

JOM 23787

(Cyclopentadienyl)-Gallium(I)-Verbindungen

Dagmar Loos und Hansgeorg Schnöckel¹

Institut für Anorganische Chemie der LMU München, Meiserstr. 1, W-8000 München 2 (Deutschland)

(Eingegangen den 5. April 1993)

Abstract

A metastable solution of GaCl reacts with LiCp or MgCp₂ compounds to a number of new cyclopentadienylgallium(I) species: GaCp*, GaCp^{tBu}, GaCp^{(SiMe₃)₃} and GaCp^{(Benzyl)₃}. They are characterized by their mass and NMR spectra (¹H, ¹³C and ⁷¹Ga). By comparison with analogous Al and Mg compounds η⁵-bonding has to be concluded for all GaCp derivatives.

Zusammenfassung

Aus metastabilen GaCl-Lösungen und Li- bzw. MgCp₂-Derivaten lassen sich eine Reihe neuer Cyclopentadienyl-gallium(I)-Verbindungen darstellen: GaCp*, GaCp^{tBu}, GaCp^{(SiMe₃)₃} und GaCp^{(Benzyl)₃}. Sämtliche Verbindungen werden anhand ihrer Massen- und NMR-Spektren (¹H, ¹³C und ⁷¹Ga) nachgewiesen. Durch Vergleich mit analogen Aluminium- und Magnesiumverbindungen muß in allen Fällen auf eine η⁵-Verknüpfung geschlossen werden.

1. Einleitung

Niederwertige Galliumhalogenide sind seit langem bekannt und weisen sowohl als Festkörper [1] als auch als lösungsmittelstabilisierte Spezies [2] interessante Strukturen auf. Ihr Synthesepotential für niedervalente, metallorganische Verbindungen wurde jedoch erst vor kurzer Zeit genutzt. Aus Ga₂Br₄ · 2Dioxan konnte Uhl mit Ga₂[CH(SiMe₃)₂]₄ [3] und Ga₄[C(SiMe₃)₃]₄ [4] zwei donorfreie Verbindungen mit Ga–Ga-Verknüpfung herstellen. Uns ist es vor kurzem gelungen, aus GaCl-Lösungen [5] GaCp [6] zu synthetisieren. Da InCp [7] und TiCp [8] bereits vor 36 Jahren von Fischer bzw. Meister erhalten wurden und AlCp* [9] von uns vor einiger Zeit synthetisiert werden konnte, fehlt somit in dieser Reihe der Elemente der dritten Hauptgruppe nur noch ein BCp-Derivat.

In analoger Weise zu GaCp haben wir jetzt aus GaCl-Lösungen eine Reihe weiterer Cp-Derivate von einwertigem Gallium hergestellt, deren Synthese und

Charakterisierung in der folgenden Arbeit beschrieben werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Nach der gemeinsamen Kondensation von gasförmigem GaCl—hergestellt aus Ga und HCl bei ca. 900°C—mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Diethylether (4/1) erhält man eine GaCl-Lösung, die bei Raumtemperatur metastabil ist [5]. Diese Lösung ist zum einen von Interesse, da die hier vorliegenden Spezies strukturelle Besonderheiten aufweisen (z.B. ((Et₂O)₂ClGa)Ga((GaCl₂Et₂O)₃) [10]), zum anderen besitzt sie ein hohes Synthesepotential. Durch Umsetzung mit LiCp bzw. MgCp₂ entsteht äußerst luftempfindliches GaCp, das in Lösung monomer vorliegt. Seine Flüchtigkeit ist folglich sehr groß (nur wenig geringer als die des Diethylethers). Nach quantenchemischen Rechnungen resultiert in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen (NMR-Daten siehe Tab. 1) eine η⁵-Verknüpfung zwischen Galliumatom und Cp-Ring. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns mit der Synthese weiterer Ga^ICp-Derivate beschäftigt. Dabei handelt es sich erwartungsgemäß um luftempfindliche Substanzen, deren hohe Flüchtigkeit mit steigender Molmasse sinkt.

Correspondence to: Professor Dr. H. Schnöckel.¹

¹ Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie, Engesserstr., D-76128 Karlsruhe, Deutschland.

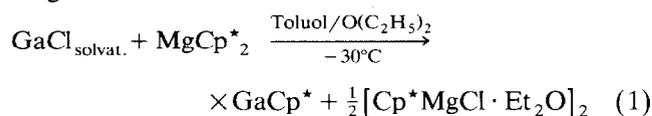
TABELLE 1. NMR-spektroskopische Daten von Gallium(I)Cp-Derivaten (δ in ppm)

Verbindung	$\delta(^{71}\text{Ga})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
GaCp ^a	-714 ($\omega_{1/2} = 250$ Hz)	106.8	5.71(s)
GaCp* (1) ^b	-653 ($\omega_{1/2} = 700$ Hz)	113.5 9.8	1.93(s)
GaCp ^{tBu} (2) ^b	-703 ($\omega_{1/2} = 350$ Hz)	104.8 ^c 103.8 31.2	5.74(t) 5.60(t) 1.15(s)
GaCp ^{(SiMe₃)₃} (3) ^c	-685 ($\omega_{1/2} = 1800$ Hz)	126.4 125.9 123.2 2.0 0.6	6.57(s) 0.30(s) 0.22(s)
GaCp ^{Bz} (4) ^d		142.8 129.1 128.5 126.1 120.2 31.3	7.04(m) 3.69(s)

Verwendete Lösungsmittel: ^a C₇D₈, O(C₂H₅)₂ (ca. 1/1); ^b C₇D₈; ^c C₅H₁₂, CDCl₃ (⁷¹Ga, ¹³C) bzw. C₆D₆ (¹H); ^d C₆D₆. ^c Quartäre Kohlenstoffatome nicht sichtbar.

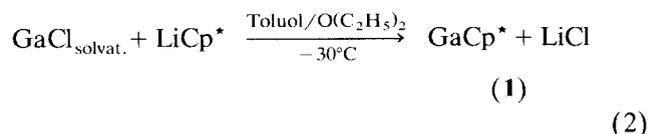
2.1. Pentamethylcyclopentadienyl-gallium(I): GaCp* (1) (Cp* = C₅(CH₃)₅)

Eine Lösung von GaCl in Toluol/Diethylether wird bei -30°C mit MgCp*₂, gelöst in Toluol, gemäß Gl. (1) umgesetzt:



Hierbei werden in Analogie zur Darstellung von AlCp* aus AlCl-Lösung die Grignardverbindung [Cp*⁺MgCl⁻

Et₂O]₂ [11] und GaCp* gebildet. Wird LiCp* anstelle von Decamethylmagnesiumocen eingesetzt, entsteht ebenfalls 1 (Gl. (2)):



Der Dampfdruck von GaCp* ist nur geringfügig kleiner als derjenige von Toluol. Deshalb erhält man nach Abtrennen der nichtflüchtigen Komponenten und nach Abziehen des Lösungsmittels farbloses, festes GaCp*, das mit etwas Toluol verunreinigt ist.

Durch das Massenspektrum der Gasphase über diesem Feststoff (bei -25°C) kann GaCp* eindeutig identifiziert werden (siehe Tab. 2). Die NMR-spektroskopischen Daten von gelöstem GaCp* sind in Tab. 1 aufgeführt [6]. Wie nach unseren Untersuchungen an GaCp erwartet werden konnte, wird auch für GaCp* ein stark hochfeldverschobenes ⁷¹Ga-Signal bei -653 ppm beobachtet. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale sind vergleichbar mit denen anderer kovalenter Hauptgruppenpentamethylcyclopentadienylverbindungen, z.B. MgCp*₂ [12*].

2.2. Butylcyclopentadienyl-gallium(I): GaCp^{tBu} (2) (Cp^{tBu} = C₅H₄C(CH₃)₃)

GaCp^{tBu} entsteht bei der Umsetzung von LiCp^{tBu} mit GaCl bei -30°C gemäß Gl. 2. Da 2 besonders flüchtig ist—der Dampfdruck ist vergleichbar demjenigen von Toluol—läßt es sich im Massenspektrum in der Gasphase über einer auf -10°C gekühlten Lösung

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 2. Massenspektroskopische Ergebnisse von Gallium(I)Cp-Derivaten (Lösungsmittelfragmente und Fragmente mit Intensitäten kleiner als 10% sind nicht mitaufgelistet)

	<i>m/e</i> (Intensität (%)), [Fragment]
GaCp* ^a	204, 206 (100, 57)[M ⁺]; 136 (12)[(Cp* + H) ⁺]; 135 (12)[(Cp*) ⁺]; 121 (19)[(Cp* - CH ₂) ⁺]; 119 (29)[(Cp* - CH ₃ - H) ⁺]; 105 (34)[(Cp* - 2CH ₃) ⁺]; 69, 71 (63, 89)[Ga ⁺]
GaCp ^{tBu} ^a	190, 192 (88, 59)[M ⁺]; 175, 177 (82, 53)[(M - CH ₃) ⁺]; 122 (13)[(Cp ^{tBu} + H) ⁺]; 107 (60)[(Cp ^{tBu} - CH ₂) ⁺]; 69, 71 (100, 65)[Ga ⁺]; 65 (60)[Cp ⁺]; 57 (14)[(^t Bu) ⁺]
GaCp ^{(SiMe₃)₃} ^a	350, 352 (8, 6)[M ⁺]; 335, 337 (12, 9)[(M - CH ₃) ⁺]; 282 (22)[(Cp ^{(SiMe₃)₃} H) ⁺]; 267 (20)[(Cp ^{(SiMe₃)₃} H - CH ₃) ⁺]; 194 (52)[(Cp ^{(SiMe₃)₃} H - SiMe ₃ - CH ₃) ⁺]; 179 (24)[(Cp ^{(SiMe₃)₃} H - SiMe ₃ - 2CH ₃) ⁺]; 69, 71 (6, 4)[Ga ⁺]
GaCp ^{Bz} ^b	585, 587 (14, 9)[(M + H) ⁺]; 516 (100)[(Cp ^{Bz} + H) ⁺]; 439 (28)[(Cp ^{Bz} - C ₆ H ₄) ⁺]; 425 (35)[Cp ^{Bz} - C ₇ H ₆) ⁺]

^a Varian CH7, Finnigan; Anregungsenergie 70 eV. ^b Finnigan (MAT 90); CI (Isobutan).

neben Toluol nachweisen (siehe Tab. 2). Aufgrund der dem Lösungsmittel vergleichbaren Flüchtigkeit läßt sich **2** als farbloser Feststoff nicht lösungsmittelfrei darstellen. Kristallisationsversuche bei tiefen Temperaturen waren bisher erfolglos. Anhand seiner NMR-Spektren (^1H , ^{13}C und ^{71}Ga), die in Tab. 1 zusammengefaßt sind, läßt sich **2** aber eindeutig nachweisen [13*]. Hinsichtlich Lage (-703 ppm) und Halbwertsbreite (350 Hz) ist das ^{71}Ga -Signal vergleichbar zu demjenigen von GaCp (siehe Tab. 1).

2.3. *Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-gallium(I): GaCp^{(SiMe₃)₃} (3) (Cp^{(SiMe₃)₃} = C₅H₂(SiMe₃)₃)*

$\text{GaCp}^{(\text{SiMe}_3)_3}$ entsteht bei der Umsetzung von $\text{LiCp}^{(\text{SiMe}_3)_3}$ mit GaCl bei -30°C analog zu Gl. (2). Nach Abtrennung des Lösungsmittels läßt sich **3** als schwach gelbgefärbtes Öl, das noch freien Liganden $\text{Cp}^{(\text{SiMe}_3)_3}$ H enthält, gewinnen. Es wird im Massenspektrum eindeutig als **3** identifiziert (siehe Tab. 2). Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse (^1H , ^{13}C und ^{71}Ga) von gelöstem **3** sind in Tab. 1 aufgelistet. Die ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen sind vergleichbar mit denen von $\text{MgCp}_2^{(\text{SiMe}_3)_3}$ [14*] und $\text{InCp}^{(\text{SiMe}_3)_3}$ [15*].

2.4. *Pentabenzylcyclopentadienyl-gallium(I): GaCp^{Bz} (4) (Cp^{Bz} = C₅(CH₂C₆H₅)₅)*

Bei -30°C läßt sich GaCl mit LiCp^{Bz} gemäß Gl. (2) zu **4** umsetzen. Aus der Reaktionslösung wird **4** nach Abtrennen von LiCl durch Zugabe von Pentan als beige gelber Feststoff ausgefällt. Im Hochvakuum läßt sich **4** bei ca. 100°C sublimieren. Bei dieser Temperatur beginnt auch die Zersetzung. Im Massenspektrum wird **4** eindeutig identifiziert (siehe Tab. 2). Die ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen der benzolischen Lösung sind in Tab. 1 aufgelistet und stimmen gut mit denen von LiCp^{Bz} [16*] und InCp^{Bz} [17*] überein.

Nach unserer Einschätzung wird für **4** kein ^{71}Ga -Signal beobachtet, weil aufgrund der großen Substituenten am Cp-Ring die Beweglichkeit der Moleküle in Lösung stark eingeschränkt ist, was zu einer großen Korrelationszeit [18] und damit zu einer starken Linienverbreiterung führt. Dieser Substituenteneffekt dürfte auch die wesentliche Ursache für die steigende Halbwertsbreite in der Reihe folgender Cp-Derivate sein: GaCp (250 Hz) – GaCp^{tBu} (350 Hz) – GaCp^* (700 Hz) – $\text{GaCp}^{(\text{SiMe}_3)_3}$ (1800 Hz) – GaCp^{Bz} (nicht mehr beobachtbar).

Der gleiche Trend wird auch bei den analogen Magnesiumverbindungen beobachtet: MgCp_2 (150 Hz) [19] – MgCp_2^* (350 Hz) [12] – $\text{MgCp}_2^{(\text{SiMe}_3)_3}$ (750 Hz) [14].

Die ^{71}Ga -Verschiebungen von GaCp (-714 ppm) und GaCp^* (-653 ppm) markieren die Grenzwerte, zwischen denen die Verschiebungen der übrigen GaCp -Derivate gemessen werden. Eine analoge Ab-

stimmung wird bei den vergleichbaren Magnesiumverbindungen beobachtet: MgCp_2^* (-78.4 ppm) [12] – $\text{MgCp}_2^{(\text{SiMe}_3)_3}$ (-79.6 ppm) [14] – MgCp_2 (-85.4 ppm) [19].

Auch für $[\text{AlCp}]_4$ wird mit -111 ppm [20] ein gegenüber $[\text{AlCp}^*]_4$ (-80.9 ppm) deutlich hochfeldverschobenes Signal beobachtet. Durch quantenchemische Rechnungen konnte gezeigt werden, daß für AlCp , AlCp^* [20] und GaCp [6] die Hochfeldverschiebungen auf starke π -Rückbindungsanteile in der Metall–Cp-Bindung zurückzuführen sind, die ihrerseits eine Energieanhebung der LUMOs zur Folge haben. Der dadurch vergrößerte HOMO–LUMO-Abstand verringert den paramagnetischen Anteil der chemischen Abschirmung und bewirkt die starke Hochfeldverschiebung der Ga- bzw. Al-Signale. Die Rechnungen haben gezeigt, daß durch Rückbindung die π -Ladungsdichten für Aluminium bei AlCp und AlCp^* etwa gleich groß sind. Trotzdem wird für AlCp gegenüber AlCp^* ein ^{27}Al -Signal bei höherem Feld beobachtet. Dieser Trend erscheint plausibel, da bei vergleichbarer LUMO-Energie das HOMO von AlCp als Folge einer stärker ionischen Bindung mehr abgesenkt ist als von AlCp^* [21*]. Auf eine vertiefte Diskussion der ^{71}Ga -Verschiebungen der hier vorgelegten GaCp -Derivate auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen haben wir bewußt verzichtet, da die zu erwartenden Fehlerbreite in der Größenordnung der beobachteten Abstufung liegen dürfte. Trotzdem liefern die gemessenen NMR-Daten durch Vergleich mit experimentellen bzw. theoretischen Untersuchungen an vergleichbaren Al-, Ga- und MgCp_2 -Spezies eindeutige Belege für η^5 -Verknüpfungen der hier diskutierten GaCp -Derivate. Um diese Schlußfolgerungen durch direkte Strukturbestimmungen zu stärken, werden z.Z. in Zusammenarbeit mit anderen Gruppen für GaCp hochaufgelöste Rotations-Schwingungsspektren gemessen und für GaCp^* Elektronenbeugungsversuche durchgeführt. Außerdem hoffen wir, durch geeignete Kristallisationsverfahren einige der GaCp -Derivate in kristalliner Form zu erhalten, um Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden vornehmen zu können.

Neben diesen Strukturuntersuchungen sind mit GaCp -Derivaten in Analogie zu SiCp_2^* [22] eine Vielzahl von Reaktionen geplant. Wie wir nach Abschluß der hier vorgelegten Untersuchungen zeigen konnten, dürften solche Experimente dadurch erleichtert werden, daß GaCp -Derivate auch aus leicht zugänglichem Ga_2Cl_4 darstellbar sind.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in vorgetrockneten Apparaturen und mit stoffspezifisch getrock-

neten Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker AC 200- bzw. JEOL EX-400-Spektrometer aufgenommen, wobei die Verschiebungen von TMS bzw. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O (1.0 mol/l) als indirekter Standard dienen.

3.1. Pentamethylcyclopentadienyl-gallium(I) (1)

Eine dunkelrote Lösung von 1.5 mmol GaCl in 4 ml Toluol/Ether (4/1) wird bei -78°C langsam zu einer Lösung von 1.5 mmol MgCp^*_2 in 10 ml Toluol bzw. 1.5 mmol LiCp^* , suspendiert in 20 ml Diethylether, getropft. Nachdem die Lösung 7 Tage auf -30°C gehalten wurde, kann **1** zusammen mit dem Lösungsmittel abkondensiert werden. Die Abtrennung vom Lösungsmittel gelingt durch Tieftemperaturkondensation. Man erhält einen farblosen, luftempfindlichen Feststoff.

3.2. Butylcyclopentadienyl-gallium(I) (2)

Zu 1.5 mmol LiCp^{Bu} , suspendiert in 20 ml Diethylether, werden bei -78°C langsam 1.5 mmol GaCl in 4 ml Toluol/Ether (4/1) getropft. Nach 7 Tagen bei -30°C kann **2** zusammen mit dem Lösungsmittel abgetrennt werden. Durch Tieftemperaturkondensation wird ein farbloser, luftempfindlicher Feststoff isoliert.

3.3. Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-gallium(I) (3)

Zu ca. 2.5 mmol $\text{LiCp}^{(\text{SiMe}_3)_3}$, dargestellt aus 3.5 mmol ${}^n\text{BuLi}$ und 3.1 mmol $\text{Cp}^{(\text{SiMe}_3)_3}$ in 12.5 ml Toluol, werden bei -78°C langsam 2.5 mmol GaCl in 6.7 ml Toluol/Ether (4/1) getropft. Nach 14 Tagen bei -30°C wird das Lösungsmittel abgetrennt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels kann **3** im Hochvakuum bei Raumtemperatur zusammen mit freiem Liganden von den nichtflüchtigen Reaktionsprodukten als schwach gelbgefärbte Öl abgetrennt werden. Eine weitere Reinigung gelang aufgrund der ähnlichen Flüchtigkeiten und Lösungseigenschaften bisher nicht.

3.4. Pentabenzylcyclopentadienyl-gallium(I) (4)

Ca. 2 mmol LiCp^{Bz} , dargestellt aus 2.1 mmol ${}^n\text{BuLi}$ und 2 mmol Cp^{BzH} in 13 ml Diethylether, werden langsam bei -78°C zu 2 mmol GaCl in 3 ml Toluol/Ether (4/1) getropft. Nach 14 Tagen bei -30°C wird die Reaktionslösung filtriert und mit Pentan überschichtet. Dabei fällt ein flockiger, beige-gelber Niederschlag aus, der abgetrennt und getrocknet wird. Im Hochvakuum sublimiert der luftempfindliche Feststoff bei 100°C unter leichter Zersetzung.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die

Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Prof. R. Ahlrichs danken wir für hilfreiche Diskussionen.

Literatur

- 1 z.B. G. Gerlach, W. Höhnle und A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **486** (1982) 7. W. Höhnle, G. Gerlach, W. Weppner und A. Simon, *J. Solid State Chem.*, **61** (1986) 171. G. Garton und H.M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4** (1957) 84.
- 2 D.G. Tuck, *Polyhedron*, **9** (1990) 377. F.M. Brewer, J.R. Chadwick und G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23** (1961) 45. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 893.
- 3 W. Uhl, M. Lay und T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.*, **364** (1989) 289.
- 4 W. Uhl, W. Hiller, M. Lay und W. Schwarz, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 1364.
- 5 M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg und H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **604** (1991) 35.
- 6 D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss und U. Schneider, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1376; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 1362.
- 7 E.O. Fischer und H.P. Hofmann, *Angew. Chem.*, **69** (1957) 639.
- 8 H. Meister, *Angew. Chem.*, **69** (1957) 533.
- 9 C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke und H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 564.
- 10 D. Fenske, D. Loos und H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, zur Publikation angenommen.
- 11 C. Dohmeier, D. Fenske, D. Loos, C. Robl und H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 12 MgCp^*_2 in C_6D_6 : $\delta(^1\text{H}) = 1.93$; $\delta(^{13}\text{C}) = 110.1, 9.6$; J.L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1882.
- 13 InCp^{Bu} in C_6D_6 : $\delta(^1\text{H}) = 1.18(\text{s}), 5.7(\text{t}), 5.96(\text{t})$; O.T. Beachley, Jr. und J.F. Lees, *J. Organomet. Chem.*, **418** (1991) 165. $\text{Mg}(\text{Cp}^{\text{Bu}})_2$ in C_6D_6 : $\delta(^{13}\text{C}) = 135.61, 106.31, 103.76, 32.34, 32.22$; K.H. Thiele und V. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591** (1990) 195.
- 14 $\text{Mg}(\text{Cp}^{(\text{SiMe}_3)_3})_2$: $\delta(^1\text{H}, \text{C}_6\text{D}_6) = 6.99, 0.47, 0.41$; $\delta(^{13}\text{C}, \text{C}_7\text{D}_8) = 130.43, 127.76, 123.14, 2.09, 0.88$; C.P. Morley, P. Jutzi, C. Krüger und J.M. Wallis, *Organometallics*, **6** (1987) 1084.
- 15 $\text{InCp}^{(\text{SiMe}_3)_3}$: $\delta(^1\text{H}, \text{C}_6\text{D}_6) = 0.23, 0.32, 6.65$; $\delta(^{13}\text{C}, \text{CDCl}_3) = 126.3, 126.1, 122.5, 2.5, 1.3$; P. Jutzi, W. Leffers und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **334** (1987) C24.
- 16 LiCp^{Bz} in C_6D_6 : $\delta(^1\text{H}) = "7.09"(\text{m}), 3.72(\text{s})$; $\delta(^{13}\text{C}) = 144.7, 128.8, 128.4, 125.4, 113.9, 32.4$.
- 17 InCp^{Bz} in C_6D_6 : $\delta(^1\text{H}) = 3.88(\text{s}), "m" 7.19$, $\delta(^{13}\text{C}) = 144.44, 128.99, 128.57, 125.96, 120.33, 31.78$; H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) 243.
- 18 R. Benn und A. Rufinska, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 861.
- 19 H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska und C. Krüger, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1054.
- 20 R. Ahlrichs, C. Dohmeier, J. Gauss, U. Schneider und H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 21 HOMO-LUMO (eV): AlCp ($8a_1 = -7.8$; $6e_1 = +2.98$); AlCp^* : ($11a_1 = -7.34$; $10e_1 = +3.17$). J. Gauss, U. Schneider und R. Ahlrichs, persönliche Mitteilung.
- 22 P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter und I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 1629.