Über einige Aluminiumbromid-Ether-Addukte: Strukturen in Lösung und im festen Zustand

Aluminium Bromide Ether Adducts: Structures in Solution and in the Solid State Linda Jakobsmeier, Ingo Krossing, Heinrich Nöth*, Martin J. H. Schmidt Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München

Z. Naturforsch. **51 b,** 1117–1126 (1996); eingegangen am 29. Januar 1996

Aluminiumtribromide-monoglyme, Aluminiumtribromide-diglyme, Aluminiumtribromide-1,4-dioxane, ω -Bromo-tetra(ethylenoxo)-aluminiumdibromide Dimer, (15-Crown-5)aluminium dibromide tetrabromoaluminate

Monoglyme forms a molecular 1:1 adduct with AlBr $_3$ which dissociates into the ions AlBr $_2$ (DME) $_2^+$ and AlBr $_4^-$ in DME, CH $_2$ Br $_2$ and CDCl $_3$ as solvents. A hexacoordinated Al center is present in the solid adduct AlBr $_3$ -diglyme. The oxygen and bromine atoms are arranged in a meriodional configuration as shown by X-ray crystallography. However, in solution dissociation occurs into AlBr $_2$ (diglym) $_2^+$ and AlBr $_4^-$. Not unexpectedly, AlBr $_3$ forms the adduct AlBr $_3$ -2THF with tetrahydrofuran. The dioxane adduct AlBr $_3$ -diox is polymeric in the solid state and has a chain structure with pentacoordinated trigonal-bipyramidal Al centers. The Br atoms are arranged in a slightly distorted trigonal plane. In solution, the presence of tetracoordinated Al is indicated by 27 Al NMR spectroscopy. AlBr $_3$ cleaves one of the C-O bonds of 12-crown-4 leading to the dimer of ω -bromo-tetra(ethyleneoxy)aluminium dibromide. This dimer contains pentacoordinated Al centers as proven by X-ray structure analysis. In contrast, the adduct of AlBr $_3$ with 15-crown-5 is most likely an ionic compound, and is best described as [AlBr $_2$ (15-crown-5)]AlBr $_4$ based on 27 Al NMR and IR data.

Einleitung

Aluminiumtrihalogenide AlX_3 (X = Cl, Br, I), insbesondere aber AlCl₃, sind wichtige Katalysatoren für viele Reaktionen in der organischen Synthese. Auch deshalb ist die Chemie von AlCl₃ sehr gut untersucht, vor allem seine Funktion als Lewis-Säure [1]. AlCl₃ bildet mit vielen neutralen und anionischen Basen Addukte, wobei das Al-Zentrum Koordinationszahlen (KZ) von 4 bis 6 annehmen kann. Aber selbst bei Vorliegen scheinbar einfacher stöchiometrischer Verhältnisse ergaben Strukturuntersuchungen, daß diese Addukte komplexer gebaut sind. Beispielsweise liegen in der Reihe der Pyridinaddukte AlCl₃·py_n nicht nur einfache Koordinationsverbindungen sondern auch salzartige Verbindungen wie [AlCl₂ py₄]AlCl₄ vor [2a]. Ähnliches gilt für die Ammoniak- [2b], Acetonitril- [2c] und Dimethylsulfoxid-Addukte [2d]. Wie NMR-Studien und Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit belegen, treten in Lösungen von AlCl₃ in Diethylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Diglyme nicht nur Addukte AlCl₃·nOR₂ auf,

AlBr₃-Addukte mit Monoglyme und Diglyme

Die Umsetzung von AlBr₃ in Toluol mit Monoglyme oder Diglyme führt nach Gl. (1) zu den

sondern es erfolgt auch eine Dissoziation in Ionen [3]. Als Anion entstehen das Tetrachloroaluminat-Ion AlCl₄ und, je nach der Natur des Ethers, das entsprechende, solvatisierte AlCl₂-Kation mit Aluminium der KZ = 4, 5 oder 6. Ether-Addukte des AlBr₃ sind im Gegensatz zu jenen des AlCl₃ vergleichsweise noch wenig untersucht worden. Gut charakterisiert sind $AlX_3 \cdot OMe_2$ (X = Cl, Br), AlX₃·2OMe₂ und AlX₃·OEt₂ [4a]. AlCl₃·OEt₂ ist eine typische Molekül-Verbindung mit tetrakoordiniertem Al-Atom, wie eine Kristallstrukturbestimmung zeigt [4b]. Das im Vergleich mit Cl größere Br-Atom und die geringere Stärke der Al-Br-Bindung könnten im Falle des AlBr₃ zu einer unterschiedlichen Chemie führen. Dies war einer der Gründe, die uns zur Untersuchung des Verhaltens von AlBr₃ gegenüber den nichtcyclischen Ethern Monoglyme (Dimethoxyethan = DME) und Diglyme, sowie den cyclischen Ethern Tetrahydrofuran. Dioxan (diox) sowie von zwei Kronenethern veranlaßte.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Nöth.

1:1-Addukten 1 und 2.

$$AlBr_3 + L \Rightarrow AlBr_3 \cdot L$$
1: L = DME; 2: L = diglym

Beide Verbindungen sind in unpolaren oder schwach polaren, aprotischen Lösemitteln schwer bis sehr schwer löslich. Sie lösen sich jedoch gut in Tetrahydrofuran. Die δ^{27} Al-Werte von THF-Lösungen von 1 legen mit δ^{27} Al = 56 das Vorliegen von pentakoordinierten Al-Zentren nahe. Eine AlBr₃-Lösung in THF zeigt allerdings ein Signal mit der gleichen chemischen Verschiebung, so daß ein Ligandenaustausch zu AlBr₃·2THF stattgefunden haben könnte. In der Tat bleibt nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile aus der Lösung das THF-Addukt AlBr₃·2THF zurück [5].

Da von 1 keine Einkristalle gewonnen werden konnten, basiert der Strukturvorschlag für 1 auf der Analyse seines IR-Spektrums. Für die Al-Br-Valenzschwingungen [6] beobachtet man drei starke bis sehr starke Banden bei 473(st), 395(sst) und 380(st) cm⁻¹. Dies legt ein trigonal-bipyramidal konfiguriertes Molekül nahe mit den O-Atomen in einer axialen und einer äquatorialen Position, und demzufolge mit einem Br-Atom in axialer Stellung. Der Al-Br_{ax}-Valenzschwingung ordnen wir die Bande bei 380 cm⁻¹ zu, die beiden anderen Banden den AlBr₂-Valenzschwingungen der äquatorial angeordneten Br-Atome [7]

Lösungen von 1 in DME zeigen im 27 Al-NMR-Spektrum [8] drei Signale bei $\delta = 83$, 56 und 19 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 1:0,3:1. Dies spricht für eine Dissoziation nach Gl. (2) mit einer Gleichgewichtskonstante von $K_c \approx 11$. Diese Dissoziation wird durch die FUOSS-KRAUSS-Kurve [9] mit einer Steigung von k = 0 bestätigt.

2 AlBr₃·DME
$$\Leftrightarrow$$
 AlBr₂(DME)₂⁺ + AlBr₄⁻ (2)
3 AlBr₃·DME \Leftrightarrow AlBr₂(DME)₂⁺ + Al₂Br₅⁻
+ DME (3)

1 dissoziiert in CH_2Br_2 nicht nur nach Gl. (2), sondern, wie die Steigung der Fuoss-Krauss-Gerade mit k = -0.8 zeigt nach Gl. (3). Die in Gl. (2) aufgezeigten Spezies werden durch 27 Al-NMR-Signale bei 83 (AlBr₄ $^-$) [8], 55 (**1**) und 26 ppm ([AlBr₂(DME)₂]⁺) repräsentiert. Daneben liegt noch ein breites Signal bei 79 ppm vor, das wir dem Al_2Br_5 $^-$ -Ion zuordnen. Bei kleiner Konzentration ($c \approx 0.05$ M) werden die Signale deutlich schmäler.

So nimmt die Halbhöhenbreite des AlBr₄⁻-Signals der gesättigten Lösung von 80 auf 30 Hz in der verdünnten Lösung ab, die der Verbindung 1 von 1020 auf 280 Hz, und die des Kations von 520 auf 180 Hz. Dies spricht dafür, daß ein dynamisches Gleichgewicht vorliegt, für das auch der Befund spricht, daß nur zwei ¹H-NMR-Signale bei 3,53 und 3,38 im Intensitätsverhältnis von 2 : 3 beobachtet werden. In der verdünnten Lösung läßt sich noch ein sehr schwaches ²⁷Al-NMR-Signal bei δ = 16 ppm erkennen, das wahrscheinlich von einem isomeren AlBr₂(DME)₂⁺-Kation stammt. Ob das Kation **A** oder das Kation **B** die dominierende kationische Spezies ist, ließ sich nicht ermitteln.

Werden AlBr₃ oder 2 in Diglyme gelöst, dann zeigen diese Lösungen nur zwei ²⁷ Al-NMR Signale bei $\delta = 78 \text{ (h}_{1/2} = 27 \text{ Hz)} \text{ und } \delta = 11 \text{ ppm (h}_{1/2} = <1000 \text{ m})$ Hz). Diese δ -Werte entsprechen einem tetrakoordinierten und einem hexakoordinierten Al-Atom. Der stärker entschirmte Al-Kern belegt die Gegenwart des AlBr₄⁻-Anions [8]. Das zweite Signal ist wegen der relativ kleinen Dielektrizitätskonstante des Diglymes sicher keinem Al(diglyme)₂³⁺zuzusprechen, zumal für das Al-Zentrum des Kations ein symmetrisches AlO₆-Polyeder zu erwarten wäre, was wie für Al(OH₂)₆³⁺ [8] zu einem scharfen Al-NMR-Signal führen müßte. Die beobachtete Linienbreite von ≈ 500 Hz spricht für eine relativ geringe Symmetrie am Al-Kernort, was mit der Bildung eines mit Diglyme solvatisierten [AlBr₂(diglyme)₂]⁺-Kations. In diesem Kation würde jedes Diglyme-Molekül nur jeweils zwei O-Atome zur Koordination zur Verfügung stellen. In summa können folgende Dissoziationsreaktionen angenommen werden:

2 AlBr₃·diglyme
$$\Leftrightarrow$$
 AlBr₄⁻ + [AlBr₂(diglyme)₂]⁺(4)
3 AlBr₃ + 2 diglyme \Leftrightarrow AlBr₂(diglyme)₂⁺ + Al₂Br₇⁻ (5)
3 AlBr₃ + diglyme \Leftrightarrow Al₂Br₅(diglyme)⁺ + AlBr₄⁻ (6)

Jedoch läßt sich aus den beiden Signalintensitäten nicht abschätzen, ob die in Gl. (4) angenommene Dissoziation wirklich realisiert ist. Die nach Fuoss-Krauss [9] ermittelte Ionenpaarbildung wird durch das Dissoziationsgleichgewicht (4). beschrieben. Allerdings ist die Steigung der Fuoss-Krauss-Kurve nicht exakt 0.. Dies legt nahe, daß zusätzlich zu der nach Gl. (4) beschriebenen Ionenpaarbildung in geringem Umfang auch eine Dissoziation nach den Gleichungen (5) und (6) stattfindet, wobei es wahrscheinlicher ist, daß Gl. (5) zutrifft.

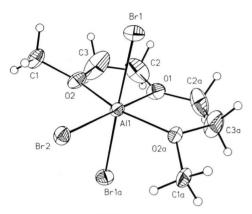


Abb. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von $AlBr_3 \cdot diglyme(2)$. Die thermischen Ellipsoide umschreiben 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Frage nach der Struktur der Verbindung 2 im festen Zustand wurde durch eine Kristallstrukturuntersuchung beantwortet. Abb. 1 zeigt, daß das Aluminium-Atom hexakoordiniert ist und daß eine Molekülverbindung vorliegt. Die Br- und O-Atome liegen in meridionaler Anordnung vor. Das Molekül besitzt wegen der speziellen Lage der Atome All, Br2 und O1 auf einer zweizähligen Drehachse C₂-Punktsymmetrie. Dementsprechend ist der O1-A11-Br2-Bindungswinkel 180°. Das O1 gegenüberliegende Br-Atom besitzt mit 2,377(3) Å einen kürzeren Abstand zum Al-Zentrum als die Atome Br2 und Br2a mit 2,481(1) A. Gleiches gilt für die Al-O-Atomabstände; die All-O1-Bindung ist um 0,01 Å kürzer als die Al1-O2 (bzw. O2a)-Bindung. Im Vergleich mit den Al-O-Bindungen von 1,92 -1,96(1) Å in $AlCl_2(THF)_4^+$, das wie **2** ebenfalls über ein hexakoordiniertes Al-Atom verfügt, sind die Al-O-Bindungen in 2 somit erheblich länger. Die stärkste Abweichung von der Oktaedersymmetrie weist der O2-Al1-O2a-Bindungswinkel mit 160,0(4)° auf. Die Bindungswinkel C1-O2-Al1 und C2-O1-C2a betragen 127.7(5) bzw. 127(1)°, und auch die Bindungswinkel im Fünfring O2-C3-C2 sowie C3-C2-O1 sind mit 112(1) und 116(1)° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel etwas aufgeweitet.

AlBr₃-Addukt mit Tetrahydrofuran

Aluminiumtribromid setzt sich in Toluol mit Tetrahydrofuran (THF) zum löslichen Addukt AlBr₃·2THF [5] um, das man auch aus 1 und THF erhält. Sein ²⁷Al-NMR-Signal bei δ = 57 ppm belegt die Pentakoordination des Al-Atoms. Der δ -Wert ist der gleiche wie der einer Lösung von AlBr₃ in THF $(\delta = 57 \text{ ppm})$. Zusätzlich beobachtet man in der THF-Lösung aber noch ein weiteres, breites Signal bei $\delta = 18$ ppm geringer Intensität. Dieses zeigt die Gegenwart einer hexakoordinierten Al-Spezies an. Wahrscheinlich handelt es sich um die kationische Spezies AlBr₂(THF)₄⁺. Die Linienbreite des ²⁷Al-NMR-Signals von AlBr₃·2THF in Toluol-Lösung ist mit 270 Hz deutlich kleiner als in THF (≈ 450 Hz). Es ist daher anzunehmen, daß in THF-Lösung das AlBr₃·2THF-Addukt mit THF Molekülen einem Ligandenaustausch unterliegt, daß aber auch Dissoziation in AlBr₄ und in solvatisiertes AlBr₂⁺ stattfindet. Die erhebliche Signalbreite des Addukts vereitelt die getrennte Beobachtung des Signals für das Tetrabromoaluminat-Ion.

Versuche, die Molekülstruktur von AlBr₃·2THF röntgenstrukturanalytisch zu bestimmen, scheiterten bisher an der ungenügenden Qualität der erhaltenen Einkristalle.

Setzt man AlBr $_3$ in Toluol mit 0.5 Mol THF um, dann zeigt die Lösung zwei 27 Al-NMR-Signale, nämlich bei 83 und 92 ppm etwa im Intensitätsverhältnis 1:1. Diese Signale sind Al $_2$ Br $_6$ ·Toluol [10] und AlBr $_3$ ·THF [8, 10] zuzuordnen.

AlBr₃-Addukt mit 1,4-Dioxan

AlBr₃ addiert, wie wir fanden, 1,4-Dioxan (= diox) im Molverhältnis 1:1, wobei die Umsetzung in Toluol kristallines AlBr₃·O₂C₄H₈ liefert. Das ²⁷Al-NMR-Signal des Addukts weist mit δ = 94 ppm das Vorliegen eines *tetra*-koordinierten Al-Atoms nach, denn bei Zugabe von weiterem Dioxan bis zum Molverhältnis AlBr₃: diox = 1:3 verschiebt sich das Signal unter erheblicher Linienverbreiterung (von

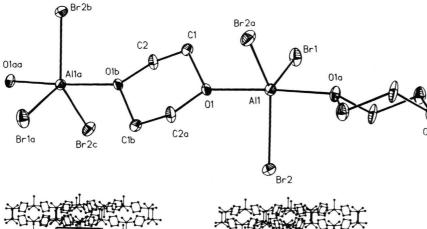


Abb. 2. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von AlBr₃·O₂C₄H₈. Es sind zwei Moleküle gezeigt. Die Al-Zentren sind pentakoordiniert.

300 nach 870 Hz) zu höherem Feld. Beträgt das Der mit

Abb. 3. Stereoplot der Elementarzelle von AlBr₃·O₂C₄H₈. Blick auf die [001]-Ebene. Die Molekül-Ketten sind längs zur b-Achse angeordnet.

300 nach 870 Hz) zu höherem Feld. Beträgt das Molverhältnis AlBr₃: diox = 1 : 2, dann liegt die 27 Al-Resonanz bei δ = 84 ppm, während beim Molverhältnis 1 : 3 δ = 71 ppm erreicht wird. Diese Daten belegen, daß mit steigendem Dioxan-Anteil in der Lösung *penta*-koordinierte Al-Zentren gebildet werden entsprechend einem Addukt AlBr₃· 2 $O_2C_4H_8$, daß aber auch ein rascher Austausch von gebundenem und freiem Dioxan gemäß Gl. (7) erfolgt. Dementsprechend beobachtet man auch nur ein einziges 1 H-NMR-Signal, das sich mit steigendem Dioxan-Anteil zu niedrigerem Feld verschiebt.

$$AlBr_3 \cdot diox + diox \Leftrightarrow AlBr_3 \cdot 2 diox$$
 (7)

Aus der Toluol-Lösung von AlBr₃(diox)_n (n < 1.5) kristallisiert AlBr₃·diox in farblosen Nadeln des monoklinen Kristallsystems. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt Abb. 2. Ersichtlich ist, daß AlBr₃·diox im festen Zustand keine tetrakoordinierten, sondern *penta*koordinierte Al-Atome in trigonal-bipyramidaler Umgebung enthält, wobei die O-Atome die apicalen, die Br-Atome die äquatorialen Positionen besetzen.

Das AlBr₃·O₂C₄H₈-Molekül besitzt eine kristallographisch bedingte zweizählige Drehachse, auf der das Al-Atom und ein Br-Atom liegen. Die Al-Br-Bindungen sind ungleich lang. So ist die Bindung All-Br1 um 0.13 Å kürzer als die All-Br2-Bindung. Dieser Unterschied führt auch zu ungleichen Br-Al-Br-Bindungswinkeln. Die kleineren Br1-Al-Br2 (bzw. 2a)-Winkel betragen 115.09(6)°.

Der mit $129.8(1)^{\circ}$ größere Br2-Al1-Br2a-Winkel resultiert wahrscheinlich dadurch, daß das Dioxan-Molekül die dreizählige Symmetrie, die für eine planare AlBr₃-Einheit erwartet wird, stört. Diese Abweichung von der Idealgeometrie erstreckt sich auch auf den O1-Al1-O1a-Bindungswinkel mit $172.4(3)^{\circ}$.

Die OC2-Ebenen der beiden koordinierten Dioxan-Moleküle stehen in einem Winkel von 73.9° zueinander, wobei die Summe der Bindungswinkel an den O-Atomen mit 347.8° auf einen Bindungszustand zwischen einer sp²- und einer sp³-Hybridisierung hinzuweisen scheint. Die Al1-Ol-Bindungslänge beträgt 2.052(4) Å und ist damit etwas länger als die 2.017(1)Å lange Al-O-Bindung in der Verbindung AlCl₃·2diox [11]. Die Verbindung AlBr₃·O₂C₄H₈ besitzt somit in Lösung und im festen Zustand unterschiedliche Struktur.

AlCl₃·2diox enthält pentakoordinierte Al-Atome in trigonal-bipyramidaler Umgebung und ist deshalb als Dioxan-Solvat eines kettenpolymeren [AlCl₃·O₂C₄H₈]_n zu formulieren [11]. Die Kettenstuktur ist der von AlBr₃·diox sehr ähnlich.

AlBr₃-Addukte mit Kronenether

1,4-Dioxan kann als der einfachste Kronenether aufgefaßt werden. Daher interessierte uns das Verhalten von AlBr₃ gegenüber typischen Kronenethern, von denen wir 12-Krone-4 und 15-Krone-5 untersuchten.

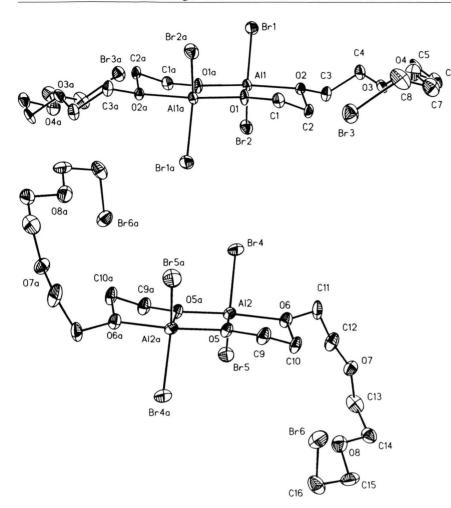


Abb. 4. ORTEP-Plots der beiden unabhängigen Moleküle [Br(C₂H₄O)₄AlBr₂]₂. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 25-proz. Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelas-

Die Umsetzung von AlBr₃ in Toluol mit 12-Krone-4 führt sofort zu einem schwerlöslichen Pulver, das analytisch der Verbindung AlBr₃·O₄C₈H₁₆ entspricht. Das Addukt liefert sowohl im 1 H- als auch im 13 C-NMR-Spektrum jeweils nur ein einziges Signal. Dies spricht für die symmetrische Bindung des Kronenethers an das Al-Zentrum oder für fluktuierendes Verhalten. Letzteres ist wahrscheinlicher, da die 27 Al-Resonanz bei $\delta = 60$ ppm auftritt, und damit auf die Pentakoordination des Al-Zentrums hinweist.

Wird die Umsetzung zwischen $AlBr_3$ und 12-Krone-4 bei 110° C durchgeführt, fällt nur ein kleiner Teil aus der Lösung aus, und beim Abkühlen entstehen farblose Kristalle (Ausbeute 12%). Deren 27 Al-NMR-Spektrum weist mit einem Signal bei $\delta = 52$ ppm ebenfalls auf pentakoordinierte Al-

Atome hin. Daß jedoch kein isomeres Addukt vorliegen kann, belegt das $^1H\text{-NMR-Spektrum}$ mit 8 Signalen im Intensitätsverhältnis 4:2:2:2:4:2, von denen alle bis auf eines eine Triplett-Struktur erkennen lassen. Das Singulett liegt bei $\delta=3,02$ ppm. Die Elementaranalyse (C, H, Al) entspricht zwar einem 1:1-Addukt, jedoch sind nur zwei Drittel des theoretischen Br-Gehalts argentometrisch erfaßbar. Hieraus folgt, daß eine Etherspaltung zu $Br(C_2H_4O)_4AlBr_2$ stattgefunden hat.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Folgerung (vgl. Abb. 4). Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe PĪ mit Z = 4. Es liegen somit zwei kristallographisch unabhängig Moleküle und zwar jeweils als Dimere vor. Jedes der beiden voneinander unabhängigen Dimeren besitzt ein kristallographisch bedingtes

Tab. I. Bindungslängen und -winkel der Verbindungen AlBr₃·diglyme, AlBr₃·diox und [AlBr₂(OC₂H₄)₄Br]₂.

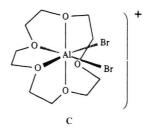
Verbindung	AlBr ₃ ·diglyme	AlBr ₃ [A	$lBr_2(OC_2)$	$[H_4)_4 Br]_2$
Al1-Br1	2.481(1)	2.284(3)	2.317(3)	2.305(3)*
Al1-Br2	2.377(3)	2.307(1)	1.798(6)	1.808(7)
Al1-O1	1.933(9)	2.052(4)	1.991(6)	1.965(7)
A11-O2	1.943(6)	_	1.849(6)	1.870(7)
All-Ola	_	2.052(4)	114.1(1)	114.4(1)
Br1-Al1-Br2	91.54(8)	115.09(6)	121.5(3)	125.2(7)
Br2-Al1-O2	100.0(2)	_	95.882)	94.3(2)
Br2-Al1-O1	180	88.6(1)	93.7(2)	96.5(2)
Br1-Al1-O1	88.46(8)	93.8(1)	_	_
Br2-Al1-Br2a	176.9(2)**	129.8(1)	75.5(3)	75.5(3)
O1-Al1-O1a	160.0(4)***	172.4(3)	156.6(3)	156.1(3)
O2-Al1-O1a	80.0(2)	_	81.1(3)	80.7(3)

Die mit * markierte Spalte enthält die Daten des zweiten Moleküls mit dem Zentralatom Al2. Es sind jeweils die zum ersten Molekül, mit dem Zentralatom Al1, äquivalenten Bindungen und Winkel angegeben. ** Entspricht dem Winkel Br1-Al1-Br1a. *** Entspricht dem Winkel O2-Al1-O2a.

Inversionszentrum. Es handelt sich um Dimere des ω -Brom-tetra(ethylenoxy)aluminiumdibromids, die über fünffach koordinierte Al-Atome verfügen. Das Grundgerüst besteht aus einem planaren $\mathrm{Al_2O_2}$ -Vierring, der durch Dimerisierung der Alkoxyaluminiumdibromid-Einheit über Al-O-Bindungen entsteht. An die Al-Atome dieses Vierrings koordiniert zusätzlich jeweils ein Ethersauerstoffatom. In den Bindungsparametern des Grundgerüsts unterscheiden sich die beiden voneinander unabhängigen Moleküle praktisch nicht (siehe Tab. I), wohl aber in der Konformation der Seitenkette, wie der Abb. 4 zu entnehmen ist.

Die Einwirkung von 15-Krone-5 auf AlBr₃ in Toluol führt zu einer schwerlöslichen Verbindung der Zusammensetzung AlBr₃·0.5(O₅C₁₀H₂₀). Ihr IR-Spektrum weist eine scharfe und starke Bande bei 400 cm⁻¹ auf, Hinweis auf das Vorliegen von AlBr₄⁻ [6b]. Hinzu kommen zwei weitere Banden bei 426 und 414 cm⁻¹, die der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung einer AlBr₂-Gruppe zugeordnet werden können. Das Addukt ist danach als [cis-AlBr₂(O₅C₁₀H₂₀]AlBr₄ zu formulieren. IR-Banden, denen CO-Valenzschwingungen zugeordnet werden können, finden sich bei 1096 (mittelstark), 1080 (sehr stark) und 956 cm⁻¹ (stark). Dies

sind weniger Banden, als man erwarten könnte, Hinweis darauf, daß die Symmetrie des Kations verhältnismäßig groß ist, was dann der Fall wäre, wenn, wie in C dargestellt, vier der fünf O-Atome mit dem Al-Atom koordinieren.



In THF ist das Addukt zwar schlecht löslich, jedoch läßt sich ein 27 Al-NMR-Spektrum aufnehmen. Es zeigt Signale bei δ = 80, 44 und -3.7 ppm.

Das Hochfeldsignal spricht für das Vorliegen eines hexakoordinierten Kations, das Signal bei 80 ppm kann AlBr₄ zugewiesen werden, jedoch ist es nicht, wie für freies AlBr₄ üblich, sehr scharf [8, 10], sondern breit, Hinweis auf einen Austauschprozeß. Unerwartet ist das Signal bei 44 ppm, das pentakoordiniertes Al anzeigt. Seine Intensität ist jedoch sehr gering. Die beobachtete chemische Verschiebung spricht gegen die Bildung von AlBr₃·2THF, das durch Substition der Liganden entstanden sein könnte.

Diskussion

Mit Monoglyme (DME) reagiert AlBr₃ zu einem 1:1-Addukt, das im festen Zustand über ein pentakoordiniertes Al-Atom verfügt und in polaren wie weniger polaren Lösungsmitteln dissoziiert, wobei zur Ionenpaarbildung zwei Moleküle erforderlich sind, wie Gl. (2) zeigt. Im Gegensatz dazu reagiert AlCl₃ mit DME zu einem Salz mit dem Kation [AlCl₂(DME)₄]^{+[12]}. Ionen entstehen im Falle von 1 erst in DME-Lösungen, wobei die Frage offen bleibt, ob in dieser Lösung das AlBr₂-Kation zwei oder vier Moleküle DME bindet.

Im festen Zustand erweist sich auch AlBr₃·diglyme als Molekülverbindung und zwar mit hexakoordiniertem Al-Atom und meridionaler Anordnung der Br-Atome. In Lösung entstehen Ionenpaare aus zwei Molekülen. Dies entspricht dem Verhalten von AlCl₃·diglyme [4], das in Diglyme-Lösung praktisch vollständig in AlCl₄⁻ und AlCl₂(diglyme)_n⁺ dissoziiert.

Die Reaktion cyclischer Ether mit AlBr₃ führt im Falle von THF zum Addukt AlBr₃·2THF [5, 13], dessen Struktur allerdings nicht röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Damit bleibt die Frage offen, ob diese Verbindung wie AlCl₃·2THF als Molekülverbindung AlBr₃(THF)₂ oder als Salz [AlBr₂·4THF]AlBr₄ vorliegt. Beide Isomere wurden für AlCl₃·2THF beobachtet [5, 14, 15].

Dioxan setzt sich mit AlBr₃ zu einem 1:1-Addukt um. In Lösung liegt es als Molekülverbindung mit tetrakoordiniertem Al-Atom vor, die im Kristall zu Ketten mit pentakoordinierten Al-Atomen assoziiert. Analoge Ketten liegen auch im AlCl₃·2diox vor [11], wobei eines der beiden Dioxanmoleküle als Kristallsolvens in das Gitter eingebaut ist. Ein Addukt AlBr₃·2diox wurde nicht isoliert, obwohl dieses Addukt nach ²⁷Al-NMR-Daten in Lösung entsteht.

Auch Kronenether reagieren mit AlBr₃ zu Addukten. Das molekulare 1:1-Addukt mit 12-Krone-4 ist in siedendem Toluol nicht staerfolgt Etherspaltung zu ω -Brom-Es tetra(ethylenoxy)aluminiumdibromid. Andererseits ist das Addukt (AlBr₃)₂·O₅C₁₀H₂₀ von 15-Krone-5 mit AlBr₃ ionisch aufgebaut. Hierauf gibt bereits die Zusammensetzung des 15-Krone-5 Addukts einen ersten Hinweis. Hinzu kommt, daß die Strukturuntersuchungen an den Kronenetheraddukten des AlCl₃ mit 12-Krone-4, 15-Krone-5, sowie 18-Krone-6 deren ionischen Aufbau eindeutig belegen [12, 17]. Gegenüber den verschiedenen Ethern verhalten sich die Aluminiumtrichlorid und -tribromid somit ähnlich wie AlH₃ gegenüber tertiären Aminen: mit nichtcyclischen Aminen entstehen monomere oder polymere Addukte, mit cyclischen Aminen werden darüber hinaus auch Salze vom Typ [AlH₂L]AlH₄ mit penta-bzw. hexakoordiniertem Al im Kation gebildet [18].

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von Reinststickstoff unter Verwendung wasserfreier Lösemittel durchgeführt. AlBr₃, aus den Elementen synthetisiert [19], stand in abgeschmolzenen Ampullen abgefüllt, zur Verfügung. Es diente zur Herstellung standardisierter Lösungen durch Auflösen in Toluol oder in dem entsprechenden Ether bei tiefer Temperatur.

Die ²⁷Al-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WP200 Kernresonanzspektrometer bei 52.114 MHz Meßfrequenz registriert. Als externer Standard diente eine 1M wässerige AlCl₃-Lösung. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-FT-IR-Gerät. Al wurde komplexometrisch, Bromid argentometrisch bestimmt.

Aluminiumtribromid-dimethyoxyethan 1: Zu einer Lösung von 2,62 g AlBr₃ (9,38 mmol) in 50 ml Toluol werden unter Rühren 880 mg Dimethoxyethan (9,38 mmol), gelöst in 10 ml Toluol, unter Rühren getropft. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag des Addukts, der nach 1 h mit einer Glasfritte abgetrennt und mit 10 ml Toluol gewaschen wird. Das Addukt ist in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich. In CHCl₃, Ether und Dimethoxyethan löst sich das Addukt nur wenig im Gegensatz zu THF, in dem das Addukt - allerdings unter Ligandenaustausch - sehr gut löslich ist. Ausbeute: 3,47g (98,7%), Schmp. 218 - 222°C.

C₄H₁₀O₂AlBr₃ (356.82) Ber. C 13,46 H 2,83 Al 7,56 Br 67,18%, Gef. C 12,67 H 3,15 Al 7,48 Br 67,44%.

Aluminiumtribromid-diglyme 2: Dargestellt in Analogie zu 1 aus 2,39 g AlBr₃ (8,97mmol) in 50 ml Toluol und 1,3 ml Diglyme (8,97 mmol) in 10 ml Toluol. In Kohlenwasserstoffen ist das Addukt nur sehr schwer löslich, in Ether und Diglyme löst es sich geringfügig besser. Sehr gut ist die Löslichkeit in THF. Ausbeute: 3,31 g (91.7%), Schmp. 114-117°C. Einkristalle schieden sich aus einer gesättigten Lösung in Diglyme bei langsamem Abkühlen nach längerem Stehenlassen der gebildeten Suspension ab

C₆H₁₄O₃AlBr₃ (400.87) Ber. C 17,98 H 3,52 Al 6,73 Br 59,80%, Gef. C 16,60 H 3,32 Al 6.95 Br 61,68%.

Aluminiumtribromid-bis-(tetrahydrofuran): Zu eine Lösung von 0,27 g AlBr₃ (0,99 mmol) in 15 ml Toluol wird eine Lösung von 0,16 ml THF (1,97 mmol) in 1,5 ml Toluol getropft. Die gelbe AlBr₃-Lösung entfärbt sich dabei. Im Vakuum wird auf ein Volumen von etwa 2 ml eingeengt. Aus der auf -20°C abgekühlten Lösung fallen im Laufe einiger Stunden farblose, nadelförmige Kristalle aus, die durch Filtration isoliert werden. Im Stickstoffstrom verwittern die Kristalle schnell. Ausbeute: 65 mg AlBr₃·2THF (16%), Schmp. 104 - 106°C.

C₈H₁₆O₂AlBr₃ (410,91) Ber. C 23,38 H 3,92 Al 6,57 Br 58,34 %, Gef. C 23,27 H 4,21 Al 6,7 Br 58,0 %.

 δ^{27} Al (Toluol) = 53 ppm (h_{1/2} = 140 Hz). Eine Toluol-Lösung, die AlBr₃ und THF im Molverhältnis 1:1 enthielt, zeigte Signale bei δ^{27} Al = 92 und 83 ppm im Intensitätsverhältnis von 18 : 1. Wurde AlBr₃ (0,05 g , 0,2 mmol) in 1 ml THF gelöst, dann lag das ²⁷Al-NMR-Signal bei 53 ppm (h_{1/2} = 290 Hz).

	AlBr3 ·diox	AlBr3·diglyme	Brom(tetraethylenoxo)-aluminiumdibromid
Chem. Formel	$C_4H_8AlBr_3O_2$	$C_6H_{14}AlBr_3O_3$	$C_{16}H_{32}Al_{2}Br_{6}O_{8}$
Formelmasse	354,81	400.88	885.84
Kristallgröße [mm]	0.12x14x0.28	$0.25 \times 0.4 \times 0.4$	0.2x0.25x0.25
Krisatallsystem	monoclin	tetragonal	triklin
Raumgruppe	C2/c	14(1)/a	ΡĪ
$a [\mathring{A}]$	11.583(3)	11.554(3)	9.059(3)
b [Å]	6.733(2)	11.554(3)	11.648(5)
c [Å]	12.814(4)	19.072(5)	15.281(5)
α [°]	90.00	90.00	70.58(2)
β [°]	110.82(2)	90.00	86.83(2)
γ [°]	90.00	90.00	86.94(1)
$V [\mathring{A}^3]$	934.0(5)	2456.0(11)	1517.3(10)
Z	4	8	2
ρ (ber.) [Mg/m ³]	2.523	2.092	1.939
$\mu \text{ [mm}^{-1}]$	12.995	9.554	8.030
F(000)	664	1536	856
Indexbereich	$-1 \le h \le 1$	$-13 \le h \le 5$	$-10 \le h \le 8$
	$20 \le k \le 8$	$-11 \le k \le 13$	$-13 \le k \le 13$
	$-15 \le l \le 14$	$-12 \le l \le 22$	$-18 \le l \le 18$
2θ [°]	2 - 50	2 - 50	2 - 50
Temp. [K]	203	203	223
Refl. gemessen	892	2500	6375
Refl. unabhängige	761	1125	5188
Refl. beobachtet (4σ)	574	621	2544
R (int.)	0.0218	0.0860	0.1070
Zahl der Variablen	59	62	289
Wichtungsschema ¹ x/y		0.0392/0.0000	0.0371/1.7775
GOOF	0.837	0.998	1.023
$R(4 \sigma)$	0.0281	0.0485	0.0591
wR2	0.0626	0.0917	0.0902
Größte Restelektr			
dichte [e/Å ³]	0.366	0.553	0.985

Tab. II. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung. ${}^{1}w^{-1} = \sigma^{2}F_{0}^{2} + (xP)^{2} + yP;$ P = (F₀² + 2F_c²)/3.

Die ¹H-NMR-Signale von AlBr₃·2THF in Toluol-Lösung liegen bei 0.82 und 3.5 ppm. Damit sind die Protonen im Addukt im Vergleich mit freiem THF um 1.03 und 0.25 ppm besser abgeschirmt. Dies ist zunächst überraschend, da der durch die Addition von THF an AlBr₃ resultierende Oxonium-Charakter des Sauerstoffatoms eine Entschirmung der THF-Protonen verursachen sollte. Die beobachtete Hochfeldverschiebung der Protonen geht somit auf deren Wechselwirkung mit dem Toluol oder auf den paramagnetischen Effekt der Br-Atome zurück.

Aluminiumtribromid-1,4-dioxan: Zu einer Lösung von 0,98 g AlBr₃ (3,7 mmol) in 20 ml Toluol tropft man bei R. T. unter Rühren 0,32 ml 1,4-Dioxan in 10 ml Toluol zu. Aus der farblosen Lösung fallen im Laufe einiger Stunden kleine Nadeln aus, die beim Erwärmen auf 65°C wieder in Lösung gehen. Bei R. T. kristallisierten im Laufe von 14 h größere, nadelförmige Kristalle, die durch Filtration (G4-Fritte) isoliert und im Stickstoffstrom getrocknet wurden. Ausbeute: 0,41 g AlBr₃·O₂C₄H₈ (31 %), Schmp. 107 -111°C.

 $C_4H_8O_2AlBr_3$ (354,76)

Ber. C 130,54 H 2,27 Al 7,60 Br 67,56 %, Gef. C 13,56 H 2,43 Al 7.46 Br 67.35 %.

NMR: δ^{1} H (C₆D₆) = 3,21 ppm; δ^{27} Al (Toluol) = 94,5 ppm $(h_{1/2} = 295 \text{ Hz}).$

Reaktion von Aluminiumtribromid mit 12-Krone-4: a) In 50 ml Toluol werden 0,86 g AlBr₃ (3.2 mmol) gelöst und unter Rühren zur Lösung 0,56 g 12-Krone-4 (3,2 mmol), gelöst in 10 ml Toluol, getropft. Dabei fällt das Addukt aus, das abfiltriert und mit Hexan gewaschen wird. Ausbeute: 1,13 g AlBr₃·O₄C₈H₁₆ (80%). Schmp. 132 - 136 °C.

C₈H₁₆O₄AlBr₃ (442,91)

Ber. C 21,70 H 3,64 Al 6,09 Br 54,12 %, Gef. C 20,87 H 3,63 Al 6,3 Br 54,0 %.

NMR (CDCl₃): $\delta^1 H = 3.68$ ppm; $\delta^{13} C = 70.6$ ppm; $\delta^{27} Al = 53$ und 80 ppm, etwa im Intensitätsverhältnis 10 : 1; IR (cm⁻¹, Nujol): 463, 398, 369.

Dimeres ω-Brom-tetra(ethylenoxy)aluminiumdibromid: 1,0 ml $C_8H_{16}O_4$ (6,45 mmol) werden in 20 ml Toluol gelöst. Bei 110°C fügt man unter Rühren eine Lösung von 1,4 g AlBr $_3$ (5,25 mmol) in 20 ml Toluol zu. Dabei fällt sofort ein unlösliches Produkt aus, das abgetrennt, mit Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 1,2 g Br $_3$ Al(OC_2H_4) $_4$ (20,9%). Das Filtrat wird im Vakuum auf die Hälfte seines Volumens eingeengt. Bei 4°C scheiden sich im Laufe von 3 d stark lichtbrechende Kristalle aus. Ausbeute: 0,7 g Br $_2$ Al(OC_2H_4) $_4$ Br (12%); Schmp. 90 - 95°C.

C₈H₁₆O₄AlBr₃ (441,90) Ber. Al 6,11 Br⁻ 36,16%, Gef. Al 6,5 Br⁻ 35,9 %.

δ¹H (C₆D₆): 2,96 (t, 2H), 2,02 (s, 4H), 3,25 (t, 2H), 3,31 (t, 2H), 3,65 (t, 2H), 3,83 ppm (t, 4H); δ²⁷Al (C₆D₆): = 52 ppm. (h_{1/2} = 530 Hz).

Dibrom(15-Krone-5)aluminium-tetrabromoaluminat: 0,67 g 15-Krone-5 (3,05 mmol) werden in 20 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man bei 100° C unter Rühren 1,0 g AlBr₃ (3,05 mmol), gelöst in 10 ml Toluol. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach Abkühlen auf R. T. wird das Produkt abfiltriert (G3-Fritte), mit 3ml Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Verbindung löst sich in Kohlenwasserstoffen praktisch nicht und in THF nur geringfügig. Ausbeute: 1,04 g·O₅C $_{10}$ H $_{20}$ ·2AlBr $_{3}$ (27 %).

C₁₀H₂₀O₅Al₂Br₆ (753,65) Ber. C 15,94 H 2,67 Al 7,16 Br 63,61%, Gef. C 16,01 H 2,94 Al 6,74 Br 64,97%.

Röntgenstrukturanalysen: Die Messungen wurden mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer unter

Verwendung von graphitmonochromatisierter MoK_{\alpha}-Strahlung durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte durch ω -Abtastung und variabler, intensitätsabhängiger Meßgeschwindigkeit. Zur Bestimmung der Dimensionen • der Elementarzelle dienten die Winkeldaten von 20 - 30 zentrierte Reflexen. Die wichtigsten Angaben zur Bestimmung der Kristallstrukturen finden sich in Tab. II. Die Strukturen wurden mit der Pattersonmethode gelöst und über Differenzfouriersynthesen vervollständigt. Nichtwasserstoffatome werden anisotrop beschrieben. Nach Berechnung der Lagen der H-atome wurden diese mit isotroper Beschreibung und einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. Die C-C-Abstände in der Verbindung 2 sind zu kurz. Ihre Schwingungsellipsoide weisen auf Fehlordnung hin, die wir aber nicht auflösen konnten. Zur Datensammlung diente das Programm XSCANS [20], zur Strukturlösung das Programm XS [21] und zur Verfeinerung das Programm SHELXTL [22]. Weitere Angaben zu Strukturbestimmungen wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH. D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405385 (AlBr₃·diox), CSD-405386 (AlBr₃·diglyme) und CSD-405387 (Br(C₂H₄O)₄AlBr₂) angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeiten zur Chemie von Aluminiumhalogeniden und Halogenalanen, desgleichen dem Fonds der Chemischen Industrie und der Chemetall GmbH für die Unterstützung. Den Herren Peter Mayr und Sven Huber, sowie den Damen E. Kiesewetter und G. Hanatschek danken wir für Aufnahme zahlreicher NMR-und IR-Spektren.

- [1] M. J. Taylor, P. J. Brothers, Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, Kapitel 3, Herausgeber: A. J. Downs; Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, (1993); N. N. Greenwood, K. Wade, Friedel-Crafts and Related Reactions, Herausgeber: G. Olah, Interscience, New York (1963).
- [2] a) P. Pullmann, K. Hensen, J. W. Bats, Z. Naturforsch. 37b, 1312 (1982); D. M. Brown, D. T. Stewart, D. E. H. Jones, Spectrochim. Acta 29a, 213 (1973); M. Dalibart, J. Derouault, M. T. Forel, J. Mol. Struct. 70, 119 (1981);
- b) D. Richardson, T. D. Alger, J. Phys. Chem. **79**, 1733 (1975); H. Jacobs, B. Nocker, Z. Anorg. Allg. Chem. **614**, 25 (1992), ibid. **615**, 193 (1993); N. Semenenkov, E. B. Lobovski, V. B. Polyakova, I. I. Korobov, O. V. Kravchenko, Koord. Khim. **4**, 1649 (1978). b) T. Østvold, E. Rytter, C. N. Papathadoru, Spectrochim. Acta **41A**, 1277 (1986);
- c) I. R. Beattie, P. J. Jones, J. A. K. Howard, L. E. Smart, C. J. Gilmore, J. W. Akitt, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 528;
- d) J. Meunier, M. T. Forel, Can. J. Chem. **50**, 1157 (1972).

- [3] H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, Z. Naturforsch. **37b**, 29 (1982).
- [4] a) P. J. Olgren, J. P. Cannon, C. F. Smith (Jr.), J. Phys. Chem. 75, 282 (1971);
 b) B. Glavincerski, S. K. Brownstein, Can. J. Chem. 59, 3012 (1981);
 c) K. N. Semenenko, N. Ya. Turova, Zh. Neorg. Khim. 10, 2830 (1965).
- [5] P. J. Olgren, J. P. Cannon, C. F. Smith (Jr.), J. Phys. Chem. 75, 282 (1971). J. Derouault, M. T. Forel, Inorg. Chem. 16, 3207, 3214 (1977).
- [6] a) AlBr-Valenzschwingungen (Al₂Br₆, AlBr₄⁻, AlClBr₃⁻) liegen im Bereich von 500 380 cm⁻¹; K. Dehnicke, J. Weidlein, Schwingungsfrequenzen Anorganischer Verbindungen, G. Thieme Verlag, Heidelberg, 1983;
 b) R. H. Bradley, P. N. Bier. D. E. H. Jones, J. Chem. Soc. A 1971, 1397; D. H. Brown, D. T. Stewart, Spectrochim. Acta 26a, 1344 (1970).
- [7] Für die Verbindung AlBr₃·DME der Konstitution *cis*-[AlBr₂(DME)₂]- AlBr₄ werden drei Al-Br-Valenzschwingungen erwartet, für das *trans*-Isomere jedoch zwei. Ein trigonal-bipyramidal konfiguriertes Molekül der Topologie A sollte ebenfalls zu drei IR-Banden für Al-Br-Valenzschwingungen führen. Da sich die Bandenlagen im AlBr₂(15-Krone5)-Kation deutlich von jenen in 1 unterscheiden und im ²⁷Al-NMR-Spektrum die pentakoordinierte Stufe klar nachweisbar ist, sprechen alle Daten für das Vorliegen einer molekularen Struktur für 1.
- [8] NMR and the Periodic Table, Herausgeber: R. K. Harris, B. E. Mann, Academic Press, London, New York, San Francisco (1978). NMR of Newly Accessible Nuclei, Vol. 2, Herausgeber: P. Laszlo, Academic Press, London, New York, San Francisco (1983).

- [9] R. M. Fuoss, C. A. Krauss, J. Am. Chem. Soc. 55, 2387 (1933).
- [10] P. Wolfgardt, Diplomarbeit, Universität München 1972.
- [11] A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worall, Acta Crystallogr. C39, 433 (1983).
- [12] J. L. Atwood, H. Elgamal, S. G. Bott, J. A. Weeks, W. E. Hunter, J. Inclusion Phenomena 2, 367 (1984); siehe auch Lit. [15]
- [13] M. Dalibart, J. Derouault, Coord. Chem. Rev. 74, 18 (1986).
- [14] A. H. Cowley, M. C. Cushew, R. E. Davis, P. E. Riley, Inorg. Chem. 20, 1179 (1981).
- [15] N. C. Means, C. M. Means, S. G. Bott, J. L. Atwood, Inorg. Chem. 26, 1466 (1987).
- [16] O. H. Hass, E. Oldfield, Inorg. Chem. 29, 3666 (1990).
- [17] S. G. Bott, H. Elgamel, J. L. Atwood, J. Am. Chem. Soc. 107, 1796 (1985)
- [18] G. J. Palenik, Acta Crystallogr. 17, 1573 (1964); J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elma, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 113, 8183 (1991); J. L. Atwood, K. D. Robinson, C. Jones, C. L. Raston, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991, 1697; J. L. Atwood, F. R. Bennett, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, F. D. Robinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 541; J. L. Atwood, K. W. Butz, M. G. Gardiner, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, Inorg. Chem., 32, 3482 (1993).
- [19] H. Nöth, R. Staudigl, Inorg. Synthesis 22, 218 (1981)N.
- [20] Xscans, Siemens Analytical Instruments, 1990.
- [21] Programm XS in SHELXTL PLUS, Siemens analytical X-Ray Instrumens Inc. 1990.
- [22] ŠHELXL 93; G. W. Sheldrick, Universität Göttingen, (1993).