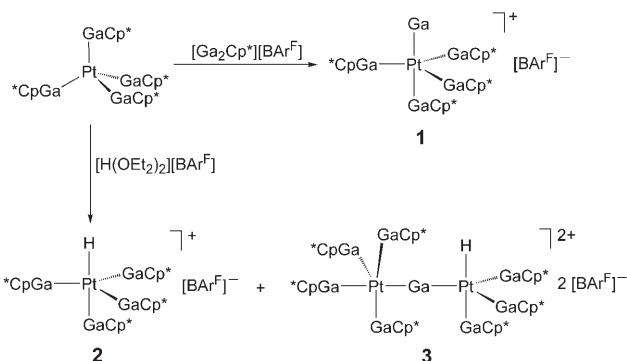


$\{M_aE_b\}$ lediglich von Cp^* -Liganden umgeben ist.^[2] Interessante Reaktivitäten umfassen Si-H- und C-H-Bindungsaktivierungen an elektronenreichen Fragmenten $[M(AlCp^*)_n]$ ($M = Fe, Ru, Ni; n = 3, 4$) sowie die ungewöhnliche C-C-Bindungsspaltung bei der Umlagerung von $[Cp^*Rh(CH_3)_2(GaCp^*)]$ in das zwitterionische Rhodocenium-System $[Cp^*Rh\{\eta^5-C_5Me_4(GaMe_3)\}]$.^[3] Die σ -Donor- π -Acceptor-Eigenschaften und der sterische Anspruch von ER hängen ganz offensichtlich von der Beschaffenheit des Restes R ab. So sättigt der starke π -Donor Cp^* die leeren p-Orbitale von E effizient ab und vermindert so die π -Acidität der Liganden, während für große Alkyl- oder Arylsubstituenten R eine substanzelle π -Rückbindung berechnet wurde.^[4] Ferner wurde gezeigt, dass elektrostatische Wechselwirkungen zur gesamten M-E-Bindung im gleichen Maße beitragen wie die kovalenten Anteile.^[5]

Wie steht es nun mit substituentenfreien E^+ -Kationen als „Liganden“? Komplexe vom Typ $[(L_nM)_aE]$, in denen „nackte“ Gruppe-13-Metalle auftreten, sind bekannt für $a = 2-4$. Diese Reihe beschränkt sich jedoch auf Verbindungen, in denen L_nM ein Carbonylmetallat-Fragment ist; überdies liegt E eher in der Oxidationsstufe + III als + I vor, und es ist in verbrückender Position gebunden ($M-E-M$).^[6,7] Braunschweigs Komplexe mit einem Boratom in der Koordinationssphäre von Fe-, Pt- und Pd-Fragmenten weisen in diesem Zusammenhang auf eine neue Bindungssituation hin.^[8] Komplexe der schwereren Gruppe-13-Monokationen E^+ wurden bisher nicht beschrieben – mit der bemerkenswerten Ausnahme von Tl^+ , dessen „metallophile“ Bindung an d^8 - oder d^{10} -Zentren wie Pt^{II} , Pt^0 oder Au^I in $[L_nM-Tl^+]$ durch Dispersionswechselwirkungen und weitreichende Polarisationseffekte ohne kovalente Beiträge erklärt werden kann.^[9] Vor kurzem wurden in Form von $[E_2Cp^*][BAr^F]$ ($BAr^F = B\{C_6H_3-3,5-(CF_3)_2\}_4$) neue Ga^+ - und In^+ -Transferreagentien zugänglich,^[10] mit deren Hilfe wir die Eigenschaften der Bindung von E^+ zu elektronenreichen $\{L_nE\}$ -Fragmenten eingehender untersuchten (Schema 1).

Wird $[Pt(GaCp^*)_4]$ mit einer äquimolaren Menge an $[Ga_2Cp^*][BAr^F]$ in Fluorbenzol versetzt, so tritt sofort ein Farbumschlag der Reaktionsmischung nach Tiefrot ein. Bei 25 °C bilden sich durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in diese Lösung schwach gelbe Einkristalle von $[GaPt(GaCp^*)_4][BAr^F]$ (**1**), die in 94 % Ausbeute isoliert wurden.



Schema 1. Reaktion von $[Pt(GaCp^*)_4]$ mit $[Ga_2Cp^*][BAr^F]$ und $[H(OEt)_2][BAr^F]$.

Metalloidkomplexe

DOI: 10.1002/ange.200601007

„Nacktes“ Ga^+ und In^+ als reine Acceptorliganden: Struktur und Bindungsverhältnisse von $[GaPt(GaCp^*)_4][BAr^F]^{**}$

Beatrice Buchin, Christian Gemel, Thomas Cadenbach, Israel Fernández, Gernot Frenking* und Roland A. Fischer*

Niedervalente Verbindungen von Elementen der Gruppe 13, insbesondere die Reihe ECp^* ($E = Al, Ga, In; Cp^* = C_5Me_5$), sind faszinierende carbenoide σ -Donor-Liganden für Übergangsmetall-Metalloid-Komplexe und -Cluster.^[1] So wurden unlängst die homoleptischen metallreichen Cluster $[M_a(E Cp^*)_b]$ ($M = Pd, Pt$) beschrieben, deren gemischter Kern

[*] Dr. I. Fernández, Prof. Dr. G. Frenking

Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg

Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)

Fax: (+49) 6421-282-5566

E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

B. Buchin, Dr. C. Gemel, T. Cadenbach, Prof. Dr. R. A. Fischer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II

Organometallics & Materials

Ruhr-Universität Bochum

44780 Bochum (Deutschland)

Fax (+49) 234-321-4174

E-Mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

[**] Organoerdmetallkomplexe von d-Block-Elementen, XLIV. Mitteilung. – XLIII. Mitteilung: A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2006**, 1551–1553. $Cp^* = C_5Me_5$; $BAr^F = B\{C_6H_3-3,5-(CF_3)_2\}_4$.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Das $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_4]^+$ -Kation von **1** weist eine etwas verzerrt trigonal-bipyramidale Struktur mit Ga^+ in axialer Position auf (Abbildung 1).^[11] Die äquatorialen GaCp^* -Liganden sind leicht zum terminalen Ga^+ hin gebogen, sodass die Ga1-Pt-Ga5 -

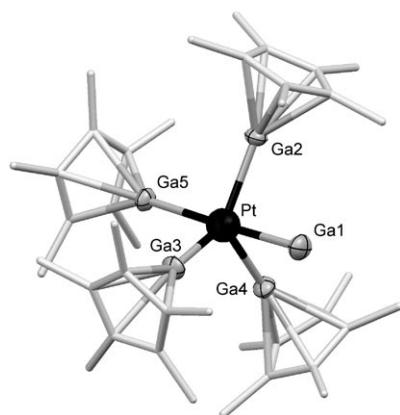


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations von **1** (Mercury-Darstellung; Wasserstoffatome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Pt1-Ga1 2.4593(9), Pt1-Ga2 2.3474(7), Pt1-Ga3 2.3577(8), Pt1-Ga4 2.3515(8), Pt1-Ga5 2.4435(8), $\text{Cp}^*\text{Zentroid-Ga2}$ 1.910, $\text{Cp}^*\text{Zentroid-Ga3}$ 1.925, $\text{Cp}^*\text{Zentroid-Ga4}$ 1.913, $\text{Cp}^*\text{Zentroid-Ga5}$ 1.942; $\text{Cp}^*\text{Zentroid-Ga2-Pt1}$ 171.33, $\text{Cp}^*\text{Zentroid-Ga3-Pt1}$ 163.96, $\text{Cp}^*\text{Zentroid-Ga4-Pt1}$ 165.81, $\text{Cp}^*\text{Zentroid-Ga5-Pt1}$ 169.94, Ga1-Pt1-Ga5 176.83(3), Ga1-Pt1-Ga2 82.75(3), Ga1-Pt1-Ga3 84.05(3), Ga1-Pt1-Ga4 82.92(3), Ga2-Pt1-Ga3 112.44(3), Ga2-Pt1-Ga4 121.54(3), Ga3-Pt1-Ga4 121.89(3), Ga2-Pt1-Ga5 96.09(3), Ga3-Pt1-Ga5 99.12(3), Ga4-Pt1-Ga5 95.23(3).

Gax-Winkel ($x = 2, 3, 4$) näher bei 80° als bei 90° liegen. Dieses Verhalten gleicht dem „Umbrella-Effekt“ in klassischen Carbonylmetallhydriden $[(\text{CO})_n\text{M-H}]$.^[12] Die äquatorialen Pt-Ga-Abstände betragen durchschnittlich 2.352 Å und sind mit jenen in der Ausgangssubstanz $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ vergleichbar (\varnothing 2.335 Å). Interessanterweise liegt der Ga1-Pt-Abstand von 2.459(1) Å sehr nah an dem Wert für den axialen $\text{Cp}^*\text{Ga5-Pt-Abstand}$ (2.444(1) Å), und beide sind gegenüber den Bindungen zu äquatorialen Liganden etwas vergrößert.

Die $\eta^5\text{-Cp}^*$ -Liganden weisen keine ungewöhnlichen Merkmale auf. Das zugehörige $^{71}\text{Ga-NMR}$ -Spektrum von **1** zeigt nur ein breites, wenig informatives Signal bei $\delta = -640$ ppm ($\delta_{1/2} \approx 2$ kHz), und eine $^{195}\text{Pt-NMR}$ -Resonanz konnte nicht detektiert werden. In den Festkörper-MAS- ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1** sind zwei Sätze von Signalen für die GaCp^* -Liganden im erwarteten Verhältnis von 1:3 zu sehen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** in Lösung findet man zwei Singulets bei $\delta = 1.81$ und 1.77 ppm. Die relativen Intensitäten sind jedoch sowohl von der Konzentration an **1** als auch von der Temperatur abhängig, was auf ein dynamisches Gleichgewicht verschiedener Spezies hindeutet: Eine Mischung aus **1** und $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ im Molverhältnis 2:1 ergab eine Reihe von scharfen Signalen für koordinierte GaCp^* -Gruppen, nicht umgesetztes $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ war jedoch nicht enthalten. In gleicher Weise lieferte eine Mischung aus GaCp^* und **1** (1:1) mehrere scharfe Signale im GaCp^* -Bereich, jedoch keines für freies GaCp^* .

Die Bindung von Ga^+ an den 18-Elektronen-Komplex $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ ist offenbar darauf zurückzuführen, dass Ga^+

als (weiche) Lewis-Säure reagiert und nicht, wie GaCp^* , als Lewis-Base. Die analoge Protonierung von elektronenreichen Übergangsmetallzentren wurde von Tolman et al. anhand der Reaktionen der d^{10} -Komplexe $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_4]$ zu $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_4\text{H}]^+$ eingehend untersucht.^[13] Entsprechend tritt auch bei der Zugabe von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{[BAr}^{\text{F}}\text{]}$ zu einer Lösung von $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ in Fluorbenzol ein sofortiger Farbumschlag zu Tiefrot auf.^[14a] Durch Diffusion von *n*-Hexan wurde aus dieser Lösung ein Gemisch aus einkristallinem **2** und **3** erhalten (Schema 1), das unter dem Mikroskop manuell getrennt werden konnte. Setzt man $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{[BAr}^{\text{F}}\text{]}$ im Überschuss ein, so verschiebt sich das Verhältnis zugunsten von **3**. Wahrscheinlich ist **2** ein Intermediat auf dem Weg zu dem ungewöhnlichen Ga^+ -verbrückten Produkt **3**. Dabei entsteht durch Abspaltung von Cp^*H aus **2** zunächst das nicht beobachtete Fragment $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_3]^+$ (siehe **1B** in Tabelle 1 und 2). Die NMR-spektroskopische Überwachung der Reaktion ergab komplexe Spektren, in denen sehr breite, überlappende Signale auf Protonierungsgleichgewichte hindeuten.

Um das generelle Prinzip weiter zu ergründen, setzten wir $[\text{PtL}_4]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, GaCp^*) mit $\text{Ti}[\text{BAr}^{\text{F}}]$ und $\text{In}[\text{BAr}^{\text{F}}]$ ^[14b] als Ti^+ - bzw. In^+ -Quellen um. Mehrere Produkte dieser Reaktionen werden zurzeit untersucht, unter anderem das orangefarbene, kristalline $[\text{InPt}(\text{PPh}_3)_3]\text{[BAr}^{\text{F}}\text{]}$ (**4**), in dem das Platinzentrum nach Abspaltung eines PPh_3 -Liganden trigonal-pyramidal koordiniert ist, wobei In^+ die axiale Position besetzt (siehe Hintergrundinformationen).

Wir haben die Bindungssituation im Kation von **1** mit DFT-Rechnungen (BP86/TZ2P) an den Modellkomplexen $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_n]^+$ (**1A**, $n = 4$; **1B**, $n = 3$) und $[\text{EPt}(\text{PMMe}_3)_3]^+$ (**4E**, $\text{E} = \text{Ga, In}$; C_s -Symmetrie) untersucht.^[15] (Die Modelle **1B** und **4E** wurden aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu **3** (Schema 1) bzw. **4** einbezogen.) Zur Einstufung der E^+ -Pt-Wechselwirkungen wurde die EDA-Methode (EDA: energy decomposition analysis) verwendet, die bereits bei der Charakterisierung der Bindungssituation in Gruppe-13-Diyl-Komplexen $[(\text{CO})_n\text{M-ER}]$ und $[\text{M(ER)}_n]$ ($\text{M} = \text{Element der Gruppe 6, 8 oder 10}$)^[5, 17, 18] erfolgreich war.^[15e,f, 16] Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst (siehe auch Tabelle S1 der Hintergrundinformationen).

Der berechnete Ga1-Pt-Abstand in **1A** (2.494 Å) ist ein wenig größer als in **1** (2.459(1) Å), was eventuell auf Packungseffekte zurückzuführen ist, welche die Donor-Acceptor-Bindung verkürzen.^[19] Es liegt nahe, die Modellkomplexe zum Zwecke einer Diskussion der Bindungssituation in die Fragmente E^+ und $[\text{PtL}_n]$ zu zerlegen, da übliche Modelle von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen Bindungspartnern mit geschlossenen Schalen ausgehen. Darüber hinaus haben wir auch die alternative Zerlegung in E und $[\text{PtL}_n]^+$ in Betracht gezogen. Jedoch ist zu erwarten, dass dieses Modell weniger günstig ist, da die Stabilisierung durch Wechselwirkungen von E^+ mit Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen in Lösung fehlt. Die Ergebnisse der EDA deuten auf einen substanzialen kovalenten Anteil der E^+ -Pt-Bindung hin (47–57 % von ΔE_{orb} ; Tabelle 1). Die Aufteilung von ΔE_{orb} in die Beiträge der σ - und π -Orbitale bestätigt eine starke E^+ -Pt-Wechselwirkung. Der Beitrag von ΔE_{π} zur gesamten Orbitalwechselwirkung beträgt für **1A** 39 % und für **1B** 49 % – die

Tabelle 1: EDA der Modellverbindungen **1A**, **1B** und **4E** (E = Ga, In) mit BP86/TZ2P (Energiewerte in [kcal mol⁻¹]), berechnete Bindungslängen [Pt–E in Å] und Partialladungen q(E) der E-Atome.

	1A	1B	4Ga	4In
Symmetrie	C_s	C_s	C_s	C_s
ΔE_{int}	-81.4	-84.8	-90.7	-73.6
ΔE_{Pauli}	118.5	111.8	124.4	104.2
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-85.6 (42.8%)	-87.6 (44.5%)	-104.7 (48.6%)	-93.8 (52.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-114.2 (57.2%)	-110.0 (55.5%)	-110.5 (51.4%)	-84.0 (47.2%)
$\Delta E_{\sigma}^{[b]}$	-69.5 (60.8%)	-55.7 (51.0%)	-57.3 (51.8%)	-43.3 (51.6%)
$\Delta E_{\pi}^{[b]}$	-44.8 (39.2%)	-53.4 (49.0%)	-53.2 (48.2%)	-40.8 (48.4%)
ΔE_{prep}	8.8	3.1	5.9	5.1
$\Delta E (= -D_e)$	-72.6	-81.7	-84.8	-68.5
$r(\text{Pt}–\text{E})$	2.494	2.353	2.346	2.565
$q(\text{E})$	0.21	0.26	0.23	0.30

[a] Die Werte in Klammern geben den prozentuellen Beitrag zu der gesamten Anziehung an ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$). [b] Die Werte in Klammern geben den prozentuellen Beitrag zu der gesamten (kovalenten) Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} an.

Ga⁺-Pt- π -Bindung ist also fast genauso stark wie die Ga⁺-Pt- σ -Bindung.

Diese Folgerung wird durch eine Populationsanalyse gestützt (Tabelle 2): Die p(π)-AOs von Ga⁺ in **1B** sind nahezu ebenso stark besetzt wie die p(σ)-AOs. Die p(π)-Population an Ga⁺ ist in **1A** ein wenig niedriger als in **1B**, was gut mit dem geringeren π -Beitrag übereinstimmt, der in der EDA erhalten wurde. Die Besetzung der σ -Orbitale an Ga⁺ (s und p_z) ist immer größer als 2.0. Interessanterweise ist die Partialladung an Ga⁺ in **1A** und **1B** nur gering (+0.21 bzw. +0.26), wohingegen das Platinfragment insgesamt eine deutlich höhere positive Ladung trägt. Dieser Bindungsana-

[InPt(PMe₃)₃]⁺ (**4In**) als Modell für den Komplex **4** analysiert (Tabellen 1 und 2).

Die Metallfragmente [PtL_n] in **1** und **4** sind daher reine Donoren für E⁺. Weder die Variation der Liganden L (Austausch von GaCp gegen PMe₃ bzw. GaCp* gegen PPh₃) noch der Koordinationszahl in [PtL_n] ($n = 3, 4$) beeinflussen die Donoreigenschaften in besonderem Maße. Die Existenz von Verbindung **3** (Schema 1) mit einem verbrückenden Ga⁺-Liganden zwischen zwei [Pt(GaCp*)_n]-Donorfragmenten bestätigt hervorragend die Resultate dieser Analyse. Der D_e -Wert für **1B** (81.7 kcal mol⁻¹; Tabelle 1), was darauf hindeutet, dass deprotoniertes **3**, [(Cp*Ga)₄Pt–Ga–Pt(GaCp*)₃]⁺, – oder sogar das symmetrische [(Cp*Ga)₃Pt–Ga–Pt(GaCp*)₃]⁺ – bei der Synthese von **3** in der Reaktionslösung existieren könnte. Wir schlagen daher vor, E⁺ als ein Metallanalagon zu H⁺ anzusehen. Dieses Konzept stimmt mit der dynamischen Situation von **1** in Lösung überein: Hier liegt eine Reihe verschiedener Spezies vor, von denen wir bisher nur die Titelverbindung in kristalliner Form isolieren konnten. Andere interessante Spezies warten vielleicht schon auf ihre Entdeckung.

Experimentelles

1: Eine Lösung von [Pt(GaCp*)₄] (100 mg, 0.0985 mol) in Fluorbenzol (5 mL) wurde mit einer Lösung von [Ga₂Cp*][BAr^F] (112 mg, 0.0985 mol) in Fluorbenzol (2 mL) versetzt. Langsame Diffusion von *n*-Hexan in diese Lösung ergab schwach gelbe Einkristalle von **1**. Ausbeute: 180 mg (94%). C,H-Analyse (%) für C₇₂H₇₂BF₂₄Ga₅Pt: ber. C 44.40, H 3.73; gef. C 43.97, H 3.58.

2, 3: Eine Lösung von [Pt(GaCp*)₄] (100 mg, 0.0985 mol) und [H(OEt₂)₂][BAr^F] (100 mg, 0.0985 mol) in Fluorbenzol (5 mL) wurde mit *n*-Hexan (15 mL) überschichtet und zur Kristallisation 30 h bei Raumtemperatur gelagert. Die Einkristalle von **2** und **3** wurden manuell getrennt (Ausbeuten jeweils 20–30%) und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

4: [Pt(PPh₃)₄] (94 mg, 0.0757 mmol) und In[BAr^F] (74 mg, 0.0757 mmol) wurden in Fluorbenzol (5 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde einige Minuten gerührt, bis sich die Farbe der Lösung in Tiefrot änderte. Langsame Zugabe von *n*-Hexan lieferte **4** als orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 134 mg (90%). C,H-Analyse (%) für C₉₂H₆₂BF₂₅InP₃Pt (**1**·C₆H₅F): ber. C 53.74, H 3.04; gef. C 53.02, H 3.77.

Eingegangen am 14. März 2006,
veränderte Fassung am 10. April 2006
Online veröffentlicht am 6. Juli 2006

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Elemente der Gruppe 13 · Gallium · Metalloide · Platin

Tabelle 2: Mulliken-Populationsanalyse der Modellkomplexe **1A**, **1B** und **4E** (E = Ga, In) mit BP86/TZ2P. Besetzungen der Valenz-Atomorbitale und Polarisationsfunktionen.

	1A	1B	4Ga	4In
s	1.91	1.87	1.90	1.83
p	0.88	0.76	0.91	0.85
p _z = p(σ)	0.58	0.37	0.45	0.45
p _x + p _y = p(π)	0.30	0.38	0.44	0.38
d	0.07	0.07	0.09	0.08
f	0.02	0.02	0.03	0.02

lyse von **1A** und **1B** zufolge wirkt Ga⁺ sowohl als σ -Acceptor als auch als π -Acceptor; das inerte Elektronenpaar von Ga⁺ hat hauptsächlich s-Charakter und geht keinerlei koordinative Bindungen ein. Diese Situation ist also gegensätzlich zu der bei GaCp*, das ein schwächer π -Acceptor ist und mit dem freien Elektronenpaar am Gallium als starker σ -Donor fungiert. Ähnliches trifft auf In⁺ und InCp* zu, wenn man

- [1] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H. G. Stamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314.
- [2] a) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kemper, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; b) T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636–1646.
- [3] a) T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kemper, A. Krapp, G. Frenking, U. Zenneck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3003–3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2943–2946; b) T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2349–2352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*,

- 2299–2302; c) T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17068–17078.
- [4] a) W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3778–3780; b) J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem. 1997*, *109*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [5] a) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571–582; b) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693.
- [6] a) N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91–182; b) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [7] a) K. Ueno, T. Watanabe, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics* **2003**, *22*, 4375–4377; b) N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, J. K. Day, C. Jones, L.-l. Ooi, *Organometallics* **2005**, *24*, 5891–5900; c) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.
- [8] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. 2006*, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [9] a) J. R. Stork, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6512–6513; b) V. J. Catalano, B. L. Bennett, S. Muratidis, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 173–174; c) E. J. Fernandez, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Perez, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2022–2023.
- [10] a) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1091–1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1074–1076; b) A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, J. D. Gorden, A. Voigt, *Chem. Commun.* **2001**, 175–176; c) $[\text{Al}_2\text{Cp}^*]^+$ konnte vor kurzem in der Gasphase massenspektrometrisch detektiert werden: K. Koch, R. Burgert, H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1512–1518; K. Koch, R. Burgert, G. Stösser, H. Schnöckel, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2005**, *11*, 469–474.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallabmessungen $0.25 \times 0.20 \times 0.1$ mm; monoklin, P_2_1/c , $a = 19.637(3)$, $b = 15.543(3)$, $c = 25.475(5)$ Å, $\beta = 95.115(14)^\circ$, $V = 7744(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.671$ g cm $^{-3}$, $2\Theta_{\text{max.}} = 50.08^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 109(2)$ K. 62 970 Reflexe (davon 13 723 unabhängige) wurden an einem Oxford-Excalibur-2-Diffraktometer gemessen ($R(\text{int.}) = 0.0794$). Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97.^[20] Endgültige Werte (für alle Daten): $R_1 = 0.0701$ und $wR_2(F^2) = 0.1000$. CCDC-601480 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] J. A. Zubieta, J. J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 251–475.
- [13] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4217–4222; b) C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3128–3129.
- [14] a) Synthese von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^F]$: M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922; b) $[\text{BAr}^F]$ ist quantitativ durch Protolyse von InCp^* mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^F]$ in CH_2Cl_2 erhältlich; eine detaillierte Synthesevorschrift ist in den Hintergrundinformationen zu finden. Alternativ zu $[\text{BAr}^F]$ kann $[\text{In}_2\text{Cp}^*][\text{BAr}^F]$ als In^+ -Quelle in dieser Reaktion dienen.
- [15] a) Die Energieoptimierung der Moleküle erfolgte zunächst ohne Symmetriebeschränkung (C_1). Die so erhaltene Struktur war nahezu C_s -symmetrisch. Eine neuerliche Optimierung von **1A**, **1B** und **4E** in C_s -Symmetrie ergab Strukturen, die nur wenig (< 0.2 kcal mol $^{-1}$) über den C_1 -Energieminima lagen. Die C_s -Strukturen wurden in der EDA genutzt, um die Orbitalwechselwirkungen in $\sigma(a')$ - und $\pi(a'')$ -Beiträge aufzuteilen. Der gesamte π -Beitrag zum ΔE_{orb} -Term ist das Doppelte des $\Delta E_{\text{orb}}(a'')$ -Werts. Alle Rechnungen wurden auf BP86-Niveau durchgeführt: b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822. In dieser Arbeit wurden Basissätze von TZ2P-Qualität verwendet, Slater-Orbitale (STOs) dienten als Basisfunktionen: d) J. G. Snijders, P. Verhaar, E. J. Baerends, *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 483–509. Ein zusätzlicher Satz von s-, p-, d-, f- und g-STOs wurde zum Anpassen der Moleküldichten und für die präzisere Darstellung der Coulomb- und Austauschpotentiale in jedem Zyklus genutzt: e) J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method*, Internal Report, Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, **1984** (niederländisch). Alle Rechnungen wurden mit dem Programm paket ADF ausgeführt: f) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 15 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 1; g) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967. Die Partialadditionen der Atome wurden mit der Hirshfeld-Methode berechnet: F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- [16] a) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10; b) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244. c) Die EDA teilt die unmittelbaren Wechselwirkungsenergien zwischen den gebundenen Fragmenten ΔE_{int} in drei Hauptbeiträge auf, namentlich in die Pauli-Abstoßung ΔE_{Pauli} , in die quasiklassische elektrostatische Wechselwirkung ΔE_{elstat} und in die (kovalenten) Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} . Der letzte Term kann für Orbitale mit σ - und π -Symmetrie in die Beiträge ΔE_σ und ΔE_π aufgespalten werden. Weitere Details und eine Beschreibung der Methode sind in Lit. [15f,g] und [18] zu finden.
- [17] M. Dörr, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 843–850.
- [18] Übersichten zu EDA-Studien von Metall-Ligand-Wechselwirkungen: a) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 55–82; b) M. Lein, G. Frenking in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years* (Hrsg.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseri), Elsevier, Amsterdam, **2005**, S. 291–372.
- [19] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741–8753.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.