

weitere Aminosäuren als Substrate für eine radikalische stereoselektive Biohalogenierung? Sollte sich die Annahme einer radikalischen Chlorierung bestätigen, wäre neben den Reaktionen von Coenzym B<sub>12</sub> ein weiterer Enzym-induzierter Radikalprozeß entdeckt worden. Ähnlich den Reaktionen der Alkylcobalamine<sup>[11]</sup> könnte die beschriebene Halogenierung einen signifikanten Einfluß auf die Entwicklung der modernen Radikalchemie haben und wichtige Impulse für stereo- und regioselektive Radikalreaktionen liefern.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1209–1211

**Stichwörter:** Biosynthese • Chloridperoxidase • Chlor • Cyanobakterien • Radikale

- [1] a) S. L. Neidleman, J. Geigert, *Biohalogenation: Principles, Basic Roles and Application*, Halsted, New York, **1986**; b) G. W. Gribble, *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 907–911.
- [2] M. Picard, J. Gross, E. Lübbert, S. Tölzer, S. Krauss, K.-H. van Pée, A. Berkessel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1245–1247; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1196–1199.
- [3] H.-A. Wagenknecht, W.-D. Woggon, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 404–407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 390–392.
- [4] N. Itoh, M. Tsujita, T. Ando, G. Hisatomi, T. Higashi, *Phytochemistry* **1997**, 45, 67–73.
- [5] J. Dolfing, *FEMS Microbiol. Lett.* **1998**, 167, 271–274.
- [6] J. A. Kerr in *Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), 78. Aufl., CRC Press, **1997–1998**, S. 9-64–9-69.
- [7] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3901–3924.
- [8] N. Sitachitta, J. Rossi, M. A. Roberts, W. H. Gerwick, M. D. Fletcher, C. L. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7131–7132.
- [9] M. J. Garson, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1699–1733.
- [10] W. H. Gerwick, persönliche Mitteilung.
- [11] J. Rétey, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 373–379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 355–362.

## Metallorganische Verbindungen von einwertigen Elementen der 13. Gruppe: schwache Assoziation an monomere, vielseitige Zweielektronen-Donoren\*\*

Ramaswamy Murugavel\* und Vadapalli Chandrasekhar\*

Professor S. S. Krishnamurthy zum 60. Geburtstag gewidmet

Gegenwärtig arbeiten Chemiker mit großem Interesse an der Herstellung von Verbindungen der Elemente der 13., 14. und 15. Gruppe, die niedervalent sind und ein niedrig koordiniertes Zentralatom sowie Mehrfachbindungen aufweisen. Die letzten Jahre waren diesbezüglich sehr interessant, da einige ungewöhnliche Verbindungen hergestellt wurden. So gelang es unter anderem, a) ein Tetrasila-1,3-butadien,<sup>[1a]</sup> b) das erste Silaaren,<sup>[1b]</sup> c) Verbindungen mit nicht abgeschirmten Bi=Bi-<sup>[2a]</sup> und Sb=Sb-Doppelbindungen,<sup>[2b]</sup> d) Silyliumionen,<sup>[3a]</sup> e) ein Cyclotrigermenium-Kation mit einem 2 $\pi$ -Elektronensystem,<sup>[3b]</sup> f) ein Al<sub>77</sub>-Cluster-Ion mit

konzentrischen Kugelschalen von Al-Atomen,<sup>[4]</sup> g) Verbindungen mit diskreten Metall-Chalkogen-Doppelbindungen wie Sn=Se<sup>[5]</sup> und h) mit mehrfach gebundenen Galliumatomen<sup>[6]</sup> herzustellen.

Auch bei der Stabilisierung einwertiger metallorganischer Verbindungen der 13. Gruppe wurden bedeutende Fortschritte gemacht. Es wurden Verbindungen des Typs M<sup>I</sup>R (M = Metallzentrum der 13. Gruppe) isoliert, die im Feststoff auf interessante Art aggregiert, in der Gasphase und in Lösung hingegen monomer vorliegen. Bahnbrechend sind Untersuchungen von Schnöckel und Mitarbeitern, denen zufolge in festem [GaCp\*] die Ga...Ga-Bindungen sehr lang sind und die Aggregation nur schwach beeinflussen,<sup>[7]</sup> obwohl [GaCp\*] hexamer vorliegt. Man nimmt statt dessen an, daß sich diese Cluster infolge von van-der-Waals-Wechselwirkungen der organischen Hülle um das Metallzentrum bilden. Power, Niemeyer und Haubrich gelang es, nichtassoziierte Monoalkylverbindungen der 13. Gruppe herzustellen, die im festen Zustand als Monomere vorliegen.<sup>[8]</sup> Ähnliches berichteten Uhl et al., die In<sup>I</sup>-Verbindungen auf ihre Verwendbarkeit als Liganden untersuchten, über einen ungewöhnlichen Ni<sup>0</sup>-Komplex mit ausschließlich monomeren In-Baueinheiten als Liganden.<sup>[9]</sup> Auch Jutzi und Mitarbeiter stellten viele verschiedene Metallocarbonylcluster her, die monomere [GaCp\*]-Gruppen als endständige und als verbrückende

[\*] Dr. R. Murugavel  
Department of Chemistry  
Indian Institute of Technology  
Powai, Bombay-400076 (Indien)  
Fax: (+91)22-578-3480  
E-mail: rmv@chem.iitb.ernet.in  
Prof. Dr. V. Chandrasekhar  
Department of Chemistry  
Indian Institute of Technology  
Kanpur-208016 (Indien)  
Fax: (+91)512-597436  
E-mail: vc@iitk.ac.in

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CSIR, New Delhi (R.M.), und von DST, New Delhi (V.C.), gefördert. Die Autoren danken Dr. M. G. Walawalkar und einem Gutachter für deren Kommentare und Vorschläge beim Durchsehen des Manuskripts.

Liganden enthalten.<sup>[10]</sup> In diesem Artikel sollen diese neuen Ergebnisse besonders hervorgehoben sowie andere wichtige Ergebnisse der M<sup>I</sup>-Organometallchemie der 13. Gruppe aus neuerer Zeit kurz zusammengefaßt werden.

Während niedervalente anorganische und metallorganische Verbindungen der schwereren Elemente der 13. Gruppe wie In und Tl nicht außergewöhnlich sind,<sup>[11]</sup> wurden derartige Verbindungen der leichteren Elemente B, Al und Ga erst vor kurzem synthetisiert. Beispielsweise weisen in anorganischen Tl-Verbindungen die Tl-Zentren gewöhnlich die Oxidationsstufe +1 auf; einige Verbindungen des Typs [RTl]<sub>n</sub> sind sehr stabil und werden oft in wäßriger Lösung hergestellt. Auch in anderen Fällen gibt es Berichte über die Stabilisierung von Tl<sup>I</sup>-Verbindungen. So wurde 1994 von Roesky und Mitarbeitern das interessante Tl<sup>I</sup>-Amid [(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(SiMe<sub>3</sub>)NTl]<sub>4</sub> hergestellt,<sup>[12]</sup> das in der Gasphase monomer ist. Im festen Zustand wechselwirkt ein Thalliumzentrum schwach mit der Arylgruppe eines benachbarten Moleküls, und es sind schwache Tl...Tl-Wechselwirkungen (406.0 pm) vorhanden, so daß die Verbindung als schwach assoziiertes Tetramer vorliegt. Später zeigte sich, daß die zur Stabilisierung dieses Moleküls eingesetzte (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N(SiMe<sub>3</sub>)-Gruppe auch zur Synthese neuartiger, kinetisch stabilisierter Silantriole von Nutzen ist.<sup>[13]</sup> Man glaubte zwar lange, daß die stabilste Oxidationsstufe von B, Al und Ga +3 ist, doch wurde auch über einige zweiwertige Verbindungen dieser Elemente berichtet; dieses Thema ist von Uhl in einem Übersichtsartikel umfassend beschrieben worden.<sup>[14]</sup> Dieses Gebiet entwickelte sich recht langsam, und erst zu Beginn der neunziger Jahre erschienen die ersten Berichte über stabile und diskrete einwertige Organometall(i)-Verbindungen der leichteren Elemente der 13. Gruppe mit eindeutig charakterisierten Strukturen.

Entscheidend für die Stabilisierung einwertiger Verbindungen der 13. Gruppe ist ein geeigneter Rest R am M<sup>I</sup>R-Fragment, der sterisch anspruchsvoll und elektronisch stabilisierend sein muß. Geeignete und bisher verwendete Reste sind a) Cyclopentadienyl(Cp)-Gruppen (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (Cp), C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> (Cp\*) und C<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>5</sub> (Cp<sup>B</sup>)), b) sperrige Alkyl- und persilylierte Alkylgruppen einschließlich C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, *t*Bu, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>, Si(*t*Bu)<sub>3</sub> und c) 2,6-disubstituierte Arylgruppen. Der erste Durchbruch auf diesem Gebiet wurde mit zwei verschiedenen Synthesestrategien erreicht. Während Paetzold und Mitarbeiter die Verbindung [(*Bt*Bu)<sub>4</sub>] mit einwertigen Borzentren durch reduktive Dehalogenierung von *t*BuBF<sub>2</sub> mit einer Na/K-Legierung herstellten,<sup>[15]</sup> berichteten Schnöckel et al. über die Synthese der ersten Organo-Al<sup>I</sup>-Verbindung, [(AlCp\*)<sub>4</sub>], durch die Umsetzung von metastabilem [AlCl] mit [MgCp\*]<sub>2</sub> unter Halogenidaustausch-Metathese.<sup>[16]</sup> Linti und Mitarbeiter zeigten, daß die Reaktion von metastabilem [GaI] mit LiSi(SiMe<sub>3</sub>) zum Tetragallan [R<sub>4</sub>Ga<sub>4</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und zum polyedrischen Nonagallan [R<sub>6</sub>Ga<sub>9</sub>]<sup>-</sup> führt (R = Si(SiMe<sub>3</sub>)).<sup>[17]</sup> Roesky und Mitarbeiter übernahmen die Methode der reduktiven Dehalogenierung erfolgreich und stellten durch Reaktion von [Cp\*AlCl<sub>2</sub>] mit Kalium in Toluol [(AlCp\*)<sub>4</sub>] in für präparative Zwecke ausreichenden Mengen her.<sup>[18a]</sup> Vor kurzer Zeit machten sie sich diese Synthesemethode zunutze, um das Aluminiumdiiodid [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CAI<sub>2</sub>·(THF)] mit einer Na/K-Legierung zu [(AlC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] zu reduzieren.<sup>[18b]</sup> Jutzi und Mitarbeiter zeigten, daß die redu-

tive Dehalogenierung von [Cp\*GaI<sub>2</sub>] mit durch Ultraschall aktiviertem metallischem Kalium zu [(GaCp\*)<sub>6</sub>] führt.<sup>[10]</sup> Mit den beiden oben erwähnten Synthesemethoden sind viele einwertige Verbindungen von Al, Ga, In und Tl hergestellt worden.

Die Kristallstrukturen dieser einwertigen Verbindungen sind recht aufschlußreich und belegen das Vorhandensein interessanter Aggregate. Die Verbindungen [(AlCp\*)<sub>4</sub>], [(Al(Si<sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[19]</sup> und [(MC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (M = Al,<sup>[18b]</sup> Ga,<sup>[20]</sup> In,<sup>[21]</sup> Tl<sup>[22]</sup>) sind tetramer, während [MCp\*] (M = Ga,<sup>[7]</sup> In<sup>[23]</sup>) hexamer ist. Im Unterschied dazu sind [InCp], [TlCp] und [InCp\*] polymer.<sup>[24]</sup> Die Verbindungen [InCp<sup>B</sup>] und [TlCp<sup>B</sup>], die sperrige Cyclopentadienylsubstituenten aufweisen, sind dimer.<sup>[25]</sup> Viele experimentelle Daten lassen den Schluß zu, daß diese Verbindungen in Lösung und in der Gasphase monomer sind.

Was hält die Cluster in diesen Verbindungen im festen Zustand zusammen? Die für die tetrameren Spezies [(AlCp\*)<sub>4</sub>], [(AlSi<sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und [(MC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (M = Al, Ga, In, Tl) bestimmten M...M-Abstände ähneln denen in den elementaren Metallen, was darauf schließen läßt, daß diese recht starke Wechselwirkung die Bildung der Cluster bedingt. Bei den Verbindungen von einwertigem Ga, In und Tl mit Liganden vom Cp-Typ ist die Situation jedoch eine andere. Die Röntgenstrukturanalyse von [GaCp\*] lieferte neue Erkenntnisse darüber, wie sich diese Verbindungen im Kristall zusammenlagern.<sup>[7]</sup> Obwohl [GaCp\*] 1993 hergestellt wurde, konnten bislang keine Einkristalle dieser Verbindung in Lösung gezüchtet werden. Vor kurzem konnten Schnöckel und Mitarbeiter durch Abkühlen einer [GaCp\*]-Schmelze auf +4 °C Kristalle erhalten. Es stellte sich heraus, daß [GaCp\*] hexamer vorliegt und aus zwei unterschiedlichen Ga<sub>3</sub>-Einheiten besteht (Abbildung 1). Interessanterweise sind die Ga...Ga-Abstände in diesen Untereinheiten (417.2 und

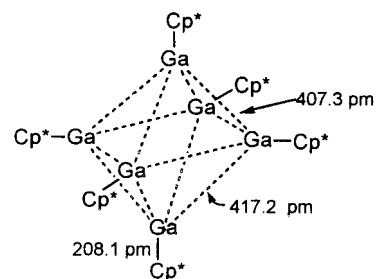


Abbildung 1. Schematische Darstellung der schwach assoziierten Struktur eines [GaCp\*]-Hexamers im Kristall.

407.3 pm) viel größer als in metallischem Gallium (245–307 pm). Ein zweites wichtiges Ergebnis ist, daß die Abmessungen der [GaCp\*]-Einheiten im festen Zustand und in der Gasphase einander ähneln. So beträgt der Abstand vom Galliumzentrum zum Mittelpunkt des Cp\*-Liganden sowohl in der Gasphase als auch im festen Zustand 208.1 pm. Diese schwachen M-M-Wechselwirkungen gibt es auch bei [InCp\*] (hexamer),<sup>[23]</sup> bei [MCp<sup>B</sup>] (dimer; M = In, Tl)<sup>[25]</sup> sowie bei den polymeren Verbindungen [InCp],<sup>[24]</sup> [TlCp],<sup>[24]</sup> [TlCp\*]<sup>[24]</sup> und [TlCp<sup>B</sup>].<sup>[25]</sup> Schnöckel et al. postulierten, daß die verschiedenen monomeren Untereinheiten in diesen Verbindungen hauptsächlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen der äußeren organischen Hülle und nicht durch M<sup>I</sup>-M<sup>I</sup>-Wechsel-

wirkungen zusammengehalten werden.<sup>[7]</sup> Dieses Argument wird dadurch gestützt, daß die Volumina der Elementarzellen von  $[\text{InCp}^*]_6$  und  $[\text{GaCp}^*]_6$  einander sehr ähnlich sind, obwohl der Metall-Ring-Abstand in der In-Verbindung um ca. 11 % größer ist als in der Ga-Verbindung. Möglicherweise bedingen verschiedene Packungsanforderungen der Liganden die Art und die Struktur des gebildeten Aggregats.<sup>[7]</sup> Es wurde bereits anhand von theoretischen Betrachtungen gezeigt, daß die Aggregate im Vergleich zu den Monomeren instabil sind. Berechnungen für  $[\text{AlCp}]_4$  und  $[\text{AlCp}^*]_4$  lassen darauf schließen, daß die Tetramere weniger stabil als die Monomere sind. Zurückgeführt wurde dies in erster Linie auf die  $\text{Cp} \rightarrow \text{Al}-\pi$ -Rückbindung.<sup>[26]</sup>

Indirekt wird das Postulat von Schnöckel et al. durch eine vor kurzem von Power, Niemeyer und Haubrich durchgeführte Untersuchung gestützt.<sup>[8]</sup> Unter Verwendung völlig anderer, sterisch anspruchsvoller Liganden des Trip-Typs ( $\text{Trip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) isolierten sie einfach koordinierte, einwertige  $\text{In}^{\text{I}}$ - und  $\text{Tl}^{\text{I}}$ -Verbindungen. Die Packungsanforderungen dieser sperrigen Liganden, die sich von denen anderer, bisher untersuchter Liganden des Cp-Typs unterscheiden, erzwingen möglicherweise die Einfachkoordination. Power et al. und andere Arbeitsgruppen<sup>[6]</sup> haben einige sterisch überfrachtete Trip-Liganden verwendet, um ungewöhnliche metallorganische Verbindungen der 13. Gruppe zu stabilisieren (Abbildung 2). Es sei daran erinnert, daß dieser Substituent vor kurzem auch von Robinson bei der Synthese von

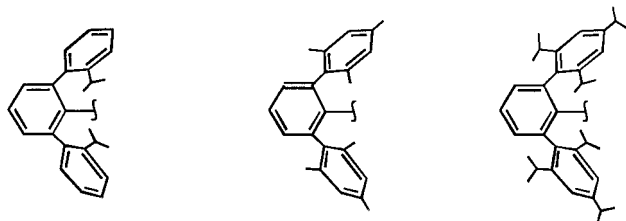
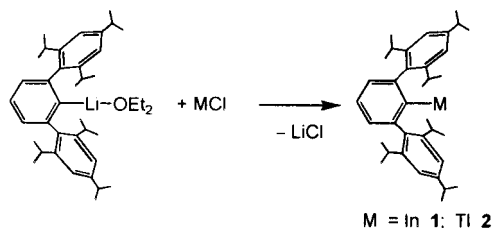


Abbildung 2. Sperrige 2,6-disubstituierte Arylliganden.

Verbindungen mit mehrfach gebundenen Ga-Zentren eingesetzt wurde,<sup>[6]</sup> die unter Hauptgruppen- und Strukturchemikern neuerdings stark umstritten sind.<sup>[27]</sup>

Die leuchtend orangefarbenen Verbindungen **1** und **2** wurden in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten, wobei ausgehend vom Aryllithiumsalz und den niedervalenten Metallchloriden  $[\text{InCl}]$  bzw.  $[\text{TlCl}]$  eine direkte Syntheseroute eingeschlagen wurde (Schema 1).<sup>[8]</sup> Während **1** thermisch



Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

stabil ist und sich erst oberhalb von  $215^\circ\text{C}$  zersetzt, ist die lichtempfindliche  $\text{Tl}^{\text{I}}$ -Verbindung **2** nur in Lösung unterhalb von  $-40^\circ\text{C}$  für längere Zeit stabil. Isoliertes, festes **2** zersetzt

sich sogar bei niedrigen Temperaturen, wobei sich metallisches Thallium bildet. Beide Verbindungen weisen charakteristische Absorptionen im sichtbaren Bereich bei 440 bzw. 487 nm auf. Den Kristallstrukturanalysen von **1** und **2** zufolge bestehen die Verbindungen im festen Zustand aus monomeren  $[\text{RM}]$ -Molekülen mit einfach koordinierten Metallzentren. Während der kürzeste intermolekulare In-In-Abstand in **1**  $6.89 \text{ \AA}$  beträgt, hat der entsprechende Tl-Tl-Abstand in **2** den Wert  $6.81 \text{ \AA}$ . Es ist interessant, diese Werte mit denen von „polymerem“  $[\text{TlCp}]$  ( $6.38 \text{ \AA}$ ),  $[\text{TlCp}^*]$  ( $5.41 \text{ \AA}$ ) und  $[\text{TlCp}^{\text{B}}]$  ( $7.37 \text{ \AA}$ ) zu vergleichen. Demzufolge läßt sich das Ausmaß der Assoziation der monomeren Einheiten bei einwertigen Verbindungen der 13. Gruppe über die verwendeten Liganden steuern. Um diese ligandengesteuerte Art der Assoziation auch quantitativ zu verstehen, werden mehr Daten (mehr Verbindungen und deren Strukturen) sowie die Ergebnisse detaillierter Rechnungen benötigt.

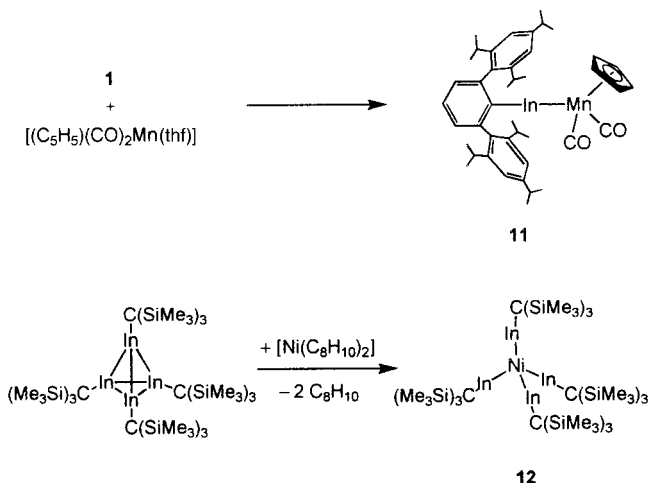
Sind diese (assoziierten und monomeren) einwertigen Verbindungen der 13. Gruppe für Metallorganiker von Nutzen? Basierend auf Untersuchungen der Reaktivität von a)  $[\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  gegenüber verschiedenen Übergangsmetallkomplexen, über die Uhl et al. in einigen neueren Publikationen berichteten,<sup>[9, 28]</sup> und b)  $[\text{GaCp}^*]_6$  gegenüber vielen Carbonylkomplexen von Übergangsmetallen der ersten Periode, über die Jutzi und Mitarbeiter berichteten,<sup>[10]</sup> scheint die Antwort auf diese Frage „ja“ zu sein. Die Eigenschaft einwertiger Verbindungen der 13. Gruppe, als Lewis-Basen<sup>[29]</sup> fungieren zu können, macht sie in der Metallorganik zu nützlichen Zweielektronen-Donorliganden.

Untersuchungen der Reaktivität von  $[\text{RM}]$ -Fragmenten gegenüber weichen Metallzentren sind nicht neu. Bereits 1994 berichteten Schnöckel et al. über den ersten Übergangsmetallkomplex mit einem  $\text{M}^{\text{I}}\text{R}$ -Fragment,  $[(\text{CpNi})_2(\mu_2\text{-AlCp}^*)_2]$  **6**, das als verbrückender Zweielektronen-Donor  $\mu_2$  koordiniert.<sup>[16b]</sup> Die Herstellung von  $[(\mu_2\text{-AlCp}^*)_2\text{-Co}_2(\text{CO})_6]$  **7** über die glatte Umsetzung von  $[\text{AlCp}^*]$  mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  bei  $80^\circ\text{C}$  in Toluol<sup>[30]</sup> ist ein weiterer Beweis für die Fähigkeit von  $[\text{AlCp}^*]$ , als Zweielektronen-Donorligand zu fungieren. Auf ähnliche Weise wirkt die  $\text{In}^{\text{I}}$ -Verbindung  $[\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  in  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu_2\text{-InC}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$  **8**,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_7(\mu_2\text{-InC}(\text{SiMe}_3)_3)]$  **9** und  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-InC}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$  **10** als verbrückender Ligand.<sup>[28]</sup> Kürzlich führten Linti und Mitarbeiter Reaktionen von  $[\text{Ga}(\text{Cl})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$  mit den Eisen-carbonylaten  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$  und  $\text{Na}_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$  durch, um  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ -Derivate zu erhalten, bei denen einige oder alle verbrückenden Carbonylliganden durch das monomere  $\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ -Fragment ersetzt sind.<sup>[31]</sup>

Die monomeren  $\text{M}^{\text{I}}\text{R}$ -Verbindungen weisen formal außer einem freien Elektronenpaar am Metallzentrum zwei unbesetzte p-Orbitale senkrecht zur M-C-Bindung (oder, im Fall von Cp-Liganden, zum Schwerpunkt des  $\text{C}_5$ -Rings) auf. Die Grenzorbitale von  $\text{M}^{\text{I}}\text{R}$  sind daher denen des CO-Liganden ähnlich. Tatsächlich belegen die neueren Untersuchungen eindeutig die Leichtigkeit, mit der die CO-Gruppen in den Verbindungen **6–10** durch  $\text{M}^{\text{I}}\text{R}$ -Gruppen ersetzt werden. Interessanterweise gab es jedoch bis vor kurzem keine Berichte über die Synthese von Komplexen, bei denen  $\text{M}^{\text{I}}\text{R}$ -Verbindungen endständig an das Metall koordiniert sind, was die für den CO-Liganden am häufigsten anzutreffende

Bindungsart ist. Die Herstellung von Komplexen mit endständig koordinierten M<sup>1</sup>R-Liganden würde es in der Tat ermöglichen, eine Isolobalbeziehung zwischen CO- und MR-Liganden zu postulieren.

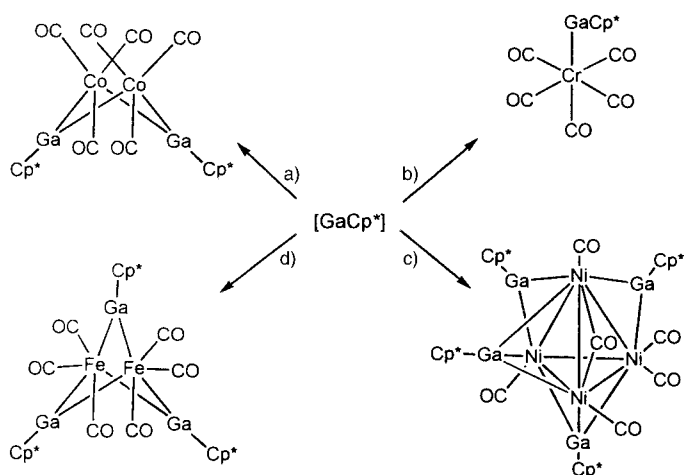
Um niedervalente Übergangsmetallkomplexe mit endständigen MR-Liganden zu synthetisieren, wurden die In<sup>I</sup>-Verbindung **1** und die tetramere Verbindung [In{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] eingesetzt. Die Umsetzung von **1** mit [Cp(CO)<sub>2</sub>Mn(thf)] führt glatt in 46% Ausbeute zu [Cp(CO)<sub>2</sub>Mn(InR)] **11** (Schema 2).<sup>[8a]</sup> In ähnlicher Weise führt die Reaktion von [Ni(cod)<sub>2</sub>]



Schema 2. Synthese von **11** und **12**.

(cod = Cyclooctadien) mit [In{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] über eine glatte Substitution beider Alkenliganden durch vier [In{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]-Einheiten in 76% Ausbeute zu [Ni{In{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>}] **12**.<sup>[9]</sup> Besonders die Synthese von **12** ist interessant, da diese Verbindung der erste Übergangsmetallkomplex ist, in dem das Metallzentrum, wie im Fall von [Ni(CO)<sub>4</sub>], nur von M<sup>1</sup>R-Gruppen und nicht von irgendwelchen anderen Liganden koordiniert wird; dies belegt eindeutig die Isolobalbeziehung zwischen CO- und M<sup>1</sup>R-Liganden. Die M-M'-C-Bindungen in diesem Molekül sind linear; der Ni-In-C-Bindungswinkel beträgt in **12** 180.0°, der Mn-In-C-Winkel in **11** 175.4°. Obwohl die kurzen Ni-In-Bindungen (2.310 Å) auf eine  $\pi$ -Rückbindung hinweisen, ist deren Stärke ohne Ergebnisse aus MO-Rechnungen unbestimmt.<sup>[9, 32]</sup> Andererseits sind die M<sup>1</sup>R-Liganden  $\sigma$ -Donoren mit schwachen  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften,<sup>[8a]</sup> wie aus den für **11** bestimmten CO-Streckfrequenzen hervorgeht. Ähnlich wie das In<sup>I</sup>-Derivat reagiert [{GaCp\*}]<sub>6</sub> ebenfalls mit Übergangsmetallcarbonylen, wobei Verbindungen entstehen, bei denen das monomere GaCp\* als endständiger und verbrückender Ligand auftritt (Schema 3).<sup>[10]</sup> Sein Kegelwinkel wurde auf ca. 112° geschätzt, und es zeigte sich, daß dieser Ligand in erster Linie ein Elektronendonator ist, dessen  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften nur schwach ausgeprägt sind. Dies ist im Einklang mit den Befunden von Robinson et al. für den Eisen-Gallinkomplex [(CO)<sub>4</sub>Fe{Ga(2,4,6-Trip<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}]]], bei dem man vermutet, daß die monomere GaR-Einheit ebenfalls fast keine  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften hat.<sup>[32]</sup>

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß diese neueren Ergebnisse hinsichtlich der Herstellung und der Strukturen



Schema 3. Reaktionen von [GaCp\*]: a) [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]; b) [Cr(CO)<sub>5</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)]; c) [Ni(CO)<sub>4</sub>]; d) [Fe(CO)<sub>5</sub>(cht)] (cht = Cycloheptatrien).

einwertiger Verbindungen der 13. Gruppe eindeutig zu neuen Erkenntnissen geführt haben. Das Problem, die ligandenvermittelte schwache Assoziation<sup>[7]</sup> zu verstehen, wird die Aufmerksamkeit von Theoretikern und experimentell arbeitenden Chemikern wahrscheinlich weiterhin fesseln. Gleichmaßen wird die Tatsache, daß man diese Verbindungen in der Übergangsmetallchemie als endständige und auch verbrückende Liganden einsetzen kann, wahrscheinlich einen immensen Einfluß darauf haben, wie man künftig neue Metall-Metall-Bindungen herstellt. Wenn diese Ergebnisse in irgendeiner Weise repräsentativ sein und von vielen anderen Chemikern, die sich mit Clustern beschäftigen, in ihre Forschungsarbeit übernommen werden sollten, werden wir in der Zukunft zweifellos Zeugen der Herstellung vieler neuer Clustertypen sein.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1211–1215

**Stichwörter:** Cluster • Hauptgruppenelemente • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Metallorganische Verbindungen • Niedervalente Verbindungen

- [1] a) M. Weidenbruch, S. Williams, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503; b) N. Tokitoh, K. Wakita, R. Okazaki, S. Nagase, P. von R. Schleyer, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6951.
- [2] a) N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, 277, 78; b) N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 433.
- [3] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 400; b) A. Sekiguchi, M. Tsukamoto, M. Ichinohe, *Science* **1997**, 275, 60.
- [4] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379.
- [5] M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11 124.
- [6] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5471.
- [7] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 860.
- [8] a) S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2202; b) M. Niemeyer, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1277.
- [9] W. Uhl, M. Pohlmann, R. Warchow, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 961.
- [10] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1998**, 17, 1305.

- [11] a) *Gmelins Handbuch der anorganischen & metallorganischen Chemie, Bd. 1: Organoindiumverbindungen*, 8. Aufl., Springer, Berlin, **1991**; b) M. A. Parer, C. A. Russell, D. S. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry-II, Vol. 1* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 529–532.
- [12] S. D. Waezsada, T. Belgardt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1383.
- [13] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 183.
- [14] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1386.
- [15] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Blaeser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 173.
- [16] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564; b) Übersichtsartikel: C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129.
- [17] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2644.
- [18] a) 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; b) C. Schnitter, H. W. Roesky, C. Roepken, R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1952.
- [19] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schenk, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 65.
- [20] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364; b) A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schütz, *Organometallics* **1996**, 15, 1146.
- [21] 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.
- [22] W. Uhl, S. U. Keimling, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 64.
- [23] O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, 8, 346.
- [24] a) O. T. Beachley, Jr., J. C. Pazik, T. E. Glassman, M. R. Churchill, J. C. Fetting, R. Blom, *Organometallics* **1988**, 7, 1051; b) H. Werner, H. Otto, H. J. Krauss, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, C57.
- [25] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 243.
- [26] R. Ahlrichs, M. Ehrig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 227.
- [27] a) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1998**, 76(11), 31; b) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1705.
- [28] W. Uhl, M. Pohlmann, *Organometallics* **1997**, 16, 2478, zit. Lit.
- [29] Die Arbeitsgruppen von Schnöckel und Roesky machten sich den Lewis-Base-Charakter von [AlCp\*] zunutze, um einige organische Addukte sowie Hauptgruppen-Käfigverbindungen herzustellen, siehe auch Lit. [16b, 18a].
- [30] C. Üffing, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, 17, 2373.
- [31] G. Linti, W. Köstler, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 942.
- [32] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, 16, 4511; b) F. A. Cotton, X. Feng, *Organometallics* **1998**, 17, 128. Auch der von einem [AlCp\*]-Fragment terminal koordinierte Eisenkomplex [(CO)<sub>4</sub>Fe(AlCp\*)], der aus [Cp\*AlCl<sub>2</sub>] und K<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>] hergestellt wurde, weist keine  $\pi$ -Rückbindung vom Fe-Zentrum zum [AlCp\*]-Liganden auf (J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 70).