

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 $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsversuche 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 Aminosäurerezeptor 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]

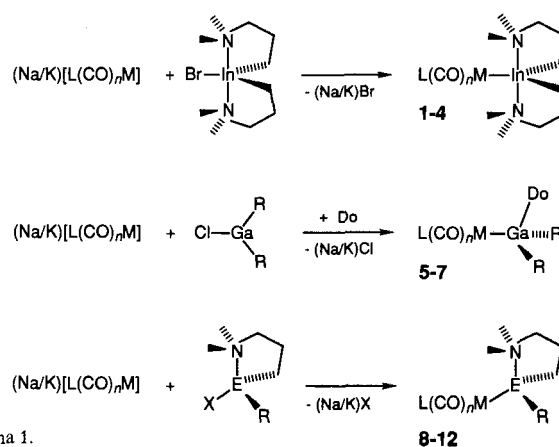
- [1] a) J. T. Groves, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5791; b) D. Mansuy, P. Battioni, J.-P. Renaud, P. Guerin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 155; c) H. Ogoshi, K. Saita, K. Sakurai, T. Watanabe, H. Toi, Y. Aoyama, Y. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6365; d) 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 -Symmetrieachse senkrecht zur Porphyrinebene steht.
- [3] Sehr ähnliche Umsetzungen des $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Atropisomers mit Isophthalsäuredichlorid oder 5-Nitroisophthalsäuredichlorid 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: $[\theta]\text{ m}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (λ [nm]): 1/*ent*-1: YMC, A-K43/ CH_2Cl_2 -EtOH (97:3)/1.64/1.57; $\pm 2.0 \times 10^3$ (434); 2/*ent*-2: Daicel, Chiralcel 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 Dreiding-I-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 bimettallischer Filme wie β -CoGa geeignet sein^[2,3]. Mit dem Ziel, Flüchtigkeit und definierte Pyrolyse zur reinen Metallphase durch Strukturanpassung 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

[**] Organometall-Komplexe von d-Block-Elementen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Habilitationstipendium 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.

(Abb. 1)^[5]. Auffällig an der Struktur von **13** ist die verzerrt tetraedrische Umgebung des Indiums. Die Summe der Win-



kel, welche Co1, Co2 und C2 mit dem In-Atom einschließen, zeigt mit 354° eine nahezu planare Umgebung an. Befinden sich Alkylgruppen wie *tert*-Butyl oder Methyl am In-Atom, so tritt unerwünschte Symmetrisierung zu Verbindungen vom Typ $[\{\text{L}(\text{CO})_n\text{M}\}_3\text{In}]$ ein.

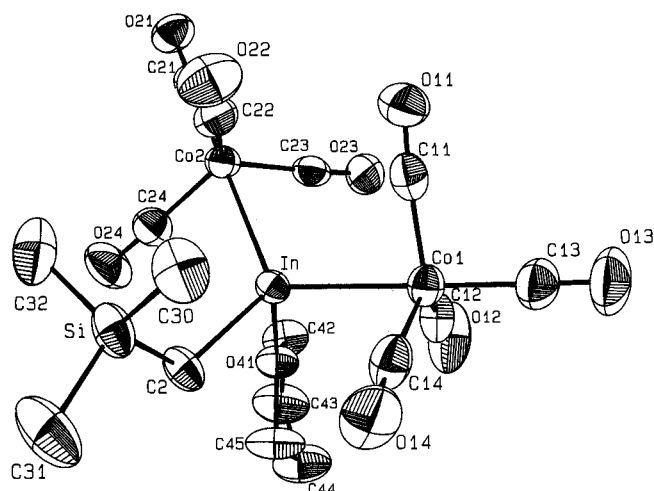


Abb. 1. Struktur von **13** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: In-Co1 263.83(4), In-Co2 263.03(4), In-O41 233.9(2), In-C2 216.8(3); Co1-In-Co2 117.17(1), Co1-In-O41 104.67(5), Co1-In-C2 118.30(8), Co2-In-O41 97.31(4), Co2-In-C2 118.63(8), O41-In-C2 92.42(8). Das In-Atom liegt 34.7 pm über der Ebene Co1, Co2, O41.

Die einzigen bisher bekannten, gegenüber einem Austausch resistenten Dialkylindium-Komplexe, *cis*- $[\text{L}_2\text{RPtInR}_2]$ ($\text{L}_2 = \text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$, $\text{Cy} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$)^[6] und *fac*- $[(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{Et})(\text{H})\text{IrInEt}_2]$ ^[7], sind jedoch *nicht* flüchtig. Der FeIn-Komplex **1** (Abb. 2)^[5]

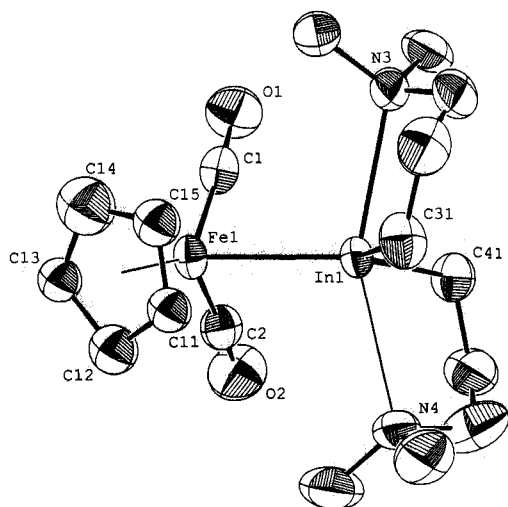
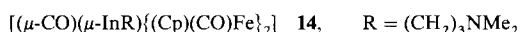


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-In 263.93(8), Fe-Cl 173.3(7), Fe-C2 175.7(7), In-N3 264.3(5), In-N4 272.6(5), In-C31 220.7(6), In-C41 219.5(6), C1-Fe-In 84.4(2), C2-Fe-In 85.9(2), C1-Fe-C2 89.2(3), Fe-In-N3 101.7(8), Fe-In-N4 102.9(2), Fe-In-C31 123.6(2), Fe-In-C41 117.4(2), N3-In-N4 155.4(2), C31-In-C41 119.0(3), Fe-Cp 175.1.

sowie seine Mn-, Co- und Ni-Verwandten **2–4** (Schema 1) verdanken nun die Kombination von Stabilität und Flüchtigkeit zwei chelatisierenden 3-Dimethylaminopropyl-Gruppen, die das In-Zentrum abschirmen. Mit den sehr langen, um ca. 10 pm differierenden Abständen In-N3 und In-N4 und einer deutlich nichtlinearen N-In-N-Anordnung (Winkel N3-In-N4 = 155.4(2)°) ist die trigonal-bipyramidale Umgebung des In-Atoms in **1** ungewöhnlich stark deformiert. Wird das Fe-Komplexfragment durch einen elektronegativen Bromsubstituenten ersetzt, resultiert eine Struktur mit identischen, um ca. 10 bzw. 20 pm kürzeren In-N-Abständen und linearer N-In-N-Anordnung^[8]. EHMO-Rechnungen an ähnlichen Systemen^[9] legen als Ursache für diese Unterschiede eine Elektronenübertragung vom d-Metall in $\sigma^*(\text{In-N})$ -Zustände nahe. Die Photolyse von **1** am Tageslicht führt zu **14**.



Die In-N-Bindung des mit CH_2 isolobalen Alkylindium-Komplexfragments im Fe_2In -Komplex **14** ist aus Symmetriegründen nicht mehr wie beispielsweise in **1** am Elektronenhaushalt der Eisenzentren beteiligt und auf 239.2(6) pm verkürzt^[5]. Ebenso empfindlich reagieren auch $\sigma(\text{Co-Ga})$ -Bindungen auf Variationen der Substituenten. Der mit 237.8 pm kürzeste bekannte Co-Ga-Abstand liegt in **8** vor (Abb. 3)^[5]. Der Austausch des Chlorsubstituenten in **8** gegen eine Methylgruppe (**8-Me**) dehnt die Co-Ga-Bindung auf 249.7(3) pm^[5]. Eine Obergrenze für $\sigma(\text{Co-Ga})$ -Abstände dürfte bei ca. 260 pm liegen^[4].

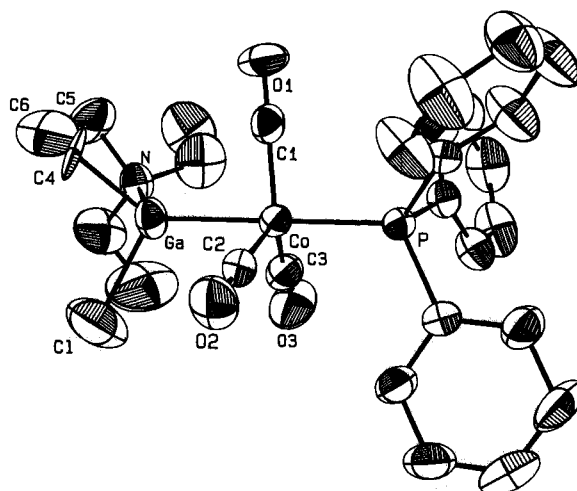


Abb. 3. Struktur von **8** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co-Ga 237.78(4), Ga-C1 217.6(1), Ga-N 217.2(3), Ga-C4 201.8(2), Co-P 220.02(8), Ga-Co-P 175.56(3), Ga-Co-C1 84.39(8), Ga-Co-C2 83.50(8), Ga-Co-C3 83.65(9), Co-Ga-C1 114.50(3), Co-Ga-N 116.93(6), Co-Ga-C4 120.20(7).

Intramolekulare Adduktbildung oder sterisch anspruchsvolle Reste sind probate Mittel zur Darstellung von Organometallverbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften^[6, 8]. Besonders überraschend ist daher die Existenz der H_2Ga -Komplexe **6** und **7** vor allem, wenn man bedenkt, wie wenig Erfolg der intensiven Suche nach analogen Verbindungen mit H_2B -Einheiten beschieden ist^[10]. In den ^1H -NMR-Spektren von **6** und **7** findet sich bei $\delta = 5\text{--}6$ jeweils ein breites Ga-H-Resonanzsignal im richtigen Intensitätsverhältnis zum Donorliganden NMe_3 . Das für C_s -symmetri-

sche $\text{LM}(\text{CO})_4$ -Komplexe charakteristische Muster $2A_1 + E$ (aufgespalten) ist für **6** gegenüber der analogen Alkylverbindung **5** erwartungsgemäß um ca. 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben^[4]. Beim Zerfall von **6** und **7** ab ca. 80°C im abgeschmolzenen NMR-Rohr beobachtet man die Freisetzung des Donorliganden, Ga-Abscheidung, H_2 -Entwicklung und die Bildung von $[\text{E}\{\text{M}(\text{CO})_n\}_3]$. Ein Angriff auf die Carbonylliganden erfolgt nicht! Entsprechend ist in den Fe-, Co- und Ni-Komplexen **10**, **11** bzw. **12** die sonst typische Koordination $\text{L}_n\text{M-CO-Al}$ offenbar zugunsten bisher unbekannter Aluminium-d-Metall-Bindungen unterdrückt. Da zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle noch nicht erhalten werden konnten, stützt sich der Strukturvorschlag hier auf die völlige Übereinstimmung der spektroskopischen Daten von **10**–**12** mit denen der formelanalogen Ga-Komplexe **8** und **9**. Die chirale Umgebung des Al-Zentrums und das Vorliegen einer Chelatstruktur manifestiert sich in der magnetischen Inäquivalenz aller Ringprotonen des Metallacyclus, der Methylenprotonen der Neopentylgruppe und der beiden Methylgruppen am N-Atom. Im Falle des FeAl-Komplexes **10** treten im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei dicht nebeneinanderliegende, scharfe, intensitäts-gleiche Resonanzsignale für die diastereotopen Carbonylgruppen bei $\delta = 219.5$ und $\delta = 219.2$ auf. Das Vorliegen einer $\text{L}(\text{CO})_3\text{Co-Al}$ -Einheit wird für **11** z.B. auch durch das dem strukturell charakterisierten Komplex **9** analoge IR-Muster $A_1 + E$ belegt; von -90 bis $+150^\circ\text{C}$ sind die CO-Liganden in **11** äquivalent. Das ^{31}P -NMR-Resonanzsignal von **11** ist mit $\delta = 9.0$ im erwarteten Bereich, ebenso die ^{27}Al -NMR-Resonanzsignale für die Komplexe **10**–**12** bei $\delta = 200 (\pm 15)$. Sogar der Austausch des Bromsubstituenten in $\text{BrH}_2\text{AlNMe}_3$ gegen starke metallorganische Nucleophile ist ohne Angriff auf das Carbonyl-O-Atom möglich und führt unter Alkalimetallbromid-Eliminierung zu einem in Toluol löslichen Produkt, das wir zur Zeit untersuchen. Gestützt auf die Komplexe **1**–**12** kann nun die noch brachliegende Chemie der hochreaktiven d-Metall-Erdmetall-Bindung entwickelt werden^[11].

Experimente, welche die unerwartet vielseitige Eignung der je nach Struktur bei -10 bis $+100^\circ\text{C}$ und 10^{-1} bis 10^{-3} mbar *unzersetzt flüchtigen* Komplexe zur Gasphasenabscheidung intermetallischer Filme wie β -CoGa und ε -NiIn belegen, werden in der nachfolgenden Zuschrift beschrieben^[3].

Experimentelles

I: Unter Argon (Schenkelfrittentechnik [4]) vereinigt man bei -10 bis $+25^\circ\text{C}$ 2.35 g (10 mmol) $\text{Na}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}] \cdot 0.5\text{ THF}$ und 3.67 g (10 mmol) $\text{BrIn}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_2$ [8] in THF. Nach 30 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, das Produkt mit *n*-Pentan extrahiert und bei -78°C kristallisiert (gelbe Kristalle, 3.95 g , 85% Ausb.). Analog sind auch **2**–**13** zugänglich. Ausgewählte physikalische Daten: **6**; farblose Nadeln (*n*-Pentan), $\text{Fp} -15^\circ\text{C}$ (Zers. $>40^\circ\text{C}$, Sublimation bei -10°C , 10^{-3} Torr). ^1H -NMR (399.78 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C , TMS): $\delta = 1.92$ (s, 9H, NCH_3), 5.36 (s, br, 2H, GaH); ^{13}C -NMR (100.5 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C , TMS): $\delta = 49.5$ (q, NCH_3), 205.1 (s, CoCO). IR [12]: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2074\text{ st}$, 2006 st , 1978 sst , 1964 sst ($\nu(\text{CO})$). Korrekte C, H, N-Analyse. – **11**: weißes, mikrokristallines Pulver (*n*-Pentan), $\text{Fp} = 35^\circ\text{C}$ (Sublimation bei 60°C , 10^{-3} Torr). ^1H -NMR (399.78 MHz , C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 0.66$ (d, 1H, $^1\text{J}(\text{H,H}) = 14.1\text{ Hz}$, AlCH_2), 0.68 – 0.76 (ABCD, 1H, AlCH_2CH_2), 0.79 – 0.88 (ABCD, 1H, AlCH_2CH_2), 0.95 (d, 1H, $^1\text{J}(\text{H,H}) = 14.1\text{ Hz}$, AlCH_2C), 1.09 (d, 9H, $^2\text{J}(\text{P,H}) = 8.5\text{ Hz}$, PCH_3), 1.29 (s, 9H, CCH_3), 1.64 – 16.8 (ABCD, 1H, AlCH_2CH_2), 1.79 – 1.83 (ABCD, 1H, AlCH_2CH_2), 2.06 (s, 3H, NCH_3), 2.06 – 2.10 (ABCD, 1H, NCH_2CH_2), 2.27 (s, 3H, NCH_3), 2.35 – 2.40 (ABCD, 1H, NCH_2CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz , C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 11.4$ (br, AlCH_2CH_2), 22.5 (AlCH_2CH_2), 32.2 (AlCH_2C), 34.8 (CCH_3), 34.9 (br, AlCH_2C), 47.5 (NCH_3), 47.7 (NCH_3), 65.0 (NH_2), 205.8 (d, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 8\text{ Hz}$, CoCO); $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.14 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ ext.) $\delta = 198$ ($\nu_{1/2} = 4340\text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -80°C , $85\text{proz. H}_3\text{PO}_4$ ext.): $\delta = 9.0$. IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1922\text{ sst}$, 1903 sst ($\nu(\text{CO})$). EI-MS (70 eV): m/z 403 (M^+ , 3%). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 24. Dezember 1992 [Z 5774]

- [1] S. K. Boocock, S. G. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 947 ff.
- [2] Y.-J. Chen, H. D. Kaesz, Y. K. Kim, H.-J. Müller, R. S. Williams, Z. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2760–2762.
- [3] R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 5 (nachstehende Zuschrift).
- [4] R. A. Fischer, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 37–42.
- [5] Kristallstrukturuntersuchungen $[\text{Mo}_6]$: **13**, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 932.1(2)$, $b = 1054.2(2)$, $c = 1257.7(3)\text{ pm}$; $\alpha = 80.19(2)$, $\beta = 80.55(2)$, $\gamma = 85.05(2)^\circ$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.706\text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.039$ ($R_w = 0.025$) für 3804 unabhängige Reflexe. **1**, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 1329.1(3)$, $b = 978.4(2)$, $c = 1524.8(3)\text{ pm}$; $\beta = 95.53(1)^\circ$, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.526\text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.032$ ($R_w = 0.039$) für 2800 unabhängige Reflexe. Die Ring-C-Atome C11–C15 sind fehlgeordnet. **8**, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 927.1(2)$, $b = 1147.0(3)$, $c = 1416.1(4)\text{ pm}$; $\alpha = 85.12(2)$, $\beta = 85.23(2)$, $\gamma = 75.21(2)^\circ$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.433\text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.066$ ($R_w = 0.059$) für 4114 unabhängige Reflexe, C4 und C6 sind fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56977 der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. Die Strukturen von **4**, **8**-Me, **9** und **14** werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [6] R. A. Fischer, J. Behm, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, C10–C14.
- [7] D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2575–2580.
- [8] H. Schumann, F. H. Görlitz, T. D. Seuß, W. Wassermann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 3–7; H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Polyhedron* **1990**, *9*, 353–362; H. Schumann, U. Hartmann, A. Dietrich, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1119–1120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1077–1078.
- [9] L. M. Clarkson, N. C. Norman, L. J. Farrugia, *Organometallics* **1991**, *10*, 1286–1292; A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [10] J. D. Basil, A. A. Aradi, N. K. Bhattacharyya, N. P. Rath, C. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1260–1270.
- [11] **1**–**12** gehen komplexe Insertionsreaktionen ein (Einschub von beispielsweise Chalcogenen (S, Se, Te) und Pnictogenen (P, As) in die d-Metall-Erdmetall-Bindung) und zeigen eine vielversprechende Photochemie (vgl. die Umwandlung von **1** in **14**).
- [12] Die Lokalisierung der $\nu(\text{GaH}_2)$ -Schwingungsbande im IR-Spektrum von **6** und **7** ist wegen der Überlagerung durch die Carbonylbande noch nicht eindeutig. Deuterierungsexperimente sind im Gang.

β -CoGa- und ε -NiIn-Filme aus metallorganischen Einkomponentenvorstufen: Ligandenkontrolle der Schichtzusammensetzung**

Von Roland A. Fischer*, Wolfgang Scherer und Matthias Kleine

Durch Molekularstrahlepitaxie erzeugte Dünnschicht-Heterostrukturen wie CoGa-GaAs werden zur Zeit intensiv untersucht^[1]. Diese könnten als neuartige Ohmsche Kontakte oder Schottky-Barrieren, z. B. als Gate-Metallisierungen für Metall-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (MESFETs) zum Bau ultrahochintegrierter Schaltkreise (ULSIs) unverzichtbar werden^[2]. Ausgehend von zwei unabhängigen Vorstufen gelingt auch die chemische Gasphasenepitaxie von β -CoGa auf GaAs(100)^[3]. Die Abscheidung solcher Bimetall-Materialien aus Einkomponentenvorstufen ist vor allem dann vorteilhaft, wenn alle für den Beschichtungsprozeß wesentlichen Faktoren in die Molekülstruktur der Vorstufe eingearbeitet sind und so lediglich Druck und Temperatur als Regelparameter erhalten bleiben^[4]. Diesem Eigenschaftsprofil

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

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Habilitationstipendium für R.A.F.). Herrn Prof. W. A. Herrmann und Herrn Prof. F. Baumgärtner sei herzlich für Unterstützung gedankt.