

tion). Nach der Blockierung der Hydroxyfunktion als TBDMS-Ether (**16**) ermöglicht die interne, durch das Biphenylsystem vermittelte 1,5-Induktion des Stereozentrums eine diastereoselektive Reduktion der zweiten Oxofunktion mit LAH zugunsten des gewünschten Isomers **17** (**17:epi-17** = 2.3:1). Dieses wurde durch Kristallisation aus dem Gemisch isoliert. Die in der Mutterlauge verbleibenden Alkohole **17** und **epi-17** lassen sich durch Oxidation der doppelt benzyli-schen Position mit Mangandioxid zu **16** in den Prozeß zurückführen. Durch Reaktion der ungeschützten Hydroxy-funktion mit DAST ( $\text{Et}_2\text{NSF}_3$ ) wird **17** unter Inversion in die Fluorverbindung **18** überführt. Die abschließende Deblok-kierung mit TBAF liefert die Zielverbindung **1b** in dia- stereomeren- und enantiomerenreiner Form (>99% *ds*, >99% *ee* nach Kristallisation).

Die vorgestellte, in der längsten linearen Sequenz 14stufige Synthese von **1b** läßt sich ohne chromatographische Reini- gungen durchführen und in den Kilogramm-Maßstab über- tragen. Damit ist der Weg frei für die weiterführende Evaluierung der CETP-Inhibierung als Therapieprinzip.

## Experimentelles

**rac-13:** Zu einer Lösung von **6** (72 mmol) und **4** (60 mmol) in 40 mL Dichlormethan werden unter Argon bei  $-7$  bis  $-1^\circ\text{C}$  gleichzeitig  $\text{TiCl}_4$  (183 mmol) und  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  (61 mmol) innerhalb 30 min getropft. Nach 5 min wird festes **5** (60 mmol) zugegeben. Dabei steigt die Temperatur auf  $3^\circ\text{C}$ . Es wird 5 min unter Kühlung, dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung mit 1N Salzsäure, Waschen mit Wasser, Trocknung über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels, wird der Rückstand aus Petrolether kristallisiert. Man erhält **rac-13** in 42% Ausbeute.

Eingegangen am 16. Juni 1999 [Z13574]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3373–3375

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen • Cyclisierungen • Dominoreaktionen • Mukaiyama-Michael-Additionen • Wirkstoff-Forschung

831–844; g) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131–163; h) M. Ihara, K. Fukumoto, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1059–1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1010–1022; i) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115–136.

- [7] a) H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2324–2336; b) T. Bach, K. Jödicke, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2457–2466.
- [8] Wegen der Sauerstoff enthaltenden funktionellen Gruppen sind 2–4 Äquivalente Titanreagens erforderlich. Nach Lit. [4a] sind Cyclohe- xenon und **6** labil gegenüber Titantrichlorid.  $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})_2$  wiederum erwies sich als zu schwacher Induktor für die gewünschte Umsetzung.  $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})_4$  kann durch (exothermes) Mischen von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  im Verhältnis 3:1 frisch hergestellt oder durch parallele Zugabe beider Komponenten gebildet werden. Eine modifizierte Variante dieser Reaktion wird inzwischen im Kilogramm-Maßstab durchgeführt.
- [9] Die C-OH- und C=O-Bindungen sind nahezu parallel. Ferner weisen IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf eine H-Brücke zwischen beiden Gruppen hin (Tiefeldverschiebung und W-Kopplung des OH-Wasser- stoffatoms mit einem H-Atom des benachbarten AB-Systems). Durch Komplexierung von Titan dürfte diese Konformation im Reaktions- gemisch fixiert werden. Damit stehen die  $\pi$ -Orbitale der Carbonyl- gruppe und die  $\sigma$ -C-H-Bindung in  $\alpha$ -Position annähernd orthogonal zueinander. Der Acidifizierung des  $\alpha$ -H-Atoms fehlt also die kon- jugative Stabilisierung. Zusätzlich führt die Eliminierung zu einer stärkeren sterischen Hinderung der benachbarten Substituenten.
- [10] Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieses Diastereomers deutet auf die Ab- wesenheit der intramolekularen H-Brücke hin.
- [11] a) B. Di Simone, D. Savoia, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 301–306; b) Übersicht: A. K. Ghosh, S. Fidanze, C. H. Senanayake, *Synthesis* **1998**, 937–961.

## Palladiumkatalysierte Hydroalkoxylierung von Methylencyclopropanen

Drexel H. Camacho, Itaru Nakamura, Shinichi Saito und Yoshinori Yamamoto\*

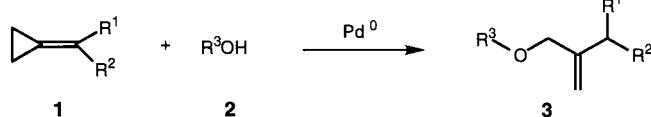
Die Aktivierung von Wasserstoff-Heteroatom- und Wasser- stoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Übergangsmetallkataly- satoren wird zu einer immer wichtigeren Methode der organischen Synthese.<sup>[1–4]</sup> Durch palladiumkatalysierte Addi- tion von Kohlenstoff-Pränuceophilen an olefinische Bindun- gen – die Hydrocarbonierung<sup>[1]</sup> – können C-C-Bindungen zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen geknüpft werden. Analog wurden die Hydroaminierung<sup>[2]</sup> die Hydrocarboxylierung<sup>[3]</sup> und die Hydrosulfinierung<sup>[4]</sup> ungesättigter C-C-Bindungen entwickelt.

Die übergangsmetallkatalysierte Addition von Alkoholen an Alkene unter Bildung einer C-O-Bindung, die Hydroalk- oxylierung, ist ebenfalls eine wichtige Synthesemethode. Additionen von Alkoholen an Diene<sup>[5]</sup> und Allene<sup>[6]</sup> ver- laufen vermutlich über cyclische Palladium-Zwischenstufen<sup>[5c]</sup>

- [1] „Statine“ wie Cerivastatin, Übersichten: a) R. S. Rosenson, *Arch. Intern. Med.* **1996**, 156, 1278–1284; b) M. J. Tikkanen, *Curr. Opin. Lipidol.* **1995**, 6, 360–364.
- [2] a) M. Sugano, N. Makino, S. Sawada, S. Otsuka, M. Watanabe, H. Okamoto, M. Kamada, A. Mizushima, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 5033–5036; b) A. S. Plump, L. Masucci-Magoulas, C. Bruce, C. L. Bisgaier, J. L. Breslow, A. R. Tall, *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* **1999**, 19, 1105–1110; c) Übersicht: C. G. Stevenson, *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* **1998**, 35, 517–546.
- [3] Signifikante HDL-C-Erhöhung in Hamstern und hCETP-Mäusen bei oralen Dosierungen  $<1\text{ mg kg}^{-1}$ .
- [4] a) K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 779–783; b) T. Mukaiyama, S. Kobayashi, *Heterocycles* **1987**, 25, 205–211; c) N. Giuseppone, Y. Courtaux, J. Collin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7845–7848.
- [5] a) H. Hagiwara, A. Okano, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1047; b) P. G. Klimko, D. A. Singleton, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1733–1740; c) H. Hagiwara, Y. Yamada, H. Sakai, T. Suzuki, M. Ando, *Tetrahedron* **1998**, 54, 10999–11010.
- [6] a) C. Wakselman, M. Mondon, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4285–4288; b) G. H. Posner, S.-B. Lu, E. Asirvatham, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 659–662; c) G. H. Posner, E. Asirvatham, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 663–666; d) G. H. Posner, S.-B. Lu, E. Asirvatham, E. F. Silversmith, E. M. Shulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 511–512; e) S. Marczak, K. Michalak, Z. Urbanczyk-Lipkowska, J. Wicha, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2218–2223; Übersichten: f) G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, 86,

[\*] Prof. Dr. Y. Yamamoto, D. H. Camacho, I. Nakamura, Dr. S. Saito  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tohoku University  
Sendai 980-8578 (Japan)  
Fax: (+81) 22-217-6784  
E-mail: yoshi@yamamoto1.chem.tohoku.ac.jp

unter Dimerisierung der Acceptoren und unterscheiden sich damit von den Additionen der Pränucleophile. Bei unseren Untersuchungen von Pränucleophilen interessierten wir uns für die Addition von Alkoholen an nichtkonjugierte Alkene. Wir berichten nun, daß die palladiumkatalysierte Reaktion der Alkohole **2** mit den Methylencyclopropanen **1** die Hydroalkoxylierungsprodukte **3** regioselektiv und in guten Ausbeuten liefert (Schema 1).



Schema 1. Palladiumkatalysierte Synthese von **3**. Reaktionsbedingungen: 1 Äquiv. **1** und **2** (0.5 mmol), 5 Mol-% [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 10 Mol-% P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>, THF, 100 °C, 3 d.

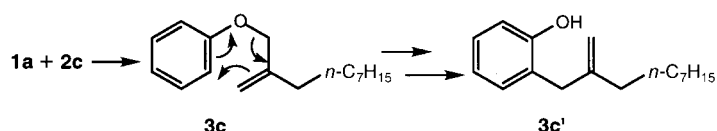
In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. In Gegenwart katalytischer Mengen Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (5 Mol-%) und Tri-*o*-tolylphosphin (10 Mol-%) führte die Umsetzung von Octylidencyclopropan

Tabelle 1. Palladiumkatalysierte Addition der Alkohole **2** an die Methylencyclopropane **1**.<sup>[a]</sup>

Nr.	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b> (Ausbeute in %) <sup>[b]</sup>
1	<b>1a</b> (R <sup>1</sup> = <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ; R <sup>2</sup> = H)	PhCH <sub>2</sub> OH <b>2a</b> <sup>[c]</sup>	<b>3a</b> (69)
2	<b>1a</b>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH <b>2b</b>	<b>3b</b> (68)
3	<b>1a</b>	PhOH <b>2c</b> <sup>[c]</sup>	<b>3c</b> (56) <sup>[d]</sup>
4	<b>1a</b>	2,4,6-Trimethylphenol <b>2d</b>	<b>3d</b> (67) <sup>[e]</sup>
5	<b>1a</b>	<i>n</i> -Butanol <b>2e</b> <sup>[f]</sup>	<b>3e</b> (63)
6	<b>1a</b>	<i>sec</i> -Butanol <b>2f</b> <sup>[f]</sup>	<b>3f</b> (24)
7	<b>1a</b>	<i>tert</i> -Pentanol <b>2g</b> <sup>[f]</sup>	<b>3g</b> (25)
8	<b>1a</b>	H <sub>3</sub> C=CHCH <sub>2</sub> OH <b>2h</b> <sup>[f]</sup>	<b>3h</b> (35)
9	<b>1a</b>	Et <sub>3</sub> SiOH <b>2i</b>	<b>3i</b> (49)
10	<b>1b</b> (R <sup>1</sup> = PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ; R <sup>2</sup> = H)	<b>2a</b> <sup>[c]</sup>	<b>3j</b> (67)
11	<b>1c</b> (R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	<b>2a</b> <sup>[c]</sup>	<b>3k</b> (80)

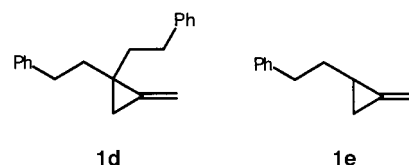
[a] Sofern nicht anders angegeben wurden die Edukte (0.5 mmol) im Molverhältnis 1:1 in THF bei 100 °C über 3 d in einem Mikroreaktor mit 5 Mol-% [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und 10 Mol-% P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> umgesetzt. [b] An isoliertem Produkt. [c] Lösungsmittel Toluol. [d] Siehe Text. [e] Die Reaktion wurde bei 70 °C durchgeführt. [f] Der Alkohol wurde als Lösungsmittel verwendet.

**1a** mit Benzylalkohol **2a** in THF bei 100 °C in 69 % Ausbeute zum hydroalkoxylierten Produkt **3a** (Nr. 1). Ohne den Palladiumkatalysator erfolgte weder die Bildung eines Additionsprodukts noch die Ringöffnung von **1a**. Andere Katalysatoren wie [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] · CHCl<sub>3</sub> (dba = Dibenzylidenacetone), Pd(OAc)<sub>2</sub> und [(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)PdCl]<sub>2</sub> in Kombination mit P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> oder dppp (1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan) förderten die Reaktion überhaupt nicht. Bei Verwendung von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ohne den P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>-Liganden entstand **3a** in geringerer Ausbeute (46 %). Kombinationen von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit anderen Liganden wie dppm (Bis(diphenylphosphanyl)methan), dppe (1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan), dppp, dppb (1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan), dppf (1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen) oder PPh<sub>3</sub> ergaben **3a** nur in Spuren. Die Reaktion von 2,2,2-Trifluorethanol **2b** mit **1a** lieferte **3b** in 68 % Ausbeute (Nr. 2). Auch die Umsetzung von Phenol **2c** mit **1a** verlief glatt (Nr. 3), es wurde jedoch das Produkt **3c'** gebildet. Wir nehmen an, daß **3c'** durch Claisen-Umlagerung aus dem Primärprodukt **3c** entsteht (Schema 2).

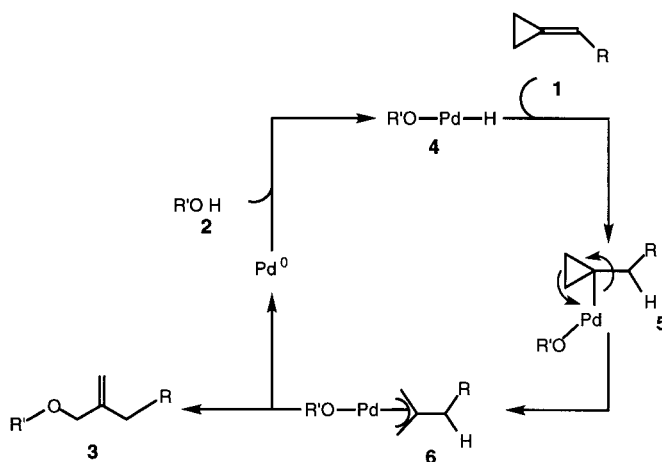


Schema 2. Claisen-Umlagerung von **3c** zu **3c'**.

2,4,6-Trimethylphenol **2d** reagierte ebenfalls glatt mit **1a** und ergab den Allylether **3d** in 67 % Ausbeute (Nr. 4). *n*-Butanol **2e** wurde im Überschuß eingesetzt und reagierte mit **1a** in 63 % Ausbeute zu **3e** (Nr. 5); dagegen lieferte ein Äquivalent **2e** das Produkt in nur geringer Ausbeute. Dies läßt darauf schließen, daß die Reaktivität eines aliphatischen Alkohols geringer ist als die von **2a–d**. Die Verwendung der sterisch anspruchsvollen Alkohole **2f** und **2g** als Lösungsmittel führte analog zu **3f** bzw. **3g** (Nr. 6 bzw. 7). Auch mit Allylalkohol **2h** als Sauerstoff-Pränucleophil entstand das gewünschte Produkt (Nr. 8). Die geringe Ausbeute an **3h** könnte auf eine Eliminierung der Allylgruppe in **3h** durch Palladium zurückzuführen sein. Triethylsilanol **2i** reagierte ebenfalls mit **1a** und ergab **3i** in mäßiger Ausbeute (Nr. 9). Die Hydroalkoxylierung der Methylencyclopropane **1b** und **1c** mit einem 2-Phenylethylsubstituenten am exständigen Methylenkohlenstoffatom verlief mit **2a** ebenfalls glatt zu **3j** bzw. **3k** (Nr. 10 bzw. 11). Dagegen lieferten die Umsetzungen von **1d** und **1e** weder mit **2a** noch mit **2b** die gewünschten Hydroalkoxylierungsprodukte.



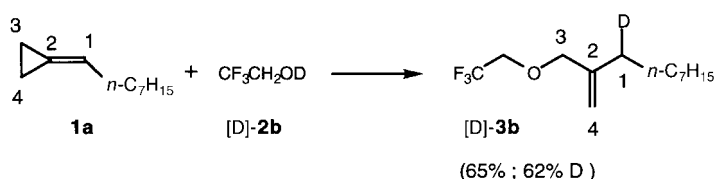
Wir schlagen für die Hydroalkoxylierung den in Schema 3 gezeigten Mechanismus vor: Durch oxidatives Einschleiben von Pd<sup>0</sup> in die O-H-Bindung des Alkohols **2** würde die Alkoxydipalladium-Verbindung **4** gebildet.<sup>[7]</sup> Die Hydropalladierung des Methylencyclopropan



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Addition der Alkohole **2** an die Methylencyclopropane **1**.

**1** mit **4** würde dann in einer Addition ähnlich der Markovnikov-Reaktion zum Alkylpalladiumkomplex **5** führen, aus dem durch Öffnen der distalen Bindung im Cyclopropanring und Umlagerung die  $\pi$ -Allylpalladium-Verbindung **6** entstünde. Reduktive Eliminierung von Pd<sup>0</sup> aus **6** würde **3** liefern und den Katalysator regenerieren.

Die vorgeschlagene Addition und Bindungsspaltung sind mit den Mechanismen der palladiumkatalysierten Hydrocarbonierung<sup>[1c]</sup> und Hydroaminierung<sup>[2f]</sup> von Methylcyclopropanen in Einklang. Gestützt wird der hier vorgeschlagenen Mechanismus für die Hydroalkoxylierung durch die Reaktion von deuteriertem Trifluorethanol [D]-**2b** mit **1a** (Schema 4): Unter den gleichen Bedingungen wie oben ergab die Umsetzung [D]-**3b** in 65 % Ausbeute und mit einem Deuteriumgehalt an C1 von 62 %. Andere Kohlenstoffatome von **1a** wurden nicht deuteriert. Dieses Ergebnis spricht für die Hydropalladierung nach Markovnikov und den Bruch der distalen Bindung im Cyclopropanring.



Schema 4. Reaktion des Methylcyclopropan **1a** mit deuteriertem Trifluorethanol [D]-**2b**. Reaktionsbedingungen siehe Schema 1.

Die hier beschriebene palladiumkatalysierte Addition von Alkoholen an Methylcyclopropane ist durch einen Bruch der distalen Bindung im Dreiring charakterisiert und verläuft daher hochregioselektiv. Sie unterscheidet sich erheblich von der palladiumkatalysierten Hydrostannylierung<sup>[8]</sup> und der rhodiumkatalysierten Hydrosilylierung,<sup>[9]</sup> bei denen ein Bruch der proximalen Bindung erfolgt. Die hohe Regioselektivität und die Vielfalt an Alkoholen, die für die Hydroalkoxylierung von Methylcyclopropanen eingesetzt werden können, machen diese Reaktion zu einer vielseitigen Methode in der organischen Synthese.

Eingegangen am 18. Mai 1999 [Z13437]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3365–3367

**Stichwörter:** Allylether • C-C-Kupplungen • Hydroalkoxylierungen • Methylcyclopropane • Palladium

- [1] a) Y. Yamamoto, U. Radhakrishnan, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 199–207, zit. Lit.; b) S. Kamijo, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1747; c) N. Tsukada, A. Shibuya, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8123.
- [2] a) M. Al-Masum, M. Meguro, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6071; b) M. Meguro, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5421; c) L. Besson, J. Goré, B. Cazes, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3857; d) R. W. Armbruster, M. M. Morgan, J. L. Schmidt, C. M. Lau, R. M. Riley, D. L. Zabrowski, H. A. Dieck, *Organometallics* **1986**, 5, 234; e) U. Radhakrishnan, M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1037; f) I. Nakamura, H. Itagaki, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6458; g) L. B. Wolf, K. C. M. F. Tjen, F. P. J. T. Rutjes, H. Hiemstra, H. E. Schoemaker, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5081.
- [3] a) M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3809; b) D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 49, 473; c) B. M.

Trost, W. Brieden, K. H. Baringhaus, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1335; d) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2230; e) C. Lambert, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5323.

- [4] a) S. Kamijo, M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 691; b) M. Julia, M. Nel, L. Saussine, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 181, C17.
- [5] a) E. J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6793; b) H. Yagi, E. Tanaka, H. Ishiwatari, M. Hidai, Y. Uchida, *Synthesis* **1977**, 334; c) D. R. Coulson, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1483.
- [6] Y. Inoue, Y. Ohtsuka, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 3345.
- [7] [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] reagierte mit Phenol zum Komplex *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-(H)(OPh)]·PhOH, der isoliert und eindeutig charakterisiert wurde: a) D. Braga, D. Sabatino, C. Di Bugno, P. Leoni, M. Pasquali, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, C46; b) C. Di Bugno, M. Pasquali, P. Leoni, P. Sabatino, D. Braga, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1390.
- [8] M. Lautens, C. Meyer, A. Lorenz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10676.
- [9] A. G. Bessmertnykh, K. K. Blinov, Y. K. Grishin, N. A. Donskaya, E. V. Tveritinova, N. M. Yur'eva, I. P. Beletskaya, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6069.

## Ga<sub>22</sub>[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>8</sub>: der größte metallatomzentrierte neutrale Metallcluster im Bereich der Hauptgruppenelemente\*\*

Andreas Schnepf, Edgar Weckert, Gerald Linti und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Reinhart Ahlrichs zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallatomcluster waren bis vor kurzem weitgehend auf den Bereich der Übergangsmetalle beschränkt.<sup>[1]</sup> Mit der Herstellung eines Al<sub>77</sub>-Clusters,<sup>[2]</sup> des bislang größten Metallatomclusters, der röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde, haben wir einen neuen Weg zur Synthese derartiger Verbindungen aufgezeigt.<sup>[3]</sup> Dabei gehen wir von metastabilen AlX/GaX-Lösungen (X = Cl, Br, I) aus, die bereits unter milden Bedingungen in das jeweilige Metall und das entsprechende Trihalogenid disproportionieren (z. B.: 3 GaBr → 2 Ga + GaBr<sub>3</sub>).<sup>[4]</sup> Durch Substitution des Halogenids mit geeigneten Liganden kann dieser Prozeß jedoch verzögert werden, so daß Metallatomclusterverbindungen als Zwischenstufen auf dem Weg zur Metallbildung abgefangen und zum Teil sogar kristallisiert werden können. Da die Herstellung der erforderlichen metastabilen Subhalogenidlösungen mit erheblichem apparativen Aufwand verbunden

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Schnepf, Priv.-Doz. Dr. G. Linti  
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de  
Priv.-Doz. Dr. E. Weckert  
Institut für Kristallographie der Universität (TH)  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. Köppe danken wir für die Unterstützung bei den quantenchemischen Rechnungen und B. Pilawa für die Aufnahme des ESR-Spektrums.