = 0$ . Nach einer Reaktionszeit von wenigen Tagen bei  $-20^\circ\text{C}$ :  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\omega_{1/2}[\text{Hz}]) = 2.07$  (10), 2.03 (10) (beide mit geringer Intensität), 1.93 (2), 1.85 (3), 1.78 (3), 1.60 (3) (letzte im Verhältnis von ca. 3:3:2);  $^{27}\text{Al}$ -NMR:  $\delta(\omega_{1/2}[\text{Hz}]) = 110$  (br., schwach),  $-21$  (550),  $-83$  (260). Nach ca. einem Monat bei  $-20^\circ\text{C}$ :  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\omega_{1/2}[\text{Hz}]) = 1.85$  (2), 1.74 (2), 1.60 (2) (im Verhältnis von ca. 2:3:4);  $^{27}\text{Al}$ -NMR:  $\delta(\omega_{1/2}[\text{Hz}]) = 110$  (br. schwach),  $-21$  (520),  $-82$  (260). Nach ca. drei Monaten und zwischenzeitlichem Tempern bei  $120^\circ\text{C}$ :  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\omega_{1/2}[\text{Hz}]) = 1.57$  (scharf, s),  $^{27}\text{Al}$ -NMR:  $\delta(\omega_{1/2}[\text{Hz}]) = -19$  (500, schwach),  $-81$  (360),  $-114$  (sehr schwach,  $[\text{Cp}^*\text{Al}]^+$ ).<sup>[2a]</sup> Diese NMR-spektroskopischen Ergebnisse deuten auf einen komplexeren Reaktionsablauf im Vergleich zur Umsetzung zwischen  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  und  $\text{AlCl}_3$  hin.<sup>[2a]</sup>
- [13] Siehe z. B. die elektrochemische Reduktion von  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Spezies zu elementarem Aluminium oder die Herstellung von einfachen organischen Aluminium(III)-Verbindungen aus Aluminium und Alkylhalogeniden: K. Ziegler, H. Lehmkuhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 283, 414–424; W. Kautek, W. Fromberg, J. A. de Hek, *Metalloberfläche* **1992**, 46, 67–74; J. Fischer, *Metalloberfläche* **1996**, 50, 183–184; A. Ecker, H. Schnöckel, *VDI-Nachrichten* **1996**, 50, 22; H. Köhnlein, H. Schnöckel, *Aluminium* **1997**, 73, 766–767.
- [14] Durch deren anschließende Disproportionierung würden zusätzliche  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Spezies gebildet, was zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Entstehung der gewünschten Endprodukte führen sollte.

## Racematspaltungen mit Substanzfamilien\*\*

Ton Vries,\* Hans Wynberg,\* Erik van Echten, Jan Koek, Wolter ten Hoeve, Richard M. Kellogg, Quirinus B. Broxterman,\* Adri Minnaard, Bernard Kaptein, Sietse van der Sluis,\* Lumbertus Hulshof und Jaap Kooistra

Die Racematspaltung von Traubensäure durch Louis Pasteur ist ein Meilenstein der Stereochemie.<sup>[1,2]</sup> Diese Umsetzung eines Racemats mit einem chiralen Auxiliar als Reagens zur Racematspaltung und die Trennung der gebildeten Diastereomere sind als „klassische Racematspaltung“ bekannt.<sup>[3]</sup> Auch 150 Jahre später wird dieses „Trial-and-error“-Verfahren noch angewendet.<sup>[4]</sup> Trotz zahlreicher Versuche<sup>[3]</sup> mit computergestützten Modellen,<sup>[5]</sup> genauer Untersuchungen der Kristallstrukturdaten diastereomerer Salze<sup>[6]</sup> oder ihrer Energiedifferenzen<sup>[7]</sup> sowie empirischer Korrelationen<sup>[8]</sup> gelang es bisher nicht, eine Hypothese oder gar eine Theorie zu entwickeln, die als Basis für eine verlässliche Methode zur Racematspaltung dienen könnte.

Auf der Suche nach einem effizienten und verlässlichen Verfahren zur Racematspaltung wandten wir uns einem kombinatorischen Ansatz zu, da diese Methode sich in letzter Zeit als vielversprechend für die Leitstruktursuche bei Pharmazeutika erwiesen hat.<sup>[9]</sup> Schon eine elementare Form dieses Ansatzes führte zu den hier beschriebenen, beachtlichen Erfolgen.

Beim klassischen Standardverfahren zur Racematspaltung wird ein chirales Reagens zum Racemat gegeben und die Kristallisation eines der beiden diastereomeren Salze abgewartet. Wir hofften daher, daß durch die gleichzeitige Zugabe mehrerer Reagentien zur Racematspaltung die langwierige Suche nach einem geeigneten Reagens verkürzt würde. Ferner könnte die Zugabe mehrerer Reagentien zum Ausfallen des schwerstlöslichen diastereomeren Salzes führen, womit die Notwendigkeit entfallen würde, den Trennprozeß mit jeweils einem Reagens zur Racematspaltung zu wiederholen. Zu unserer großen Überraschung bildete sich nach der gleichzeitigen Zugabe mehrerer Reagentien aus einer „Familie“ (zur Definition siehe unten) zur Lösung eines Racemats gewöhnlich sehr schnell ein kristalliner Niederschlag eines diastereomeren Salzes. Enantiomerenüberschüsse und Ausbeuten waren dabei gut bis sehr gut. Die Ergebnisse eines Teils der mehr als 200 erfolgreichen Trennungen,<sup>[10]</sup> die wir während des vergangenen Jahres durchgeführt haben, sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben. Fast immer sind sowohl die Ausbeute als auch der Enantiomerenüberschuß (*ee*) höher als

[\*] Dr. T. Vries, Prof. Dr. H. Wynberg, E. van Echten, J. Koek, Dr. W. ten Hoeve, Prof. Dr. R. M. Kellogg  
Syncom BV  
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)  
Fax: (+31) 50-363-4875  
E-mail: T.Vries@chem.rug.nl

Dr. Q. B. Broxterman, Dr. A. J. Minnaard, Dr. B. Kaptein  
Organic Chemistry & Biotechnology Section, DSM Research,  
P.O. Box 18, 6160 MO Geleen (Niederlande)

Dr. S. van der Sluis, Prof. Dr. L. Hulshof, Dr. J. Kooistra  
DSM Andeno, P.O. Box 81, 5900 AB Venlo (Niederlande)

[\*\*] Dr. Ton Vries ist der Entdecker dieser neuen Methode.