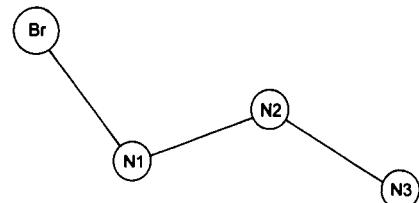


Tabelle 1. Durch Elektronenbeugung (ED) bestimmte Bindungslängen r_s [Å] und Bindungswinkel [\circ] von BrN_3 [a, b] sowie durch ab-initio-Rechnung ermittelte Parameter zum Vergleich [11].

	ED	HF/6-31G(d,p) [c]	MP2/6-31G(d,p) [d]
(N-N) _{Mittelwert}	1.180 ± 0.003	1.171	1.211
$\Delta N\text{-}N$	0.102 [e]	0.146	0.102
N2-N3	1.129 ± 0.022	1.098	1.160
N1-N2	1.231 ± 0.022	1.244	1.262
Br-N	1.899 ± 0.006	1.896	1.923
N-N-N	170.7 ± 2.4	174.2	171.4
Br-N-N	109.7 ± 1.1	109.1	108.5

[a] Der Bromazidgehalt der Probe wurde zu $73 \pm 1\%$ bestimmt; der Br-Br-Abstand in Br_2 konnte zu $r_s(\text{Br-Br}) = 2.284 \pm 0.005$ Å ermittelt werden. [b] Die abgeschätzten Gesamtfehler [23] wurden als Fehlergrenze angegeben, wobei das $\sqrt{2}$ -fache der Standardabweichung, ein systematischer Fehler von 0.2% und eine Ungenauigkeit für $\Delta N\text{-}N$ von 0.044 Å (Differenz zwischen HF- und MP2-Rechnung [11]) angenommen wurden. [c] All-Elektronen-HF-MO-Rechnung [11]. [d] All-Elektronen-MP2-MO-Rechnung [11]. [e] Übernommener Wert aus der MP2-Rechnung [11].

BrN_3 -Molekül liegt in *trans*-Konfiguration vor, bei der die Br-N- und die mittleren N-N-Bindungslängen sowie der Br-N-N- und der N-N-N-Winkel mit hoher Genauigkeit bestimmt werden konnten (Schema 1). Diese Strukturparameter stimmen gut mit denen der übrigen Halogenazide überein. Kürzlich wurde auch die Struktur von isoelektronischem BrNCO durch MW-Spektroskopie ermittelt^[14]. Diese enthält eine NCO-Kette, die schwach um ca. 8° vom Bromatom weg gewinkelt ist (vgl. BrN_3 , 9°). Der für BrNCO ermittelte Br-N-Abstand ist mit 1.862 Å nur geringfügig kürzer als der in BrN_3 (1.899 Å), jedoch ist der Winkel am Bromtragenden Stickstoffatom in BrNCO deutlich größer als der entsprechende Br-N-N-Winkel in BrN_3 (117.99° vs. 109.7°).



Schema 1. Molekülstruktur von BrN_3 .

Obwohl Halogenazide leicht in Lösung gehandhabt werden können, wurden in der Literatur auch Synthesen für die reinen Stoffe beschrieben^[15–18]. Daher versuchten wir, in einem anderen Experiment Bromazid im präparativen Maßstab zur Züchtung von Einkristallen herzustellen^[19]. Alle Versuche zur Kristallzüchtung blieben bislang erfolglos, da BrN_3 stets beim Phasenübergang flüssig/fest explodiert.

Experimentelles

Bei -196°C wurde Brom (0.25 g, 1.56 mmol) in einem Glaskrüppelchen (Durchmesser 4 mm) mit Natriumazid (0.13 g, 2.00 mmol) überschichtet. Die Glasampulle wurde dann auf -10°C erwärmt und in das Einlaßsystem des Elektronendiffraktometers gebracht. Hierbei wurde eine Modifizierung des bereits früher beschriebenen Systems zur Untersuchung leichtflüchtiger Substanzen verwendet [20], wobei der Gasstrom über ein Nadelventil reguliert wurde. Der Probencontainer wurde nochmals auf -196°C gekühlt und evakuiert. Anschließend wurde die Probenmischung zuerst auf 0°C erwärmt und dann 1 h bei Raumtemperatur mit geschlossenem Nadelventil gehalten. Im erfolgreichsten der durchgeführten Experimente (50 cm-Kameraabstand) wurde dann das Nadelventil zur Elektronenbeugungsuntersuchung sehr vorsichtig geöffnet.

Unter Verwendung des 19 cm-Kameraabstands konnte bei sonst gleicher Reaktionsführung lediglich elementares Brom im Elektronendiffraktometer beobachtet werden. In einem weiteren Experiment wurde das Nadelventil während der Reaktion bei 0°C offen gelassen. Nach 20 min wurde das Elektronenbeugungsmuster detektiert, wobei ebenfalls überwiegend (aber nicht ausschließlich) Brom beobachtet wurde.

Achtung: Bromazid ist hochexplosiv [21] und sehr empfindlich gegenüber Phasenübergängen und Druckschwankungen! In einem weiteren Experiment preßten wir NaN_3 fester auf das gefrorene vorgelegte Br_2 , um ein Entweichen von Brom zu verhindern. Diese Probe explodierte im PTFE-Container des Probeneinlaßsystems heftig und zerstörte ihn vollständig. Bei der Reinigung der Oberfläche der Kühlzelle (nach durchgeföhrtem Experiment) wurde ebenfalls eine kleinere Explosion beobachtet.

Eingegangen am 23. Dezember 1992 [Z 5768]

- [1] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2461.
- [2] F. Raschig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 4194.
- [3] D. A. Spencer, *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 217.
- [4] A. Hantsch, M. Schümann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 522.
- [5] B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *82*, 220.
- [6] D. Christen, H. G. Mack, G. Schatte, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 707.
- [7] K. O. Christe, D. Christen, H. Oberhammer, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4283.
- [8] R. L. Cook, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2525.
- [9] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 275.
- [10] D. W. W. Anderson, D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Mol. Struct.* **1972**, *14*, 385.
- [11] M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3647.
- [12] I. C. Tornieporth-Oetting, P. Buzek, P. von R. Schleyer, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1338.
- [13] M. Hargittai, I. Hargittai, *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *44*, 1057.
- [14] K. D. Hensel, M. E. Lam, M. C. L. Gerry, H. Willner, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *151*, 184.
- [15] K. Dehncke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 809.
- [16] K. Dehncke, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 240.
- [17] a) K. Dehncke, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 553; b) K. Dehncke, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 169.
- [18] K. Dehncke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 500.
- [19] IR (Gas, 2 Torr, 20°C , 10 cm): 3170 w ($v_1 + v_2$), 2282 m ($2v_2$), 2038 vs (v_1 ; $v\text{-N}_3$, asym.), 1156 s (v_2 ; $v\text{-N}_3$, sym.), 688 m/ 676 m (v_3 ; $v\text{-BrN}$), 460 w/ 445 w (v_4 , $\delta\text{-N}_3$).
- [20] I. Hargittai, J. Hemádi, J. Tremmel, *Jenaer Rundschau* **1968**, *13*, 3. Siehe auch J. Tremmel, I. Hargittai in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, Part A* (Hrsg.: I. Hargittai, M. Hargittai), VCH, New York, **1988**, Kap. 6.
- [21] $\Delta H_f^\circ(\text{BrN}_3, \text{g}) = +90 \text{ kcal mol}^{-1}$; abgeschätzt; $\Delta H_f^\circ(\text{Br}, \text{g}) = 26.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{N}_3, \text{g}) = +105.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ [12, 22] und BE(N-Br) = $42.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (aus: BE(N-Br) = $0.5[\text{BE}(\text{N}_2) + \text{BE}(\text{Br}_2)] + 23.2(\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{Br}})^2$). BE = Bindungsenergie.
- [22] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
- [23] M. Hargittai, I. Hargittai, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2513.

Neue chirale Porphyrine – Synthesen und molekulare Erkennung von Aminosäureestern

Von *Yasuhide Kuroda**, *Yusuke Kato*, *Takuji Higashioji* und *Hisanobu Ogoshi**

Synthetische chirale Porphyrine sind als Modellverbindungen für chirale Umgebungen von Häm-Proteinen interessant^[1]. Wir berichten hier über einen neuen Syntheseweg zu chiralen Porphyrinen und deren Verhalten bei der molekularen Erkennung. Da die erforderlichen Synthesebausteine achirale atropisomere Tetraarylporphyrine (mit *ortho*-substituierten Phenylresten) und einfache Verbrückungsreagenzien sind, eignet sich diese Methode zur Herstellung verschiedener chiraler Porphyrine, mit denen systematisch die (Erkennungs-)Eigenschaften studiert werden können. Unser

[*] Prof. Dr. Y. Kuroda, Prof. Dr. H. Ogoshi, Y. Kato, T. Higashioji
Department of Synthetic Chemistry
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-4979

Syntheseschema beruht auf folgender Strategie (Abb. 1): Ausgehend von $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Atropisomeren von Tetraarylporphyrinen kann die doppelte Überbrückung mit einem unsymmetrischen, bifunktionalen Reagens zu einem Gemisch führen, das jeweils aus dem *meso*-Porphyrin und einem Enantiomerenpaar mit zur Porphyrinebene paralleler C_2 -Symmetriearchse besteht^[2] und das chromatographisch getrennt werden kann.

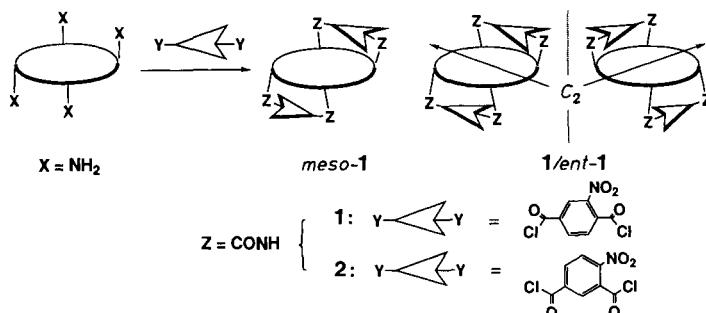


Abb. 1. Synthese chiraler Porphyrine (schematisch).

So ergab die Umsetzung von $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrakis(*ortho*-amino-phenyl)porphyrin mit Nitroterephthalsäuredichlorid in THF zwei doppelt überbrückte Porphyrine, *meso*-1 und **1/ent-1**, die chromatographisch an Kieselgel gereinigt werden konnten^[3]. Das Produkt mit dem größeren R_f -Wert auf der Kieselgel-Dünnschichtplatte wurde an einer chiralen HPLC-Säule weiter in die Enantiomere **1** und *ent-1* aufgetrennt. Die Chiralität dieser Produkte zeigt sich in ihren Circular-dichroismus(CD)-Spektren, die bei den Soret-Absorptionen vollständig symmetrische Cotton-Effekte aufweisen. Die analoge Reaktion mit 4-Nitroisophthalsäuredichlorid ergab nach chromatographischer Trennung *meso*-2 und **2/ent-2**; die Enantiomere wurden wieder durch HPLC getrennt^[4]. Alle Verbindungen wurden ^1H -NMR-spektroskopisch und durch Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie (FAB-MS) charakterisiert.

Trotz des geringen Unterschieds zwischen den Brückenpositionen von **1** (*para*) und **2** (*meta*) wurden ganz verschiedene topologische Strukturen für diese Porphyrine erwartet, da die Winkel zwischen den Porphyrin- und Brückenbenzolebenen in **1** und **2** nach Rechnungen mit ca. 0° bzw. $70-80^\circ$ angenommen wurden (vgl. Abb. 2)^[5].

Wir versuchten dann, die Fähigkeit von **1** und **2** zur molekularen Erkennung durch Bestimmung der Assoziationskonstanten der Addukte ihrer Zn-Komplexe mit Aminosäuremethylestern abzuschätzen^[6]. Nach Titrationsversuchen

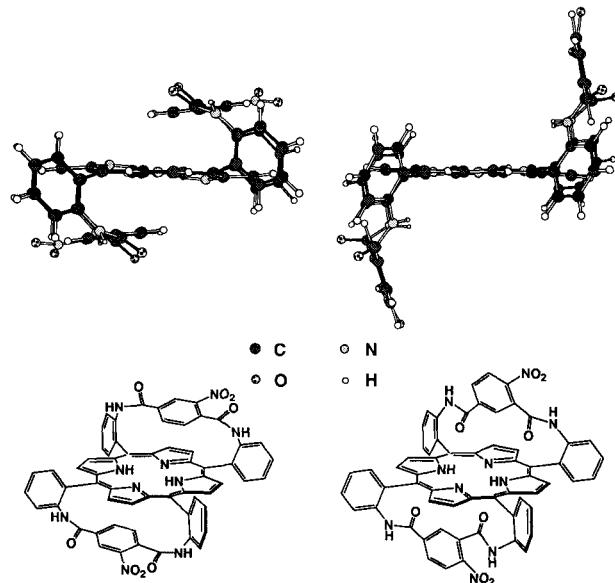


Abb. 2. Kugel-Stab-Molekülmodelle je eines Enantiomers von **1/ent-1** (links) und **2/ent-2** (rechts) (vgl. [5]).

bilden mehrere Typen von Aminosäuremethylestern mit **1**-Zn und **2**-Zn 1:1-Komplexe (Tabelle 1). Folgende Aspekte der molekularen Erkennung werden deutlich: a) Die Koordination der Aminosäure an *meso*-1-Zn ist – verglichen mit der an TPP-Zn – durch die Benzolbrücken signifikant gehindert; b) im Gegensatz dazu zeigt *meso*-2-Zn eine hohe Affinität für Aminosäuren, während sie für die entsprechenden einfachen Amine niedrig ist; c) die chiralen Porphyrine **2** und *ent-2* zeichnen sich durch signifikante chirale Erkennung für Aminosäuren aus.

Die ^1H -NMR-Signale der Protonen der Aminosäureester werden in Abhängigkeit vom Abstand von der Aminogruppe durch die Komplexbildung zu höherem Feld verschoben. Beispielsweise treten für Valin Hochfeldverschiebungen von $\Delta\delta = 6.2, 2.2, 2.2$ und 0.9 für $\text{C}_\alpha\text{-H}$, $\text{C}_\beta\text{-H}$, CH_3 (*iPr*) bzw. CH_3 (Ether) auf. Auch die Elektronenanregungsspektren dieser Zinkporphyrine zeigen bei Zugabe der Aminosäureester eine deutliche Rotverschiebung der Soret-Absorptionen (um ca. 8 nm), die bei den entsprechenden einfachen Porphyrinkomplexen nicht auftritt. Diese Beobachtungen deuten stark auf eine Koordinierung der Aminogruppen an das Zinkatom hin. Ein Vergleich der Assoziationskonstanten für Aminosäureester und die entsprechenden Amine zeigt, daß die Methoxycarbonylgruppe an der bindenden Wechselwirkung zwischen **2**-Zn und dem Substrat beteiligt ist. Diese Wechselwirkung

Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_a für die Addukte von Zink-Komplexen und Aminosäureestern [a].

Substrat HCR ¹ R ² -NH ₂	TPP-Zn	<i>meso</i> -1-Zn	$K_a, [\text{M}^{-1}]$ [b] <i>meso</i> -2-Zn	(+)-2-Zn [c]	(-)-2-Zn [c]
$R^1 = \text{CO}_2\text{Me}$ [d]					
$R^2 = \text{Ph}$	2100 (100)	–	8800 (300)	7000 (300)	11 000 (1000)
$R^2 = \text{PhCH}_2$	2600 (100)	900 (100)	10 000 (500)	2800 (200)	15 000 (1000)
$R^2 = 3,4-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$	2500 (100)	1100 (100)	14 000 (500)	5400 (500)	24 000 (600)
$R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$	2000 (100)	–	14 000 (500)	3900 (100)	22 000 (800)
$R^1 = \text{H}$					
$R^2 = \text{Ph}$	3700 (100)	–	2300 (200)	2300 (100)	–
$R^2 = 3,4-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$	13 000 (500)	–	4100 (100)	4100 (100)	–
$R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$	5900 (200)	–	2200 (100)	1700 (100)	–

[a] In CHCl_3 , bei 15°C . [b] Die Flächensymmetrie von (+)-2 und (-)-2 wurde statistisch nicht korrigiert. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

[c] Die absoluten Konfigurationen dieser enantiomeren Porphyrine wurden nicht bestimmt. Die Angaben (+) und (–) entsprechen denen der CD-Spektren in der Soret-Region (vgl. [4]). [d] Alle verwendeten Aminosäuren haben L-Konfiguration.

kung wird am besten durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Carbonylsauerstoff des Aminosäureesters und dem Amidwasserstoff von **2-Zn**, die bei Koordination der Aminogruppe an das Zinkatom nicht weiter als 1.9 Å voneinander entfernt sind, erklärt. Die Beteiligung der Wasserstoffbrückenbindung wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsexperimente bestätigt, bei denen während der Zugabe von Valinmethylester eine Verschiebung zweier Signale für Amid-NH-Protonen von $\delta = 6.76/7.34$ nach $\delta = 7.45/7.65$ auftritt. Gestützt wird das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung auch durch ein Ergebnis vorläufiger IR-spektroskopischer Studien: Bei Zugabe der Aminosäureester erscheint das für *ent*-**2-Zn** ursprünglich bei 3403 cm^{-1} beobachtete Signal der NH-Streckschwingung der Amidgruppen bei 3305 cm^{-1} ; dies kann mit dem Vorliegen einer $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke erklärt werden^[7].

Da für die chirale Erkennung mindestens eine *räumlich festgelegte* Dreipunktwechselwirkung erforderlich ist, legt die beobachtete chirale Erkennung von Aminosäureestern nahe, daß zwischen den beiden Amidgruppen an den 1- und 3-Positionen des Brückenbenzolrings **2/ent-2-Zn** ein signifikanter Unterschied in der Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung besteht. Demnach nutzt der Aminosäurerzeptor **2/ent-2-Zn** drei Arten von Wechselwirkungen: Koordination an das Zn-Atom, Wasserstoffbrückenbindung und sterische Abstoßung. Diese drei Wechselwirkungen passen zu den drei charakteristischen Elementen von Aminosäuren, nämlich der Aminogruppe (Koordination), der Carboxygruppe (Wasserstoffbrückenbindung) und der Seitenkette (sterische Abstoßung).

Der hier vorgestellte neue Syntheseweg zu chiralen Porphyrinen sollte auf eine Vielzahl von Strukturvarianten anwendbar sein. Die ersten Ergebnisse zur chiralen Erkennung zeigen, daß die Porphyrine – im Gegensatz zu chiralen Kronenethern^[8] – neutrale Aminosäureester unterscheiden.

Eingegangen am 13. Oktober 1992,
veränderte Fassung am 14. Januar 1993 [Z 5622]

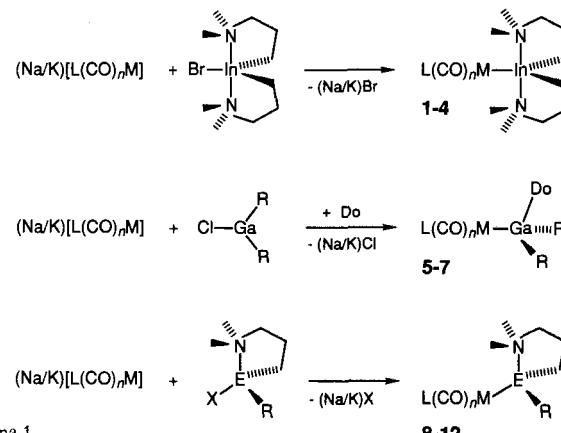
- [1] a) J. T. Groves, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5791; b) D. Mansuy, P. Battioni, J.-P. Renaud, P. Guerin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 155; c) H. Ogoshi, K. Saita, K. Sakurai, T. Watanabe, H. Toi, Y. Aoyama, Y. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6365; d) Y. Aoyama, K. Saita, H. Toi, H. Ogoshi, Y. Okamoto, *ibid.* **1987**, *28*, 4853; e) B. Boitrel, A. Lecas, E. Rose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 349; f) S. O'Malley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9116; g) K. Konishi, T. Sugino, T. Aida, S. Inoue, *ibid.* **1991**, *113*, 6487; h) Y. Naruta, F. Tani, N. Ishihara, K. Maruyama, *ibid.* **1991**, *113*, 6865.
- [2] Die doppelte Überbrückung mit dem $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Atropisomer kann zu anderen chiralen Porphyrinen führen, in denen die C_2 -Symmetriechse senkrecht zur Porphyrinebene steht.
- [3] Sehr ähnliche Umsetzungen des $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Atropisomers mit Isophthalsäuredichlorid oder 5-Nitrosophthalsäuredichlorid wurden beschrieben; die Produkte waren jedoch nicht chiral. Vgl. a) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427; b) J. P. Collman, J. I. Brauman, J. P. Fitzgerald, P. D. Hampton, Y. Naruta, T. Michida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 47.
- [4] HPLC-Bedingungen und CD-Daten: HPLC: Säule/Lösungsmittel/Trennfaktor α /Auflösungsfaktor R_s ; CD-Spektren: $[0]\text{ m}^{-1}\text{ cm}^{-1}(\lambda [\text{nm}])$: **1/ent-1**: YMC, A-K43/CH₂Cl₂-EtOH (97:3)/1.64/1.57; $\pm 2.0 \times 10^3$ (434); **2/ent-2**: Daicel, Chiracel OD/Hexan-EtOH (1:1)/2.98/1.98; $\pm 5.8 \times 10^2$ (424).
- [5] Diese Winkel wurden aus MO-Rechnungen (AM1 in MOPAC Version 6.02, J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.* **1989**, 9, 10) und Kraftfeldrechnungen mit dem Dreidien-1-Kraftfeld (NMRgraf, Molecular Simulations, Inc.) abgeschätzt.
- [6] a) Y. Aoyama, T. Uzawa, K. Saita, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5271; b) Y. Aoyama, A. Yamagishi, M. Asagawa, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4076; *ibid.* **1990**, *112*, 3145.
- [7] L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, **1958**, S. 203–233, 252–255.
- [8] a) E. B. Kyba, K. Kenji, L. R. Sousa, M. G. Siegel, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2692; b) S. C. Peacock, L. A. Domeier, F. C. A. Gaeta, R. C. Helgeson, J. M. Timko, D. J. Cram, *ibid.* **1978**, *100*, 8190, zit. Lit.

Übergangsmetallsubstituierte flüchtige Alane, Gallane und Indane: Synthese und Struktur**

Von Roland A. Fischer*, Joachim Behm,
Thomas Priermeier und Wolfgang Scherer

Übergangsmetallsubstituierte Alane, Gallane und Indane fanden bislang nur geringe Beachtung. Ihre Instabilität und Neigung zur Disproportionierung verhindern in der Regel eine Reinisolierung und lassen ihre Chemie fruchtlos erscheinen^[1]. Aber gerade diese Verbindungen bergen möglicherweise ein hohes technologisches Potential in sich: Sie könnten nämlich als Einkomponentenvorstufe zur Gasphasenabscheidung dünner bimetallischer Filme wie β -CoGa geeignet sein^[2, 3]. Mit dem Ziel, Flüchtigkeit und definierte Pyrolyse zur reinen Metallphase durch Strukturanzapfung der molekularen Vorstufe zu erreichen, haben wir nun mit der systematischen Erschließung dieses Verbindungstyps begonnen^[4].

Die Synthese stabiler Komplexe mit einem Metallverhältnis von 1:1 ist nicht trivial. Tetracarbonylcobalt reagiert mit $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_2\text{InCl}$ nicht der Synthese von **1 – 12** folgend (Schema 1, Tabelle 1) zum erwarteten CoIn-Komplex, einem Analogon zur stabilen CoGa-Verbindung **5**^[4], sondern vielmehr unter Trialkylindium-Eliminierung zu **13**



Schema 1.

Tabelle 1. Die Komplexe **1 – 12**.

Verb.	M	L	n	R	Do
1	Fe	Cp	2	-	-
2	Mn	CO	4	-	-
3	Co	CO	3	-	-
4	Ni	Cp	1	-	-
5	Co	CO	3	CH_2tBu	THF
6	Co	CO	3	H	NMe_3
7	Mn	CO	4	H	NMe_3
8 [a]	Co	PPh_3	3	Cl	-
9 [a]	Fe	Cp	2	Et	-
10 [b]	Fe	Cp	2	CH_2tBu	-
11 [b]	Co	PMe_3	3	CH_2tBu	-
12 [b]	Ni	Cp	1	CH_2tBu	-

[a] E = Ga. [b] E = Al.

[*] Dr. R. A. Fischer, Dr. J. Behm, Dipl.-Chem. T. Priermeier, Dipl.-Chem. W. Scherer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[**] Organoerdmetall-Komplexe von d-Block-Elementen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Habilitationssstipendium für R. A. F.). Herrn Prof. W. A. Herrmann sei herzlich für Unterstützung gedankt. – 5. Mitteilung: R. A. Fischer, J. Behm, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, C29–C34.