

Arenkomplexe von einwertigem Gallium, Indium und Thallium

Von Hubert Schmidbaur*

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Arenkomplexe von Hauptgruppenmetallen sind – im Gegensatz zu den schon klassischen Analoga der Nebengruppenelemente – lange Zeit Raritäten gewesen. In systematischen Studien konnten in den vergangenen Jahren Arenkomplexe der drei auf die Übergangsreihen unmittelbar folgenden Metalle Gallium, Indium und Thallium in ihrer einwertigen Stufe gefunden und strukturell charakterisiert werden. Der neue Verbindungstyp ist unter anderem durch eine zentrische (η^6 -)Koordination des Metalls an das Aren gekennzeichnet, wobei jeweils sowohl Mono- als auch Bis(aren)komplexe existieren. Die Wechselwirkung kann über die perfekte Symmetrieübereinstimmung HOMO/LUMO der Arene und der niedervalenten Metalle gedeutet werden. Den teilweise über relativistische Effekte modifizierten Elektronenzuständen der $nd^{10}(n+1)s^2$ -Konfiguration kommt hierbei eine besondere Rolle zu. Über das isoelektronische Prinzip wird die Beziehung zu den wenigen bekannten Komplexen der Nachbarelemente (Sn^{II} , Pb^{II}) plausibel. Die Aren/ Ga^I , In^I , Tl^I -Systeme könnten als homogene Reduktionsmittel, für die Arenaktivierung, für die Reinigung der Metalle und für ihre Abscheidung aus nichtwässrigen Medien Bedeutung erlangen.

1. Einleitung

Fast alle gängigen Alkalimetallsalze sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich. Nur bei sehr sperrigen Anionen oder nach wirksamer Anion-Chelatisierung werden „nackte“ Alkalimetall-Ionen in solvatisierte Ionenpaare eingebaut, welche vollständig in eine organische Flüssigkeitsphase integrierbar sind. Aus solchen Lösungen können die Salze dann zwar z. B. mit „Kristallbenzol“ ausgefällt werden, diese Lösungsmittelmoleküle^[1,2] sind aber häufig ohne spezifische Kontakte zur Alkalimetallkomponente. Alkalimetall-Ionen binden (falls überhaupt eine Aren-Koordination diagnostizierbar ist) Arene selten in

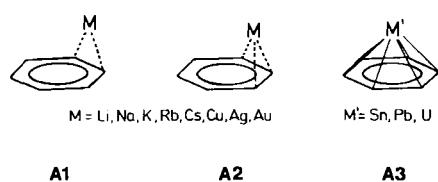
der η^6 -Koordination. Das Kristallbenzol ist meist nicht zentriert, sondern asymmetrisch η^2 - oder η^3 -gebunden^[1,2] (vgl. A1, A2). Daher ist es auffallend, daß Salze der niederwertigen Metalle der dritten Hauptgruppe wie Ga^I , In^I oder Tl^I häufig überraschend leicht in aromatischen Solventien löslich sind^[3–6]. Bezeichnenderweise bildet $Ga[GaCl_4]$ eine 7proz. (Gew.-%) Lösung in Benzol, während $K[GaCl_4]$ in Benzol unlöslich ist. Da die Ionenradien von einwertigem Gallium, Indium und Thallium mit denen der schweren Alkalimetall-Ionen vergleichbar sind (Tabelle 1), ist es unwahrscheinlich, daß die Coulomb-Kräfte im Gitter und die klassischen Solvatationsenergien für dieses unterschiedliche Lösungsverhalten verantwortlich sind. Es müssen andere, für die im Periodensystem auf die Übergangsmetalle folgenden niederwertigen Metalle spezifische Faktoren eine Rolle spielen. Bis vor kurzem gab es

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Tabelle 1. Ionenradien r der einwertigen Alkalimetalle und der einwertigen schweren Metalle der 3B-Gruppe.

M	r [Å]	M	r [Å]
Li	0.76		
Na	1.02		
K	1.38	Ga	1.20
Rb	1.52	In	1.40
Cs	1.67	Tl	1.50

jedoch überhaupt keine Informationen bezüglich der Stöchiometrie und Struktur dieser Wechselwirkungen, so daß theoretische Betrachtungen zumindest schwierig, wenn nicht gar unmöglich waren.



Ein ähnlicher Unterschied besteht zwischen den Erdalkalimetallen und den zweiwertigen Metallen der vierten Hauptgruppe. Komplexe Halogenide der letztgenannten lösen sich bekanntlich gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen, während die analogen Calcium-, Strontium- oder Bariumsalze in derartigen Solventien vollkommen unlöslich sind^[7-9].

Im Gegensatz zur zeitlich stark verzögerten Forschung auf dem Gebiet der Gallium-, Indium- oder Thalliumsalze begannen die Arbeiten zur Strukturaufklärung von Benzoladdukten von Verbindungen wie $\text{Sn}[\text{AlCl}_4]_2$ durch *Rundle* et al.^[10] bereits 1957; sie wurden später durch *Amma* et al.^[11] verstärkt fortgeführt. Die Ergebnisse dieser Studien zeigen, daß Zinn(II) und Blei(II) diskrete 1:1-Komplexe mit Arenen bilden, die η^6 -Koordination aufweisen (vgl. A3). 1:2-Komplexe, also Bis(aren)addukte, wurden bei den 4B-Elementen nicht gefunden. Aufgrund des isoelektronischen Prinzips wurden zwar Vorhersagen für die Strukturen der verwandten, hypothetischen In^+ - oder Tl^+ -Verbindungen gemacht, aber keiner dieser Vorschläge konnte durch experimentelle Befunde untermauert werden^[11b].

Wie die Ionen Ge^{2+} , Sn^{2+} und Pb^{2+} haben auch Ga^+ , In^+ und Tl^+ die Elektronenkonfigurationen $3d^{10}4s^2$, $4d^{10}5s^2$ bzw. $5d^{10}6s^2$. Ihre gefüllten d-Schalen machen für Arenkomplexe eine völlig andere Bindungsbeschreibung erforderlich als für die d-Block-Elemente, bei denen unvollständig gefüllte d-Orbitale als Acceptororbitale zur Verfügung stehen^[12]. Darüber hinaus unterscheiden sich die einwertigen 3B-Elemente auch prinzipiell von den am Ende der Übergangsreihe stehenden d¹⁰-Metall-Ionen wie Ag^+ ($4d^{10}5s^0$) oder Hg^{2+} ($5d^{10}6s^0$) durch ihre gefüllten äußeren s-Orbitale (Tabelle 2).

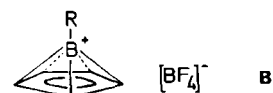
Für die Arenkomplexe der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold ist ausschließlich eine asymmetrische η^2 - (oder η^3 -)Koordination bekannt^[13]. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den für Alkalimetalle gefundenen Ergebnissen, was aufgrund analoger LUMO-Konfigurationen auch leicht erklärbar ist: Auf eine völlig leere (Alkalimetalle)

oder völlig gefüllte d-Schale (Münzmetalle) folgen leere s- und p-Orbitale. Aufgrund ihrer gefüllten äußeren s-Orbitale verbleiben den einwertigen Metallen der 3B- und den zweiwertigen Metallen der 4B-Gruppe nur die äußeren p-Orbitale als leere Acceptororbitale (LUMOs), deren Energie und Symmetrie die Stärke und Orientierung der Wechselwirkung mit Arenen bestimmen. Es besteht daher kaum ein Zweifel, daß z. B. In^+ und Sn^{II} auf ähnliche Weise koordiniert sind, jedoch bleiben Fragen offen nach der Anzahl der Arenmoleküle, die gebunden werden können, nach der relativen Bindungsstärke, den geometrischen Einzelheiten der Komplexe, der Rolle der Gegenionen und viele mehr.

Tabelle 2. Elektronenkonfiguration der Metall-Ionen an der Grenze zwischen p- und d-Block und die daraus resultierende Aren-Koordination.

Elektronenkonfiguration	$d^{10}s^0$		$d^{10}s^2$	
Metall-Ionen	Cu^+ Ag^+ Au^+	Zn^{2+} Cd^{2+} Hg^{2+}	Ga^+ In^+ Tl^+	Ge^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+}
Aren-Koordination	η^2 (η^3)		η^6	

Von den leichteren Homologen existiert Aluminium – von wenigen Hochtemperatur-Spezies abgesehen – nicht in der Oxidationsstufe +1. Bor bildet jedoch *nido*-Cluster^[14a], die als Arenkomplexe von Bor(I) bezeichnet werden können (vgl. B). Sandwichcluster mit einer größeren Zahl von Nachbarkohlenstoffatomen sind allerdings nicht hergestellt worden.



In neueren Arbeiten wurden die ersten Mono- und Bis(aren)komplexe von Ga^+ , In^+ und Tl^+ isoliert und strukturell untersucht. Damit wurde eine der letzten größeren Lücken in der Systematik der Arenkomplexe geschlossen (Tabelle 2). Der neue gewinkelte Strukturtyp der Bis(aren)komplexe war weder für die benachbarten isoelektronischen Metalle der 4B-Gruppe, noch für andere Hauptgruppenelemente bekannt.

2. Praktische Aspekte

Lösungen von niederwertigen Gallium- und Indiumverbindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen sind aus verschiedenen Gründen auch von praktischem Interesse. Zum einen sind diese Lösungen wirkungsvolle Reduktionsmittel für eine Vielzahl von Substraten. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, daß Gallium genau wie Aluminium ein ungiftiges, ungefährliches und aus der Sicht des Umweltschutzes unbedenkliches Element ist. Im Gegensatz zu Thallium gibt es bei Gallium (noch) keine Vorbehalte gegenüber seinem Einsatz im Laboratoriums- oder großtechnischen Maßstab, und die Kosten für Gallium bewegen sich in einem akzeptablen Bereich. Kürzlich wurde auch über die Oxidation von Arenen mit Gallium(III) berichtet, wobei Gallium(I)-Komplexe auftreten^[15a]. Zum anderen kann man annehmen, daß die Komplexbildung von

Gallium(I) mit Arenen zu einer Aktivierung des Kohlenwasserstoffs für nucleophile Substitutionsreaktionen führen sollte. Nur aufgrund der hohen Reaktivität der in den meisten der gängigen Systeme vorhandenen Gegenionen (z. B. $[\text{GaCl}_4]^-$) wurde diese Möglichkeit noch kaum genutzt. Die spezifischen Veränderungen in den Elektronenzuständen der Arene in den Arenkomplexen wurden bisher ebenfalls noch nicht untersucht (z. B. über Elektronenspektren), während über Arenaddukte mit anderen Metallhalogeniden umfangreiches Material vorliegt^[14b]. Schließlich lassen die Entwicklungen auf dem Gebiet der Halbleiter- und Supraleiter-Technologie die Nachfrage nach ultrareinen Metallen ansteigen. Gallium und Indium sind in diesem Zusammenhang besonders wichtig. Das ungewöhnliche Löslichkeitsverhalten von Gallium(I)- und Indium(I)-Salzen kann für neuartige Reinigungsverfahren über Verteilung und Extraktion in nichtwässrige Lösungsmittel von Bedeutung sein. Die elektrolytische Rückgewinnung der Metalle aus diesen Lösungen ist eine erprobte Methode^[15b].

3. Kristallstrukturen der Aren-freien Subhalogenide und ^{69}Ga , ^{71}Ga -NMR-Spektren der Festkörper und der Schmelzen

Als Ausgangspunkt für die Besprechung von Struktur und NMR-Spektren der Arenkomplexe dient eine Bestandsaufnahme der Daten der Subhalogenide. Von den $\text{M}^I[\text{M}^{III}\text{X}_4]$ -Phasen wurden $\text{In}[\text{InI}_4]$ ^[16], $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ ^[17] und $\text{Ga}[\text{GaI}_4]$ ^[18] bisher strukturell untersucht. Von diesen kristallisieren die ersten beiden isostrukturell in der orthorhombischen Raumgruppe Pnna . M^I besetzt jeweils die Mitte eines kaum verzerrten Dodekaeders, das aus acht Halogenatomen gebildet wird. M^{III} besetzt verzerrt tetraedrisch koordinierte Positionen. Die $\text{Ga}^I\text{-Cl}$ - und $\text{In}^I\text{-I}$ -Abstände sind unverhältnismäßig lang und deuten einen großen Ionenradius der einwertigen Kationen an. $\text{Ga}[\text{GaI}_4]$ kristallisiert rhomboedrisch (azentrische Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{c}$). Es findet sich eine hexagonal dichteste Packung von Röhren aus $[\text{GaI}_4]$ -Tetraedern, in deren Hohlräumen die Ga^+ -Ionen liegen. Die Umgebung der Ga^+ -Ionen besteht aus acht nächsten I-Nachbarn mit großen Abstandsabstufungen (3.281 bis 3.020 Å). Die Geometrie ist am ehesten einem zweifach überdachten trigonalen Prisma angenähert.

Nur die letzte der drei Strukturen ist mit einer stereochemischen Aktivität der freien Elektronenpaare der M^+ -Ionen vereinbar. Vor allem die Dodekaeder dagegen geben dafür keinerlei Anhaltspunkte, da ihre geringfügige Symmetrierniedrigung nicht auf die Schaffung einer halogenfreien Polyederecke gerichtet ist, der ein solches freies Elektronenpaar zugeordnet werden könnte.

Die geringe Abweichung von der bei $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ beobachteten Dodekaeder-Symmetrie genügt aber gerade, daß sogar im Festkörper-Ga-NMR-Spektrum ohne weitere experimentelle Kunstgriffe überraschend intensive Ga^I -Resonanzen auftreten^[19]. Die Erscheinungsform des komplexen ^{69}Ga -Signals (Abb. 1a, b) entspricht dem für Asymmetrieparameter $\eta > 1/3$ allgemein erwarteten Bild. Die Signalfomanalyse ergibt nach diesem Modell eine Quadrupolkopplungskonstante $e^2qQh^{-1} (^{69}\text{Ga}) = 1.7 \pm 0.1 \text{ MHz}$

und einen η -Wert von 0.44 ± 0.05 ^[20]. Die ^{71}Ga -Resonanz zeigt dagegen keine auflösbare Struktur (Abb. 1c), was nach $Q(^{69}\text{Ga}) > Q(^{71}\text{Ga})$ und $\mu(^{69}\text{Ga}) < \mu(^{71}\text{Ga})$ gut verständlich ist: Der Wert für $e^2qQh^{-1} (^{71}\text{Ga})$ berechnet sich aus den vorgegebenen Daten nur zu $1.1 \pm 0.1 \text{ MHz}$. Die daraus resultierende maximale Aufspaltung (1500 Hz) liegt unterhalb der experimentellen Linienbreite ($\Delta B = 3070 \text{ Hz}$).

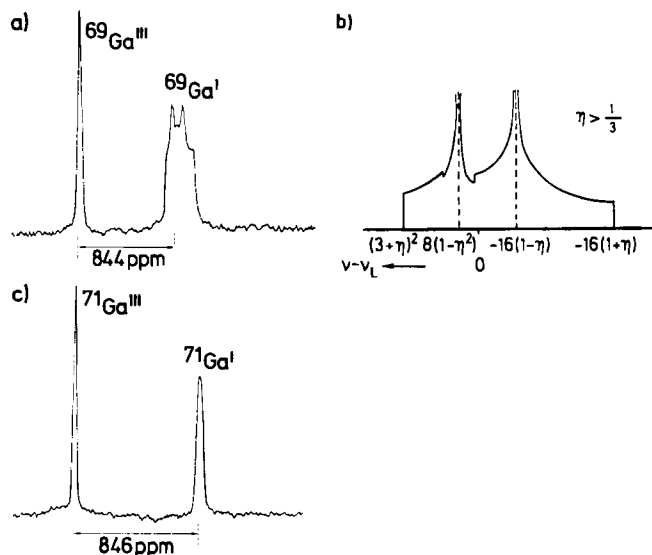


Abb. 1. a) Festkörper- ^{69}Ga -NMR-Spektrum von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$. Kristallpulver bei 30°C, Larmor-Frequenz $\nu_L = 47.987 \text{ MHz}$, Sweepbreite 180 kHz; Referenz: salzsaure, wässrige GaCl_3 -Lösung; Pulsdauer: 4 μs . b) Berechnetes Spektrumsmuster für den mittleren Übergang ($m = 1/2, -1/2$) bei halbzahligem Spin I in Frequenzeinheiten $\nu_0(144 \nu_L)^{-1} [I(I+1) - 0.75]$ mit $\nu_0 = 3e^2qQ[2I(2I-1)h]^{-1}$ [20]. c) Festkörper- ^{71}Ga -NMR-Spektrum von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$. Bedingungen wie bei a), $\nu_L = 60.790 \text{ MHz}$.

Die für kristallines $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ gefundenen Werte der Quadrupolkopplungskonstante sind damit eine Bestätigung, daß die Dodekaeder-Umgebung der Ga^+ -Ionen kaum verzerrt ist. Aus dem Asymmetrieparameter folgt darüber hinaus, daß auch die Symmetrie des Tensors des elektrischen Feldgradienten um das Ga^+ -Zentrum nur entsprechend der orthorhombischen Kristallsymmetrie etwas erniedrigt ist. Beide Ergebnisse sind mit der Vorstellung in Einklang, daß das $4s^2$ -Elektronenpaar nur wenig von der sphärischen Symmetrie abweicht. Bei nennenswerter Hybridbildung müßten viel drastischere Effekte auftreten. Resonanzen der Ga^{III} -Kerne sind in den ^{69}Ga , ^{71}Ga -NMR-Spektren des kristallinen Materials nicht zu beobachten, da ihre Umgebung wesentlich stärker verzerrt ist, so daß die für das NMR-Experiment entscheidende Beziehung $e^2qQh^{-1} \ll \mu B$ nicht mehr erfüllt ist^[20].

Die $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ -Schmelze ergibt demgegenüber (bei ca. 200°C) ein außerordentlich bemerkenswertes ^{71}Ga -NMR-Spektrum^[21]: Es werden getrennte Signale für Ga^I und Ga^{III} registriert, und die Resonanz des einwertigen Ions zeichnet sich durch besondere Schärfe aus (Abb. 2) und ist erheblich zu höheren Feldstärken verschoben. Hieraus ist auch für die Schmelze auf eine hochsymmetrische Umgebung des Ga^I -Kerns zu schließen, sowie auf eine extrem große Abschirmung durch die starke Reduzierung paramagnetischer Effekte aus chemischen Bindungen und durch die Präsenz des $4s^2$ -Elektronenpaares. Die Ergebnisse für $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ -Schmelzen sind qualitativ analog, doch wurden

breitere Resonanzen und geringere Verschiebungsdifferenzen registriert, die durch die geringere Elektronegativität und stärkere Polarisierbarkeit der Br-Atome plausibel erscheinen. Die beiden Spektren sind wichtiges Referenzmaterial für die Ga-NMR-Spektren der Arenkomplexe.

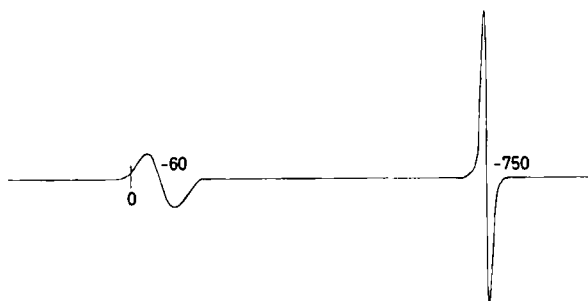


Abb. 2. ^{71}Ga -NMR-Spektrum von geschmolzenem $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ bei 200°C ; Referenz: $[\text{Ga}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ in wäßriger Lösung. δ -Werte.

4. Frühere Untersuchungen an Ga^I , In^I , Tl^I /Aren-Systemen

Die Entdeckung, daß $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ in Benzol vollständig löslich ist, führte vor mehr als 50 Jahren zu Untersuchungen der kolligativen Eigenschaften der resultierenden Lösungen. Die Molmassen (kryoskopisch) zeigten eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit. Das undissoziierte Monomer konnte nur bei unendlicher Verdünnung nachgewiesen werden^[22]; zwischen 0.01 und 0.1 M scheinen dimere Spezies vorzuherrschen^[22]. Die Dielektrizitätskonstante der Lösungen ist stark temperaturabhängig, was auf solvatisierte Ionenpaare und auf ein großes Dipolmoment des gelösten Stoffes hinweist^[22]. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom nicht, was wiederum ein Hinweis auf eine feste Ionenpaar-Bildung ist^[23,24]. Für $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]/\text{C}_6\text{H}_6$ ^[25] zeigten Phasendiagramm-Studien die Existenz zweier diskreter Phasen mit den Zusammensetzungen $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$. Das vollständige Phasendiagramm des Systems $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]/\text{C}_6\text{H}_6$ ist nicht bekannt, aber unter bestimmten Aufarbeitungsbedingungen konnte zumindest auch eine Phase mit der molaren Zusammensetzung 1:1 analytisch identifiziert werden^[26]. Die an einer dieser Phasen durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse lieferte die ungefähren Zelldaten $a=11.89$ und $c=30.05$ Å („pseudo-hexagonal“, $Z=12$); allerdings konnte die Struktur nicht gelöst werden^[10]. Über die Schwingungsspektren gelang es, das Vorliegen des quasi-tetraedrischen $[\text{GaX}_4]^-$ -Ions ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) zu beweisen. Auf die Art der Wechselwirkung zwischen Ga^+ und dem Benzolmolekül konnten jedoch keine endgültigen Rückschlüsse gezogen werden^[22]. Trotzdem favorisierte man das η^6 -Modell, und es wurde darauf hingewiesen, daß *Mullikens* Charge-Transfer-Konzept geeignet ist, um eine derartige ringzentrische Metall/Aren-Wechselwirkung zu erklären^[10,27,28]. Von benzolischen Lösungen von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ und $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ wurden ^{71}Ga -NMR-Spektren aufgenommen^[21], in denen für Ga^I und Ga^{III} getrennte Signale sichtbar waren. Die Diskussion der Linienbreiten und der chemischen Verschiebungen konnte aber durch die begrenzte Zahl der Beispiele nicht weiter ausgreifen. Unter anderem wurde auch eine Anion-Assoziation an Benzol erwogen.

Für Indium(I) waren die experimentellen Beiträge vergleichsweise dünn gesät, und eine Komplexbildung mit Benzol wurde nur beiläufig erwähnt^[11b]. Von Thallium(I) wurden zwei Verbindungen, $2\text{Tl}[\text{AlCl}_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Tl}[\text{AlCl}_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, isoliert (gestützt auf elementaranalytische Daten). Die Verbindungen wurden als extrem unbeständig beschrieben, da z. B. ein Teil des Benzols bereits beim Trocknen verloren ging. Wiederum unter Bezugnahme auf *Mullikens* Theorie wurden für die beiden Komplexe eine dem Ferrocen analoge Sandwichstruktur oder sogar eine „inverse Ferrocenstruktur“ diskutiert^[11b]. Damit gab es für alle drei auf die Übergangsmetalle folgenden Elemente der 3B-Gruppe in ihrer Oxidationsstufe +1 zahlreiche Hinweise auf Verbindungen der Zusammensetzungen $[\text{M}^+(\text{C}_6\text{H}_6)\text{M}^+]$, $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{M}]^+$ und $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{M}]^+$.

5. Strukturchemie der Arenkomplexe

5.1. Das Bis(benzol)gallium(I)-tetrachlorogallat(III)-Dimer 1^[5]

Aus einer in der Hitze gesättigten Lösung von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ in wasserfreiem Benzol kristallisiert bei 20°C ein durchsichtiges, farbloses Material aus, das im Vakuum oder im Stickstoff- oder Argonstrom schnell Benzol verliert. Diese Phase enthält laut Elementaranalyse Benzol im Überschuß entsprechend einem Verhältnis $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ von etwa 3:1. (Der angebliche 1:1-Komplex soll beim Abpumpen des Lösungsmittels bei -5°C gebildet werden^[11].) Eine Röntgen-Beugungsstudie der benzolreichen Phase zeigt dimere Einheiten der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}(\text{GaCl}_4)]_2$ 1, wobei drei zusätzliche Benzolmoleküle im triklinen Gitter eingeschlossen sind. Als Gesamtstöchiometrie ergibt sich daher ein Verhältnis von 3.5:1, was gut mit den analytischen Daten übereinstimmt. Damit ist außerdem eine bemerkenswerte Parallele zu der (strukturell nicht aufgeklärten) 3:1-Phase im Phasendiagramm von $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Ga}_2\text{Br}_4$ ^[25] gegeben. Die beiden Ga^+ -Zentren in 1 bilden mit dem Benzol zwei gewinkelte Sandwich-Einheiten (Abb. 3), die über zwei verbrückende $[\text{GaCl}_4]^-$ -Tetraeder miteinander verbunden sind. Besonders wichtig ist,

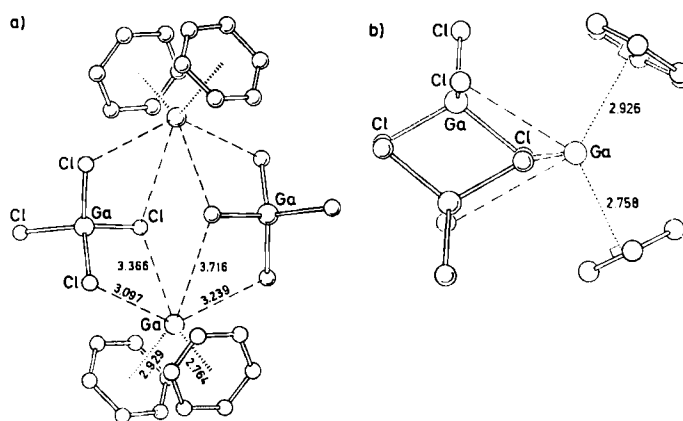


Abb. 3. a) Zentrosymmetrische Einheit von $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}(\text{GaCl}_4)]_2$; 1 senkrecht auf die Ebene der vier Galliumatome projiziert. b) Anordnung der Liganden um das Ga^I -Zentrum in 1. Abstände [Å].

daß die Ga^+ -Ionen über den Zentren der Benzolringe angeordnet sind. Die Winkel zwischen den Normalen zu den Ringebenen und den Verbindungslinien zwischen den Metallatomen und den Ringzentren betragen nur 2.8 bzw. 3.7°. Vier Chloratome sind in vier Abständen irregulär um Ga^+ angeordnet. Zwei davon liegen näherungsweise in der Ebene, welche den Winkel zwischen den Benzolringen halbiert. Diese Struktur liegt vermutlich auch in Lösung vor. Bei großer Verdünnung aber lassen die kolligativen Eigenschaften der Lösung auf solvatisierte Monomere schließen^[22-24]. Die Bis(benzol)-Metallkoordination ist für p-Block-Elemente unerwartet und bisher – wie erwähnt – ohne Parallele. Allerdings sind die beiden Benzolringe nicht genau gleich weit vom Galliumzentrum entfernt. Daher wären die Ergebnisse dann fragwürdig gewesen, wenn nicht ein weiteres Beispiel eine ergänzende Bestätigung hätte liefern können.

5.2. Das Bis(1,3,5-trimethylbenzol)gallium(1)-tetrachlorogallat(III)-Kettenpolymer 2^[29]

$\text{Ga}^+[\text{GaCl}_4]^-$ löst sich vollständig in heißem Mesitylen. Aus diesen Lösungen können beim Abkühlen monokline, farblose, durchsichtige Kristalle erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt ein molares Verhältnis Mesitylen/ Ga_2Cl_4 von 2:1 an, das selbst im Vakuum bei 20°C erhalten bleibt. Die Einkristall-Röntgen-Beugungsanalyse beweist, daß in dieser Phase 2 wiederum gewinkelte Sandwich-Einheiten vorliegen, die jedoch über $[\text{GaCl}_4]^-$ -Tetraeder nicht zu Ringen, sondern zu Ketten verbunden sind (Abb. 4a). Wie in einer Projektion in Abbildung 4b gezeigt,

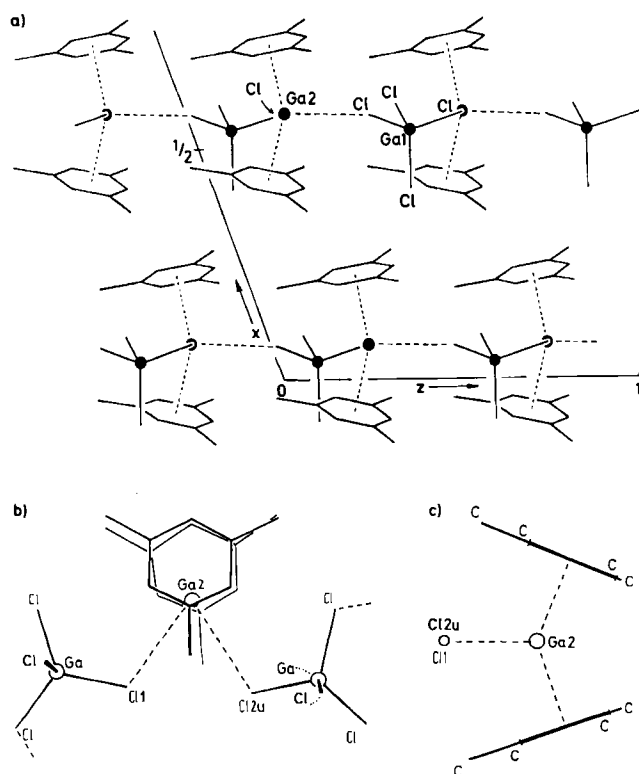


Abb. 4. a) Struktur von $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}(\text{GaCl}_4)]$ 2 im Kristall. Projektion entlang der y-Achse. b, c) Umgebung des Ga^+ -Zentrums in 2. Projektion auf die $\text{Ga}_2\text{Cl}_1\text{Cl}_{12u}$ -Ebene (b). Projektion entlang des Vektors $\text{Cl}_1-\text{Cl}_{12u}$ (c).

nähern sich die Brückenchloratome den Ga^+ -Zentren wie bei 1 in einer Ebene, die den Winkel zwischen den beiden Arenen halbiert. In 2 befinden sich beide Arene in gleichem Abstand von Gallium (Abb. 4c), und es besteht daher kein Zweifel an einer äquivalenten Bindung zu den zwei Kohlenwasserstoffringen. Das Metall liegt genau wie im Benzolanalogon zentrisch über den Mesitylenringen. Die sterisch anspruchsvolleren Mesitylene verhindern eine weitere Annäherung des $[\text{GaCl}_4]^-$ -Tetraeders, und die Koordinationszahl des Ga^+ bleibt auf 4 beschränkt. Aus Mischungen von Benzol oder Toluol mit Mesitylen nimmt das gelöste Ga_2Cl_4 nur das letztgenannte als Liganden auf. Offenbar wird die Ga^+ -Komplexierung durch zunehmende Methylsubstitution stark begünstigt.

5.3. Das (Hexamethylbenzol)gallium(1)-tetrachlorogallat(III)-Tetramer 3^[30]

Lösungen von Ga_2Cl_4 in einer Mischung aus Toluol und Hexamethylbenzol liefern beim Abkühlen eine kristalline Phase des 1:1-Komplexes $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]/\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ [$F_p = 168^\circ\text{C}$ (Zers.)]. Die Zusammensetzung ändert sich im Stickstoffstrom nicht. Die rhomboedrischen Kristalle sind sehr weich und schwierig zu handhaben. Die Röntgen-Beugungsanalyse ergibt vier Formeleinheiten je Elementarzelle in Gestalt eines tetrameren Clusters mit C_{3v} -Symmetrie (Abb. 5a, b). Ein singuläres Ga^+ -Ion liegt auf der dreizäh-

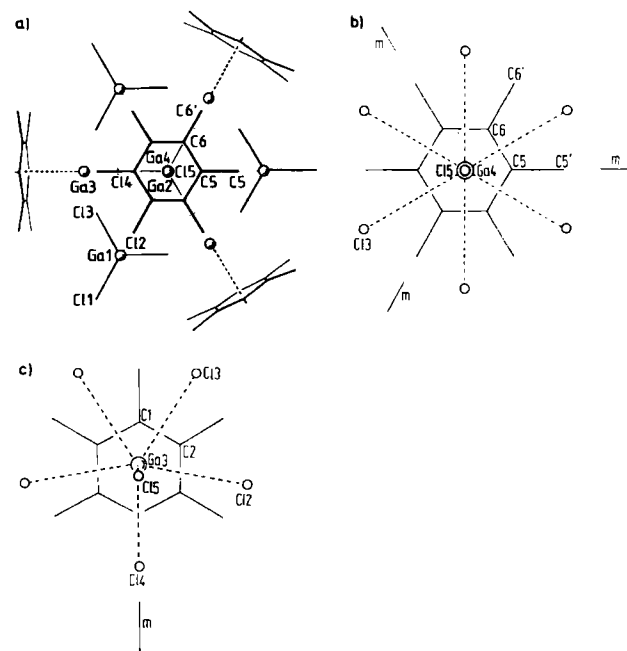


Abb. 5. a) Projektion einer Einheit von $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}(\text{GaCl}_4)]$ 3 entlang der $[111]$ -Achse. (Ga_2 , Ga_4 und Cl_{15} liegen auf dieser Achse.) b) Projektion der Koordinationssphäre von Ga_4 (vgl. a) auf die entsprechende Hexamethylbenzol-Ebene. Eine sechsseitige Pyramide von sieben Chloratomen steht gestaffelt zum Kohlenwasserstoff. c) Koordinationssphäre von Ga_3 (vgl. a). Projektion auf die Hexamethylbenzol-Ebene. Sechs Chloratome bilden eine verzerrte fünfseitige Pyramide.

ligen Achse und ist an einen auf der C_3 -Achse senkrecht stehenden Hexamethylbenzolring gebunden. Der Abstand zwischen Metall und Ringzentrum beträgt 2.43 Å. Das in-

nere Gerüst des Clusters bilden vier $[\text{GaCl}_4]^-$ -Tetraeder, von denen insgesamt sieben Chloratome in Form einer sechseckigen Pyramide in Richtung des singulären Ga^+ -Ions weisen. Die drei übrigen symmetrieverwandten Ga^+ -Ionen sind ebenfalls (jeweils im Abstand von 2.51 Å) an ein Hexamethylbenzolmolekül gebunden. Sie haben darüber hinaus sechs Chloratome um sich, die eine „Kappe“ in Gestalt einer fünfseitigen Pyramide bilden (Abb. 5c). Die gesamte Struktur läßt sich wie folgt beschreiben: Vier $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Ga}^+$ - und vier $[\text{GaCl}_4]^-$ -Ionen lagern sich zu einem anorganischen $\text{Ga}_4\text{Cl}_{16}$ -Gerüst zusammen, das von den Kohlenwasserstoffen im Sinne einer „organischen Oberfläche“ bedeckt ist. Jedes Aren kann dabei einem diskreten Ga^+ -Zentrum als η^6 -Ligand zugeordnet werden.

5.4. Das (Hexamethylbenzol)gallium(1)-tetrabromogallat(III)-Netzwerk 4^[31]

Aus Lösungen von Ga_2Br_4 in einer Toluol/Hexamethylbenzol-Mischung kann eine feste Phase der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Ga}^+[\text{GaBr}_4]^-$ 4 kristallisiert werden. Das bei Raumtemperatur im Vakuum stabile, farblose, durchsichtige Material hat einen Schmelzpunkt von 146°C und enthält kein Toluol. Ga^+ bevorzugt demnach unabhängig vom Gegenion ($[\text{GaCl}_4]^-$ in 3 oder $[\text{GaBr}_4]^-$ in 4) Hexamethylbenzol als Liganden.

Die Röntgen-Strukturanalyse der monoklinen Phase 4 zeigt ein kompliziertes Netzwerk von miteinander in Wechselwirkung stehenden $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Ga}^+$ - und $[\text{GaBr}_4]^-$ -Ionen. In den ersten liegen die Metallatome im Abstand von 2.52 Å senkrecht über den Aren-Ringzentren. Dieser Abstand ist kürzer als in den Bis(aren)komplexen 1 und 2 und auch kürzer als im tetrameren Käfig des $[\text{GaCl}_4]^-$ -Analogons 3. Die restliche Koordinationssphäre von Gallium besteht aus fünf Bromatomen in Form einer verzerrten vierseitigen Pyramide (Abb. 6). Es sei an die in 3 gefundenen fünf- und sechseckigen Pyramiden erinnert, wo die kleineren Chloratome höhere Koordinationszahlen zuließen. Die fünf an Gallium koordinierten Bromatome stammen von einem einzähnigen und zwei zweizähnigen $[\text{GaBr}_4]^-$ -Tetraedern.

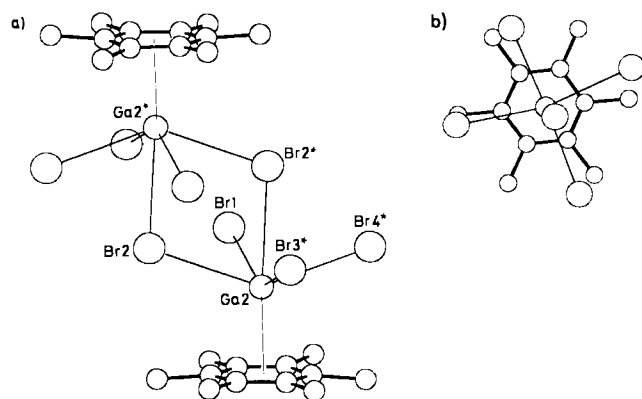


Abb. 6. a) Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Ga}^+[\text{GaBr}_4]^-$ 4 im Kristall. Die dreiwertigen Galliumatome sind nicht gezeichnet. b) Koordinationssphäre von Ga^+ in 4. Projektion auf die Hexamethylbenzol-Ebene. Fünf Bromatome bilden eine verzerrte vierseitige Pyramide.

5.5. Das Bis(1,3,5-trimethylbenzol)indium(1)-tetrabromindat(III)-Kettenpolymer 5^[32] und verwandte Verbindungen

(Aren)indium(1)-Komplexe sind schwieriger zu erhalten als ihre Gallium-Analoga. Mit zahlreichen komplexen Subhalogeniden und einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen tritt keine Reaktion ein^[33]. Mit dem System In_2Br_4 /Mesitylen wurde jedoch eine Kombination gefunden, die eine 1:2-Phase leicht zugänglich macht.

Die Struktur des Bis(1,3,5-trimethylbenzol)indium(1)-tetrabromindats(III) 5, das aus gesättigten Lösungen in Kohlenwasserstoff im Überschuß ausfällt, ist eng verwandt mit dem Mesitylen/ Ga_2Cl_4 -Analogon 2. Die kristalline Phase enthält kettenartige Koordinationspolymere bestehend aus $[\text{InBr}_4]^-$ -verknüpften Bis(aren)indium(1)-Einheiten (Abb. 7a). Die aromatischen Ringe sind nahezu gleich weit vom Metall entfernt (2.83 und 2.89 Å) und 47.3° gegeneinander geneigt. In der Ebene, die diesen Winkel halbiert, sind drei Bromatome angeordnet, die von einzähnigen und zweizähnigen $[\text{InBr}_4]^-$ -Tetraedern stammen (Abb. 7b, c). Die In^+ -Ionen in 5 sind also fünffach koordiniert, während in 2 nur vierfach koordinierte Ga^+ -Ionen angetroffen werden. Dieser Strukturunterschied läßt sich mit dem Unterschied der Ionenradien (Tabelle 1) zwanglos erklären.

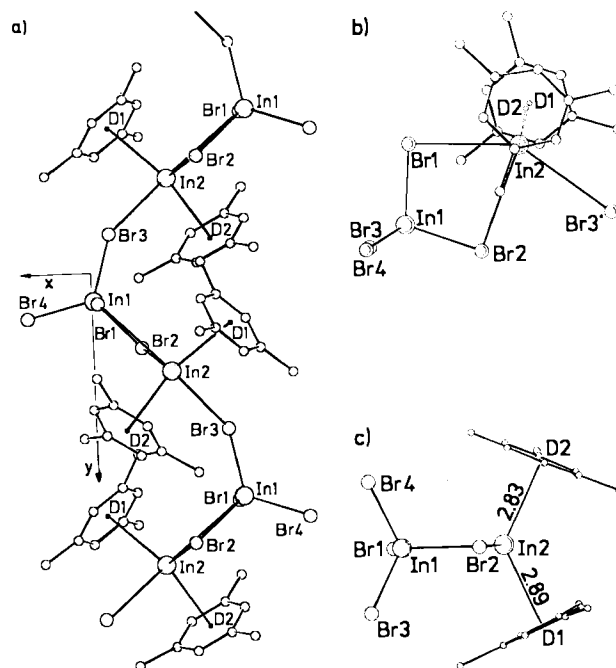


Abb. 7. a) Struktur von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{In}(\text{InBr}_4)$ 5 im Kristall. Projektion auf die xy-Ebene. b, c) Koordinationssphäre von In^+ in 5. Projektion auf die Ebene $\text{In}_2\text{Br}_1\text{Br}_2\text{Br}_3^*$ (b). Seitenansicht der gleichen Einheit (c). Abstände [Å].

Auch ein Hexamethylbenzolkomplex von In_2Br_4 wurde kristallin erhalten, er ist aber bisher noch nicht strukturell untersucht worden. Benzol liefert nur sehr labile Addukte mit Indiumsubhalogeniden, und es konnten noch keine diskreten Produkte isoliert werden. Sowohl die höheren Gitterenergien der Indiumhalogenide als auch eine verminderte Neigung von Indium zur Arenkomplexierung bedingen offenbar eine deutliche Beschränkung des Umfangs der Komplexchemie.

5.6. Der gemischte Mono- und Bis(aren)thallium(I)-Komplex $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_6\text{Ti}_4(\text{GaBr}_4)_4] 6$ ^[34]

Thallium(I)-tetrahalogenometallate(III) wie $\text{Ti}[\text{AlCl}_4]$, $\text{Ti}[\text{AlBr}_4]$, $\text{Ti}[\text{GaCl}_4]$ oder $\text{Ti}[\text{GaBr}_4]$ lösen sich in heißem Benzol, Mesitylen oder Hexamethylbenzol. Die in Lösung vorhandenen Arenkomplexe sind recht instabil, und die Isolierung diskreter Phasen ist oft mit erheblichen präparativen Schwierigkeiten verbunden. Bisher ist nur die Verbindung **6** vollständig charakterisiert worden^[35].

Die Röntgen-Beugungsanalyse der triklinen Kristalle, die aus Lösungen von Mesitylen in heißem Benzol oder Toluol erhalten wurden, brachte ein sehr unerwartetes Ergebnis: Es wurden zentrosymmetrische, tetramere Einheiten gefunden, bei denen sowohl Mono- als auch Bis(aren)thallium-Gruppen im gleichen Aggregat vorliegen (Abb. 8a). In den Monoaren-Ionen liegt das Metall 2.94 Å oberhalb des Mesitylenzentrums, während die Arene in den Bis(aren)-Ionen 3.00 und 3.02 Å vom Metall entfernt und um 60.5° gegeneinander geneigt sind (Abb. 8b, c). Die kationischen Einheiten sind über tetraedrische $[\text{GaBr}_4]^-$ -Ionen miteinander zu einem komplizierten Netzwerk mit Thallium-Brom-Kontakten verbunden. Zu den Mono(aren)gallium(I)-Spezies **3** und **4** besteht nur insofern eine Analogie, als das Metallatom der (Mesitylen)thallium-Einheit ebenfalls durch eine fünfseitige Pyramide von sechs Bromatomen koordinativ abgesättigt wird. Dazu wirken drei $[\text{GaBr}_4]^-$ -Ionen chelatisierend, zwei davon bisäquatorial und eines apical-äquatorial (Abb. 8a, c). Die Kontakte des Metalls zu den Bromatomen in der Bis(mesitylen)thallium(I)-Einheit sind irregulär, doch erinnert die Geometrie von **6** an diejenige von **1**^[5].

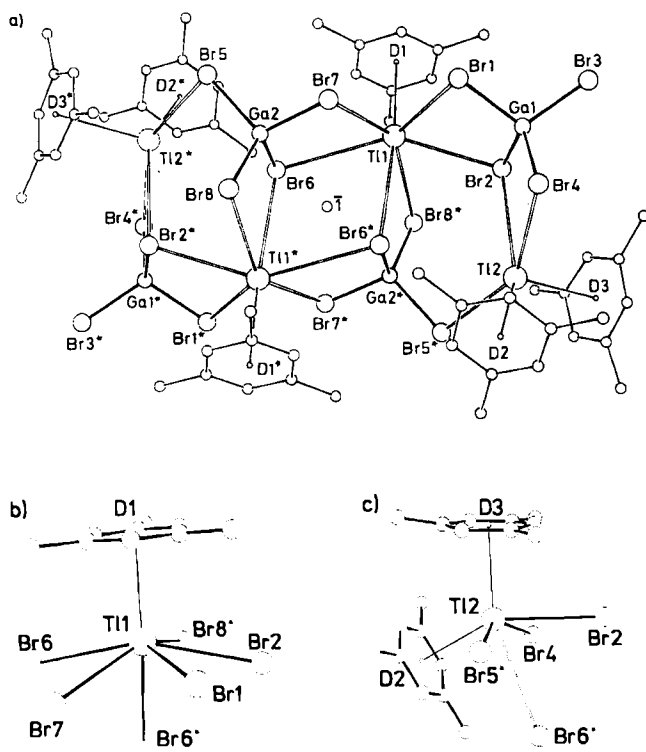


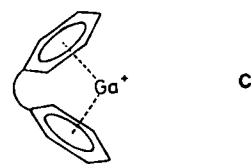
Abb. 8. a) Projektion der zentrosymmetrischen Einheit $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_6\text{Ti}_4(\text{GaBr}_4)_4] 6$ auf die Ebene der Thalliumatome. b, c) Koordinationssphäre von Ti^I in **6**: kationische Monoaren-Einheit (b), kationische Bis(aren)-Einheit (c).

6. Relative Stabilitäten und Variationsmöglichkeiten

Die Addition der Arene an Ti^I -Salze gründet sich auf relativ schwache Wechselwirkungen. Die Komplexbildung ist daher leicht umkehrbar. Thermogravimetrische Analysen bewiesen, daß der Kohlenwasserstoff bereits unterhalb 150°C vollständig und unverändert aus dem Feststoff abgespalten wird. Die analogen Ga^I - und In^I -Verbindungen verhalten sich ähnlich^[33,35].

Halbquantitative Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß die Stabilität der Arenkomplexe mit zunehmendem Metallradius von Gallium zu Thallium hin abnimmt. Die Rolle des Gegenions ist weniger eindeutig, wobei aber nicht übersehen werden sollte, daß bisher ausschließlich Beispiele mit Tetrahalogenometallaten bekannt sind. Alle Versuche zur Herstellung von Thiophosphat-, Halogenophosphat-, Halogenosilicat- oder anderen Spezies schlugen fehl. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Arenkomplexen der Metalle der 4B-Gruppe. Als Ausnahme ist ein Zinn(II)-diphenyldithiophosphat zu nennen, bei dem eine intramolekulare Koordination eines Phenylrings an das Sn^{II} -Zentrum beobachtet wurde^[8].

Eine Stabilisierung von Arenkomplexen ist über eine zunehmende Substitution der Arene mit elektronenschiebenden Gruppen erreichbar, wie dies durch zahlreiche Konkurrenzreaktionen verschiedener Arene um die M^I -Zentren gezeigt wurde (siehe oben). Um zusätzlich Entropieeffekte ausnutzen zu können, wurden auch einfach verknüpfte Bis(arene) mit Ga^+ -Salzen umgesetzt. Überraschenderweise wird aber die Stabilität der Bis(aren)metallkomplexe durch Einführung nur einer Kohlenwasserstoffbrücke zwischen zwei Phenylringen scheinbar nicht wesentlich erhöht (vgl. C). Umsetzungen mit den potentiell chelatisierenden Arenen $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$ (mit $n=1-4$) als Liganden für Ga^I , In^I oder Ti^I ergaben keine definierten Produkte^[33,35]. Spaltungsreaktionen oder intermolekulare Brückenbildung führten zu nicht identifizierbaren Materialien. Die Formel C ist daher nur ein Modell für eine gesuchte, jedoch bisher nicht realisierte Struktur.



Die Lage der beiden Arene in α,ω -Diphenylalkanen zueinander ist wegen der Flexibilität der Alkylketten nicht festgelegt. In Versuchen, eine geeignete gewinkelte Sandwich-Anordnung schon im freien Liganden fixiert vorzugeben, wurde unter Zugrundelegung der aus den Strukturen von **1** und **2** bekannten optimalen Abmessungen gewissermaßen auf dem Reißbrett der Ligand *cis*-1,2-Diphenylcyclopropan konzipiert und im Experiment getestet. Der nach bekannten Verfahren zugängliche^[36] Ligand wurde vor dem Einsatz einer „Strukturkontrolle“ unterworfen^[35], die die erwartete Geometrie sehr genau bestätigte (Abb. 9). Bei Einbringung eines Ga^+ -Ions zwischen die Phenylringe sollten sich Abstände Metall-Ringzentren ergeben, wie sie in **1** und **2** gefunden worden waren. Aus Lösungen des Liganden ließen sich jedoch mit $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ -Salzen keine einkristallinen Produkte erhalten, obwohl nach den NMR-Daten die Komplexbildung eintritt^[35].

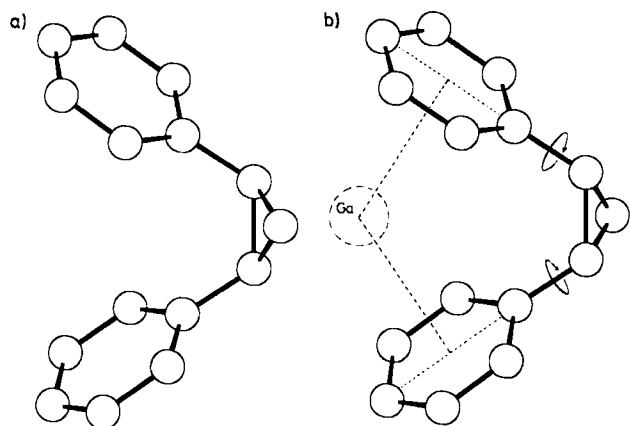
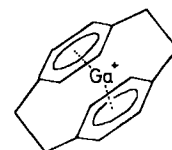


Abb. 9. a) Molekülstruktur von *cis*-1,2-Diphenylcyclopropan; b) erwartete Geometrie des zugehörigen Gallium(I)-Komplexes. Die berechneten Abstände und Winkel entsprechen genau denen in anderen Bis(aren)gallium-Komplexen.

Die erhofften Erfolge schienen sich jedoch mit Cyclophanen einzustellen^[35]. Aus Lösungen von Ga_2Cl_4 oder Ga_2Br_4 in Benzol, Toluol oder Xylenen werden auf Zusatz von [2.2]Paracyclophan sofort farblose, feinkristalline Niederschläge von 1:1-Komplexen erhalten, die gegen feuchte Luft wesentlich beständiger sind als die analogen Verbindungen mit nicht verbrückten Arenen (die Hydrolyse unter Braunfärbung tritt erst nach Stunden ein). In

den mit Cyclophan behandelten Lösungen kann kein Gallium(I) mehr nachgewiesen werden. Die Komplexbildung mit [2.2]Paracyclophan ist spezifisch für Ga^{I} ; aus benzolischen Lösungen von In_2Cl_4 oder TlGaCl_4 wird In^{I} bzw. Tl^{I} nicht ausgefällt. Kristallisationsversuche ergeben hier wieder die Benzol-Komplexe. Es lag daher nahe, für die Cyclophan-Komplexe von Ga^{I} eine verbrückte Sandwich-Struktur anzunehmen (Formel **D**), wie sie für den Chrom(0)-Komplex vorgeschlagen ist^[37,38]. In der Tat sind die für Cr^0 und Ga^{I} abgeschätzten Radien fast gleich^[39].



D

Die Röntgen-Strukturanalyse des Ga_2Br_4 -Komplexes ergab jedoch überraschend, daß die Gallium(I)-Ionen nicht in das Cyclophan eintreten, sondern beidseitig auf die parallel liegenden, verbrückten Benzolringe aufgesetzt werden. Jedes Ga^{I} -Zentrum ist dabei an zwei Cyclophanmoleküle von außen koordiniert, und umgekehrt trägt jedes Cyclophanmolekül zwei η^6 -gebundene Galliumatome. Dadurch entstehen endlose, leicht gefaltete Stapel, in denen die Zentren der Cyclophane kristallographische Symmetriezentren sind (Abb. 10a). Die Benzolringe des Cyclo-

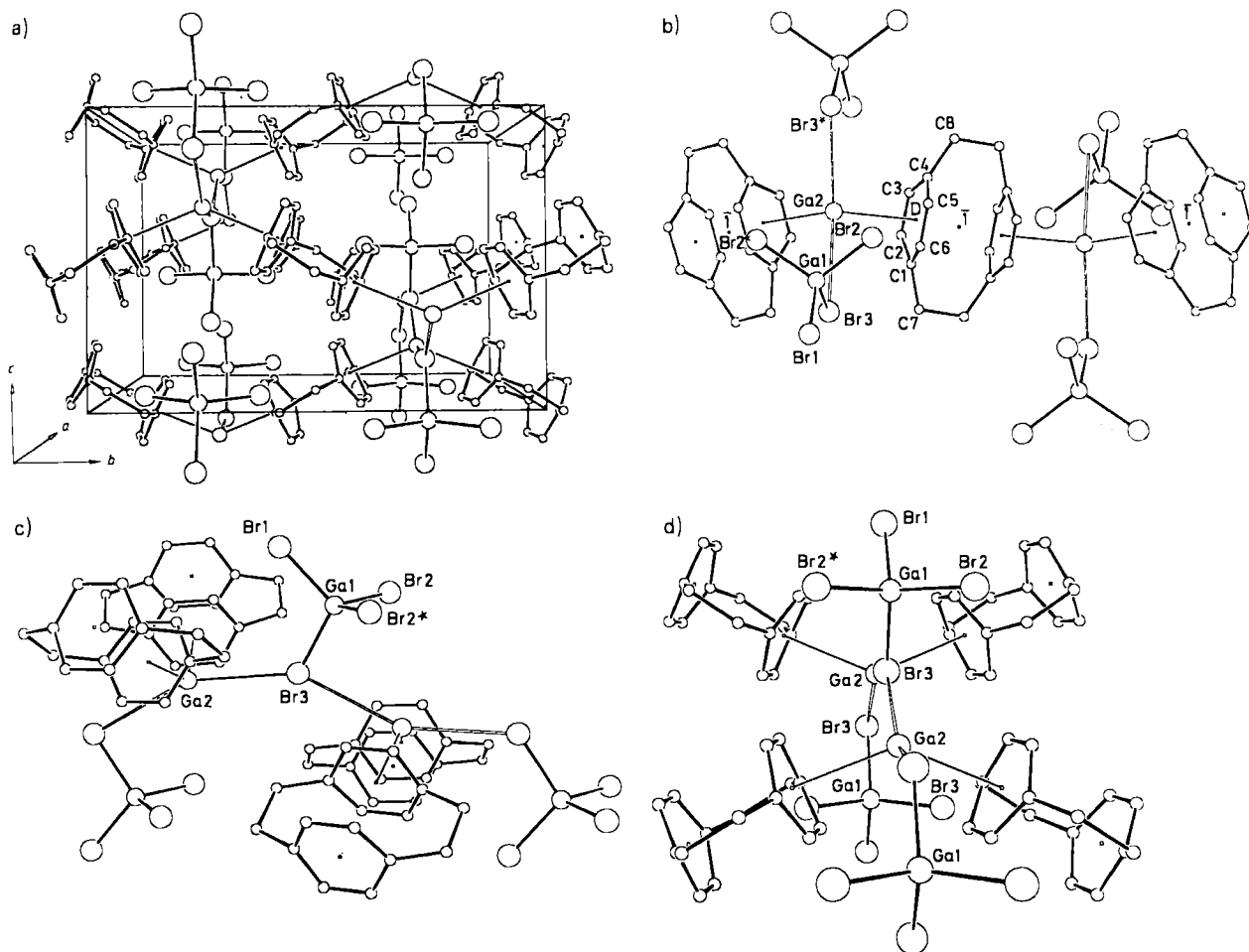


Abb. 10. a) Gesamtansicht der Struktur von [2.2]Paracyclophan-gallium(I)-tetrabromogallat(III) im Kristall. b) Blick auf die aus Cyclophanmolekülen und Gallium(I)-Zentren gebildeten, periodisch gewinkelten Ketten. c) Blick entlang der Stapel aus Cyclophan- und Gallium(I)-Einheiten, aber senkrecht auf die aus den Galliumatomen und den Bromatomen Br1 und Br3 gebildete Spiegelebene. d) Blick ungefähr senkrecht auf die Cyclophanstapel und ungefähr parallel zur in c) festgelegten Spiegelebene.

phanmoleküls bleiben (symmetriebedingt) parallel und bilden mit den Benzolringen der entlang des „Polydeckers“ folgenden Cyclophane Winkel von 56.7° . Diese Winkelung entspricht der in anderen Bis(aren)metall-Komplexen gefundenen Geometrie (1, 2, 5 und 6). Die Koordinationssphäre von Ga^I wird durch zwei Bromatome ergänzt, die zu zwei $[\text{GaBr}_4]^-$ -Tetraedern gehören. Diese Bromatome liegen (wie die Ga^{III} -Zentren) auf einer kristallographischen Spiegelebene (Abb. 10b). Sie nehmen Brückenfunktionen zwischen den Ga^I -Ionen ein. Dadurch entstehen senkrecht zu den (Cyclophan) Ga^I -Stapeln koordinationspolymere Ketten $-\text{Ga}^I-\text{Br}-\text{Ga}^I-\text{Br}-$, die das Gesamtsystem zu einem dreidimensionalen Gitter vernetzen (Abb. 10c). Es ist denkbar, daß auch andere Cyclophankomplexe, z. B. der von Silber(I), ähnlichen Strukturprinzipien unterliegen. Eine Strukturbestimmung steht noch aus^[40]. Es ist zu hoffen, daß Cyclophane mit größerem Arenabstand die Gallium(I)-Ionen *innerhalb* des Moleküls fixieren können.

7. ^{71}Ga -NMR-Spektren von Lösungen der Gallium(I)-Verbindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen

Nachdem röntgenographisch die Struktur von kristallinen Arenkomplexen weitgehend geklärt war, bestand auch für eine Diskussion der NMR-Spektren von Lösungen dieser Stoffe eine verbesserte Ausgangsbasis. Aus umfangreichen Messungen an Lösungen von Ga_2Cl_4 oder Ga_2Br_4 in Benzol, Toluol, *p*-Xylol und Mesitylen sowie deren Mischungen in geeigneten Temperatur- und Konzentrationsbereichen ergaben sich folgende neue wesentliche Gesichtspunkte^[41]:

- a) Der Kern ^{71}Ga (Häufigkeit 39.6%, Spin 3/2, Quadrupolmoment $0.112 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$) ergibt für alle bisher untersuchten Systeme, speziell für die Ga^I -haltigen Strukturelemente, und damit für die Arenkomplexeinheit, mit sehr hoher Empfindlichkeit sehr scharfe Signale, deren Verschiebung die höchsten Werte erreicht, die für Galliumverbindungen beobachtet werden. Die δ -Werte (Tabelle 3) liegen dabei noch um ca. 200 ppm höher als jene für Ga^+ in geschmolzenem $\text{Ga}[\text{GaX}_4]^{[21]}$. Der Ein-

Tabelle 3. ^{71}Ga -NMR-Spektren von Lösungen der Salze $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen [41] [a] (Bruker CXP 200, $\nu = 60.99 \text{ MHz}$; Standard $1 \text{ M Ga}(\text{NO}_3)_3$ in verdünnter wäßriger HNO_3 , entsprechend $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

	Solvens [a]	Konz. [Gew.-%]	$\delta(\text{Ga}^+)$	$\delta(\text{Ga}^{3+})$
$\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$	Benzol	1	-650	+247
	Benzol [b]	3	-669	+247
	Toluol	1	-668	+247
	Toluol [b]	4	-673	+247
	<i>p</i> -Xylol [b]	7	-674	+247
	Mesitylen	ges.	-675	br.
	Mesitylen/Benzol	ges.	-675	+247
$\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$	Benzol	3	-644	+62
	Mesitylen	ges.	-609	br.

[a] Die Linienbreiten betragen für Ga^+ zwischen 50 (127°C) und 100 Hz (27°C), für Ga^{3+} zwischen 1700 und 4700 Hz. [b] Bei Unterschuß an Solvens treten zweiphasige Gemische auf. Die schwereren Phasen zeigen für $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ mit Benzol $\delta(\text{Ga}^+) = -687$, mit Toluol -686 und mit *p*-Xylol -688 (bei konstantem $\delta(\text{Ga}^{3+}) = +247$).

tritt von aromatischen Kohlenwasserstoffen in die in der reinen Schmelze nur aus $[\text{GaX}_4]^-$ -Tetraedern gebildete Koordinationssphäre^[21] führt offenbar zu einer weiteren Verringerung der paramagnetischen Beiträge zur chemischen Verschiebung, da die Arene vom Kation deutlich „auf Distanz gehalten“ werden und nur zu geringen Wechselwirkungen führen (Abb. 11).

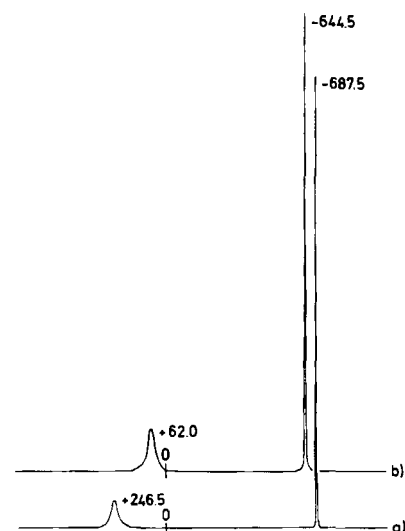


Abb. 11. ^{71}Ga -NMR-Spektren benzolischer Lösungen von a) $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ und b) $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ bei 30°C . δ -Werte.

- b) Bei Lösungsmittelgemischen wird für Ga^+ eine chemische Verschiebung registriert, die der des Komplexes mit dem besten Donormolekül unter den Arenen entspricht (Hexamethylbenzol > Mesitylen > Xylol > Toluol > Benzol). Auch in Lösung bestehen demnach deutliche Präferenzen für bestimmte Komponenten.
- c) Die Linienbreite der $^{71}\text{Ga}^+$ -Resonanz, die für Arenkomplexe bei 20°C etwa 100 Hz und bei 130°C etwa 50 Hz beträgt, liegt in der gleichen Größenordnung wie jene des hochsymmetrisch gebauten $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions. Da die Umgebung von Ga^+ in den Arenaddukten aber in keinem Fall die hohe Symmetrie O_h erreichen kann, muß man annehmen, daß die Erhaltung einer sphärischen Symmetrie der äußeren Elektronenschale verbunden mit großen Distanzen zu den erst in großem Abstand folgenden Liganden ein Relaxationsverhalten bedingt, das dem hochsymmetrischer Komplexe entspricht.
- d) Die Resonanzen der $[\text{GaX}_4]^-$ -Ionen haben weitgehend konstante δ -Werte und weisen hohe Linienbreiten auf (Tabelle 3). Daraus folgt, daß diese Gegenionen in Lösungen der $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ -Salze in Arenen auch bei hoher Verdünnung nicht ihre volle Tetraedersymmetrie erreichen, sondern an die (Aren) Ga^I -Zentren koordiniert bleiben. Mehrfach ist beobachtet worden, daß andere $\text{M}^+[\text{GaX}_4]^-$ -Salze in gut solvatisierenden Lösungsmitteln nach Dissoziation scharfe Signale ergeben können, da die T_d -Symmetrie der freien $[\text{GaX}_4]^-$ -Ionen das Relaxationsverhalten von $^{71}\text{Ga}^{3+}$ derartig modifiziert, daß geringe Linienbreiten resultieren^[41-43]. Der obige Schluß ist weiterhin in Einklang mit den kolligativen Eigenschaften der Lösungen, die keine nennenswerte Dissoziation der Ionen anzeigen^[23, 24].

- e) Die ^{71}Ga -NMR-Spektren geben keine Hinweise auf das gleichzeitige Vorliegen von Mono- und Bis(aren)Ga $^{\text{I}}$ -Komplexen. Auch bei tieferen Temperaturen (-50°C) wird nur jeweils eine Ga $^+$ -Resonanz beobachtet. Ähnlich wird auch bei Lösungsmittelgemischen nur ein Ga $^+$ -Signal gefunden. Vermutlich sind die Aren-Austauschprozesse zwischen Ga $^+$ -Zentren mit so geringen Aktivierungsbarrieren behaftet, daß eine getrennte Registrierung der Zustände nicht gelingt. Dieses Ergebnis stützt die Vorstellung von einer nur losen Bindung der Arene an das Metall. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren führen zum gleichen Resultat.
- f) Beim Lösen von $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ in Benzol, Toluol oder Mesitylen kommt es bei Überschreitung der Löslichkeit zur Bildung zweier flüssiger Phasen. Dieses Phänomen zeigt sich insbesondere mit den *tert*-Butyl- und Trimethylsilylbenzolen^[41]. Selbst wenn dabei die Phasengrenze mit bloßem Auge nicht sichtbar wird, kann in den NMR-Spektren die Entmischung an der Verdopplung der Signale erkannt werden. Bei der Homogenisierung durch Zugabe von mehr Solvens verschwinden die zusätzlichen Signale.

8. Bindungsbeziehung in Arenkomplexen der Elemente der 3B-Gruppe

Arenkomplexe von Metallen lassen sich am einfachsten als Donor-/Acceptor-Addukte beschreiben, wobei das π -System des Kohlenwasserstoffs als Donorkomponente fungiert. Qualitative Beobachtungen zeigten, daß bei den Metallen der 3B-Gruppe eine zunehmende Aren-Donorstärke, erreicht durch die Einführung elektronenschiebender Gruppen, zu einer Stabilisierung der Komplexe führt. Die resultierenden Bindungslängen Metall-Ring sind für Hexamethylbenzol oder Mesitylen kürzer als für Benzol (Tabelle 4). Die Wechselwirkungen sind allerdings nicht stark genug, um den sechsgliedrigen Ring nennenswert zu verzerren oder um die Wasserstoffatome oder die Methylgruppen aus der Ringebene herauszubiegen. Alle Abweichungen von der ursprünglichen Ligandsymmetrie liegen unter den Standardabweichungen der Röntgen-Strukturanalyse. Diese strukturellen Gegebenheiten stehen in Einklang mit der geringen thermischen Stabilität der Komplexe und den NMR-spektroskopisch beobachteten Austauschvorgängen.

Für die MO-Beschreibung der Mono(aren)komplexe kann dasselbe Modell dienen, das für die analogen (Benzol)zinn(II)-Verbindungen vorgeschlagen wurde^[9]. Abbildung 12 zeigt die Kombination der MOs eines Benzolmoleküls mit den Valenzorbitalen des Ga $^+$ -Ions unter Zugrundelegung von C_{6v} -Symmetrie. Die niedrigsten unbe-

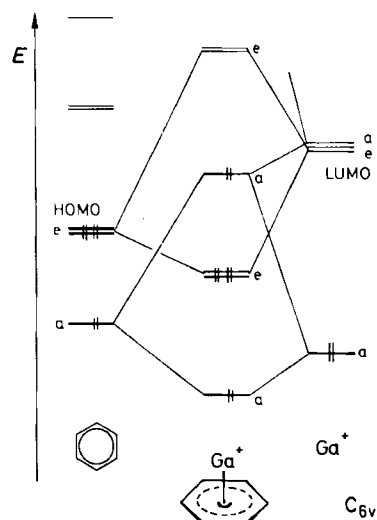
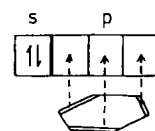


Abb. 12. Qualitatives MO-Diagramm der $[(\text{Aren})\text{Ga}]^+$ -Komplexionen (C_{6v} -Symmetrie) [48].

setzten Atomorbitale des Metalls und die höchsten besetzten Molekülorbitale des Arens haben gleiche Symmetrie (e_1) und führen zu bindenden und antibindenden Linearkombinationen. Die vier HOMO-Elektronen des Arens reichen daher gerade zum Auffüllen der zwei neuen bindenden Komplex-MOs (e_1 -Symmetrie) aus. Diese Zustände sind in erster Linie für die Bindung des Liganden an das Metall verantwortlich. Die Komplexbildungsenergie wird aber aufgrund des ziemlich deutlichen Energieunterschieds zwischen Aren- und Metallorbitalen begrenzt sein. Es ist somit auch nicht überraschend, daß die Stabilität der Metall-Aren-Bindung kaum ausreicht, um mit anderen Metall-Ligand-Wechselwirkungen konkurrieren zu können^[44].

Die sehr unterschiedliche Anordnung der Chlor- und Bromatome in der Koordinationssphäre der Metalle läßt darauf schließen, daß die Metall-Halogen-Koordination in den Komplexen 3, 4 und 6 keine Vorzugsrichtungen hat. Daher ist es vermutlich zwecklos, Einzelheiten dieser Koordination im MO-Diagramm zu berücksichtigen. Eine ausschließlich elektrostatische Beschreibung dieses Teilbereichs sollte zu wenigstens gleichwertigen Aussagen führen.

Eine einfache Beschreibung der Aren-Metall-Wechselwirkung, bei der die sechs Elektronen des π -Systems von Benzol die drei leeren p-Orbitale des Metalls auffüllen,



bleibt unbefriedigend, da in einem solchen Modell mit lokalisierten Bindungen die Symmetrie unberücksichtigt bleibt^[45]. Obgleich in diesem Formalismus scheinbar eine Edelgasschale erreicht wird, liegt kein „Edelgaszustand“ vor^[46]. Die Insuffizienz des Kästchenmodells wird noch offensichtlicher, wenn man sich vor Augen hält, daß z. B. in den Verbindungen 1, 2, 5 und 6 mehr als ein Arenmolekül pro Metallatom gebunden werden kann. Ein MO-Schema dieser Bis(aren)komplexe unter Zugrundelegung

Tabelle 4. Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] zwischen den Aren-Ebenen in den Arenkomplexen 1-6.

M	M-C in $[(\text{Aren})\text{M}]^+$ (Mittelwerte)	M-C in $[(\text{Aren})_2\text{M}]^+$ (Mittelwerte)	Winkel
Ga	4: 2.887 3: 2.79 2.88	1: 3.08 3.23 2: 3.01 3.02	55.6
In	—	5: 3.15 3.21	39.7
Tl	6: 3.28	6: 3.32 3.34	47.3
			60.5

von C_{2v} -Symmetrie läßt sich dagegen zwanglos ableiten (Abb. 13).

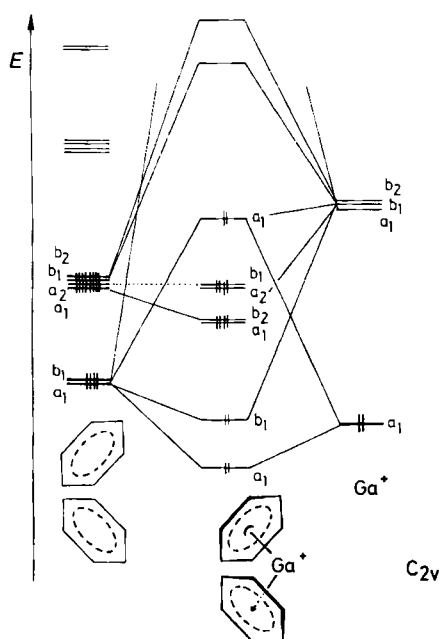


Abb. 13. Qualitatives MO-Diagramm der $[(Aren)_2Ga]^+$ -Komplexionen (C_{2v} -Symmetrie) [48].

Ein ganz ähnliches Schema wurde für die gewinkelten Bis(cyclopentadienyl)komplexe von Germanium(II) und Zinn(II) vorgeschlagen^[47]. An diesen Prototypen wurde nach der Ursache für den Winkel zwischen den Cyclopentadienylringen gesucht. Es zeigte sich, daß eine gewisse Einmischung des s-Orbitals in die relevanten p-Orbitale sogar ohne stabilisierende Liganden zu Energiegewinn führt. Bei den hier diskutierten Bis(aren)metall-tetrahalogenometallaten (Abb. 14) trägt im übrigen die direkte Halogeno-Koordination, durch die Winkelvergrößerung ermöglicht, zu einer zusätzlichen Stabilisierung bei^[48].

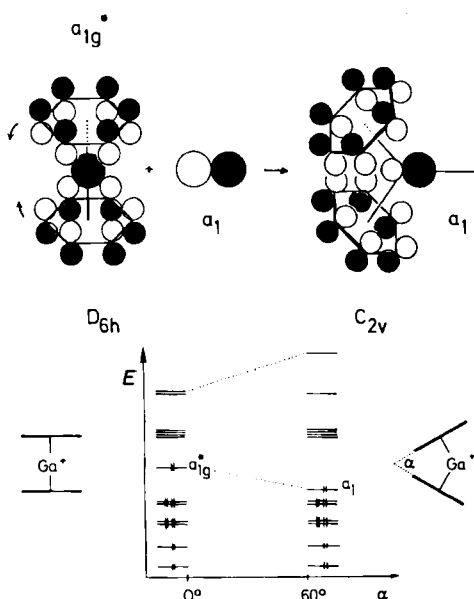


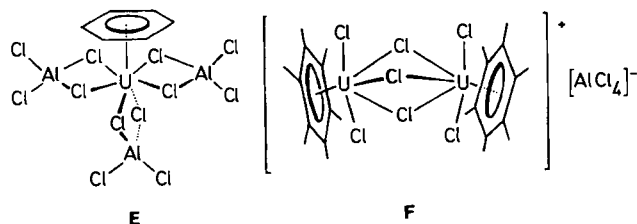
Abb. 14. Abhängigkeit des MO-Diagramms der $[(Aren)_2Ga]^+$ -Komplexionen vom Winkel α zwischen den beiden Aren-Ebenen [48].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die qualitativen MO-Schemata mit den meisten der neuen experimentellen Befunde in Einklang stehen. Die Komplexe der Metalle der 3B-Gruppe können als letzte Glieder der bereits vorhandenen Reihe von (Aren)metall-Komplexen angesehen werden. Bei ihnen liegt der Sonderfall vor, daß ein Metall in niedriger Oxidationsstufe über seinen LUMO-Satz von p-Orbitalen auf perfekte Weise mit dem HOMO-Satz eines Arens in Wechselwirkung treten kann, während bei den meisten klassischen Verbindungen der Übergangsmetalle den d-Orbitalen eine Schlüsselrolle zukommt^[12].

Sowohl die (Ga)-NMR-Daten als auch die Struktur der Arenkomplexe deuten für die beiden äußeren Elektronen der einwertigen Kationen M^+ nur minimale Abweichungen von der Kugelsymmetrie an. Durch ihren hohen Abschirmungseffekt und ihre mangelnde stereochemische Aktivität erweisen sich diese Elektronen als „dehydriert“^[49-51].

In der Strukturchemie der einwertigen 3B-Elemente findet man sehr selten Hinweise auf einen gerichteten Einfluß der freien Elektronenpaare^[18]. Erst bei den zweiwertigen (Ge, Sn, Pb) und dreiwertigen Nachbar-Elementen (As, Sb, Bi) wird dieser Effekt unüberschbar. Er deutet eine Verbesserung der Energiebilanz durch Hybridisierung an.

Vor allem bei den schweren Atomen (Tl, Pb, Bi) ist die als Inert-Paar-Effekt bekannte Stabilisierung des $6s^2$ -Zustands als relativistisches Phänomen zu interpretieren^[51]. Nach Abschluß der ersten beiden d-Schalen bei Zink ($3d^{10}$) und Cadmium ($4d^{10}$) scheint aber auch für Gallium und Indium bereits ein erheblicher Einfluß auf $4s^2$ bzw. $5s^2$ gegeben zu sein, der sich in einer ungewöhnlich festen Bindung dieser Elektronen äußert. Die Hybridisierung wird somit durch die höheren Energiedifferenzen zu den p-Zuständen ungünstiger, so daß nur mit weniger elektro-negativen und leichter polarisierbaren Partnern gerichtete Bindungen entstehen könnten. Versuche in dieser Richtung führten jedoch fast immer zu einer raschen Disproportionierung der Ga^I - und In^I -Verbindungen, was zur Folge hat, daß bis heute praktisch keine ausgeprägt kovalenten Ga^I -, In^I - und Tl^I -Verbindungen bekannt sind.



Aus neueren Berichten über die ersten Komplexe von Actinoiden mit neutralen Arenen geht hervor, daß auch diese Elemente in niedrigen Oxidationsstufen zu einer η^6 -Aren-Koordination befähigt sind^[52,53]. In den beiden bisher röntgenographisch studierten Verbindungen E und F ist drei- bzw. vierwertiges Uran sehr ähnlich an Aren- und Halogenliganden gebunden, wie die niederwertigen 3B- und 4B-Ionen in den oben vorgestellten Komplexen.

9. Ausblick

Mehrere Jahrzehnte nach der Entdeckung der polaren In^I - und Tl^I -Cyclopentadienide^[45] entwickelt sich nun

auch die Komplexchemie dieser Metalle mit neutralen Arenen. Diese Arenkomplexe der Metalle des p-Blocks unterscheiden sich von den analogen Verbindungen der Metalle des d-Blocks vor allem durch die stark reduzierte Bindungsbeziehung zwischen Metall und Kohlenwasserstoff. Dies zeigt sich nicht nur in der einfachen Spaltung der Komplexe in die Komponenten, sondern auch in großen Metall-Ring-Abständen und in offenbar nur geringer Veränderung der Elektronenzustände der Arene, wie sie in der fehlenden Lichtabsorption im sichtbaren Bereich oder in minimal veränderten IR-Banden und NMR-Signalen zum Ausdruck kommt. Obwohl thermodynamische Daten fehlen, verweisen diese Beobachtungen das Gebiet in den Bereich der „schwachen Wechselwirkungen“. Sowohl die Aufnahme von Gallium(I)-Verbindungen in aromatische Kohlenwasserstoffe als auch ihre Abtrennung aus diesen Medien ist mit nur kleinen Energieumsätzen verbunden, was für Lösungs-, Extraktions- und Rückgewinnungsprozesse Energieersparnis und Reversibilität unter außerordentlich schonenden Bedingungen gewährleistet. Die Gleichgewichtslage kann durch Modifikationen am Liganden gut beeinflusst werden. Diese Aspekte können auch für stöchiometrische Reduktionen ein nicht zu unterschätzender Vorteil sein.

Der Autor dankt Dr. T. Zafiropoulos, J. Ebenhöch, W. Bublak und M. Usön-Finkenzeller für die Durchführung der grundlegenden präparativen Arbeiten, Prof. Dr. U. Thewalt, Dr. G. Müller, B. Huber und J. Riede für die Kristallstrukturanalysen, Prof. Dr. F. H. Köhler und Priv.-Doz. Dr. P. Burkert für NMR-Messungen sowie Prof. Dr. P. Hofmann für theoretische Diskussionen. Besonderer Dank gilt Dr. A. Schier für die Erstellung und Überarbeitung der deutschen Fassung des ursprünglich englischen Manuskripts. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie, die Siemens AG und die Preussag AG unterstützen die Untersuchungen in großzügiger Weise, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Eingegangen am 12. April,
veränderte Fassung am 12. August 1985 [A 555]
Übersetzt von Dr. Annette Schier, Garching

- [1] a) R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Organometallics* 3 (1984) 271; b) D. C. Hrcir, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4277; c) J. L. Atwood, K. D. Crissinger, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) 1; d) J. L. Atwood in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds, Vol. 1*, Academic Press, London 1984, S. 375.
- [2] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 311.
- [3] I. A. Sheka, I. S. Chans, T. T. Mityureva: *The Chemistry of Gallium*, Elsevier, Amsterdam 1966.
- [4] N. N. Greenwood, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 207 (1963) 175.
- [5] Zusammenfassung der Galliumkomplexchemie: H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Organometallics* 2 (1983) 1550.
- [6] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1*, Pergamon, Oxford 1982, S. 683.
- [7] J. A. Zubieta, J. J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 251.
- [8] J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* 92 (1980) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 306.
- [9] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7405.
- [10] R. E. Rundle, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 757.
- [11] a) M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 751; dort Hinweise auf eine Reihe von 24 Publikationen; b) T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5941.
- [12] E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* 73 (1961) 353.
- [13] a) R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 4046; *ibid.* 88 (1966) 1877 (Kupfer-Komplexe); b) *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber Teil B 5*, 8. Aufl., Springer, Berlin 1975; c) *ibid.*, *Organogold Compounds*, Springer, Berlin 1980.
- [14] a) P. Putzi, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 26 (1978) 422; b) H. H. Perkampus: *Wechselwirkung von π -Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer, Berlin 1973.
- [15] a) A. S. Dworkin, L. L. Brown, A. C. Buchanan, G. P. Smith, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2727; b) S. Leibenzeder, DBP 1 141 461, 20. 12. 1962 (Siemens-Schuckert-Werke AG); *Chem. Abstr.* 58 (1963) 4174.
- [16] H. P. Beck, *Z. Naturforsch. B 39* (1984) 310.
- [17] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4 (1957) 84.
- [18] G. Gerlach, W. Hönle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 7.
- [19] P. Burkert, T. Zafiropoulos, H. Schmidbaur, unveröffentlicht; NQR Symposium, Darmstadt, Juli 1985.
- [20] J. F. Baugher, P. C. Taylor, T. Oja, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 4914.
- [21] a) J. W. Akitt, N. N. Greenwood, A. Storr, *J. Chem. Soc.* 1965, 4410; b) J. W. Akitt, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 5A (1972) 546.
- [22] R. K. McMullan, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4761; J. D. Corbett, A. Hershaft, *ibid.* 80 (1958) 1530.
- [23] F. M. Brewer, J. R. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23 (1961) 45.
- [24] S. M. Ali, F. M. Brewer, J. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1959) 124.
- [25] J. G. Oliver, I. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 575.
- [26] R. C. Carlston, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1532.
- [27] J. Manchot, *Dissertation*, Technische Universität München 1963.
- [28] E. Kinsella, J. Chadwick, J. J. Coward, *J. Chem. Soc. A* 1968, 969.
- [29] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3381.
- [30] U. Thewalt, T. Zafiropoulos, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B 39* (1984) 1642.
- [31] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem.* 96 (1984) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 76.
- [32] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 96 (1984) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 386.
- [33] J. Ebenhöch, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1984.
- [34] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* 97 (1985) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 414.
- [35] H. Schmidbaur, W. Bublak, G. Reber, B. Huber, G. Müller, unveröffentlicht.
- [36] S. G. Beech, J. H. Turnbull, W. Wilson, *J. Chem. Soc. (London)* 1952, 4686.
- [37] C. Eischenbroich, L. Möckel, U. Zenneck, *Angew. Chem.* 90 (1978) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 531.
- [38] A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2465.
- [39] H. Strunz: *Mineralogische Tabellen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1982.
- [40] G. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, J. C. Pierre, *Electrochim. Acta* 28 (1973) 1269.
- [41] H. Schmidbaur, W. Bublak, M. Usön-Finkenzeller, F. H. Köhler, unveröffentlicht.
- [42] B. R. McGarvey, M. J. Taylor, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2010.
- [43] R. Colton, D. Dakternicks, J. Hanenstein, *Aust. J. Chem.* 34 (1981) 949.
- [44] K. Fukui, *Angew. Chem.* 94 (1982) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 801.
- [45] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 69 (1957) 207; E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *ibid.* 69 (1957) 639.
- [46] E. Canadell, O. Eisenstein, J. Rubio, *Organometallics* 3 (1983) 759, zit. Lit.
- [47] P. Putzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.
- [48] Die tatsächlichen Energien der „sp“-Elektronenpaare von $[(C_6H_5)_2Ga]^+$ und $[(C_6H_5)_2Ga]^+$, a und a₁ in Abb. 12 bzw. 13, können anhand dieser qualitativen Bindungsschemata nicht vorhergesagt werden. Sie können näher an oder gar unterhalb des Benzol- π -Levels liegen. Dies betrifft jedoch die grundlegende Elektronenstruktur oder den elektronischen Ursprung der gewinkelten Sandwich-Geometrie nicht.
- [49] R. S. Drago, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 353.
- [50] N. V. Sidgwick: *The Covalent Link in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY 1933.
- [51] P. Pykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
- [52] M. Cesare, U. Pedretti, A. Zazzetta, G. Lugli, W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta* 5 (1971) 439.
- [53] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Organometallics* 4 (1985) 942.