

Elementorganische Verbindungen mit Al-Al-, Ga-Ga- und In-In-Bindung

Von Werner Uhl*

Meiner Tochter Anna Katharina gewidmet

Beim Versuch, analog einer Wurtz-Kupplung durch Reduktion von Alkylaluminiumhalogeniden mit Alkalimetallen Verbindungen mit Al-Al-Bindung und Aluminium in einer niedrigen Oxidationsstufe zu synthetisieren, beobachtet man im allgemeinen die Abscheidung von elementarem Aluminium und die Bildung der entsprechenden Trialkylaluminium-Verbindungen. Somit zählten tetrasubstituierte Dialuminium-Verbindungen $R_2Al-AlR_2$, siehe man von wenigen unzureichend charakterisierten Beispielen ab, lange Zeit zu einer nicht verifizierten Substanzklasse. Erst mit dem sterisch sehr hoch abgeschirmten Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialuminium gelang die Synthese einer vollständig charakterisierten und unbegrenzt haltbaren elementorganischen Verbindung, die Aluminium in der Oxidationsstufe +II und eine Al-Al-Bindung aufweist. Entsprechende Verbindungen wurden inzwischen auch für die Elemente Gallium und Indium erhalten. Mit dem einfachen Zugang zu tetrasubstituierten Dimetall-Verbindungen eröffnet sich nun ein reizvolles neues Arbeitsgebiet für die präparative Chemie, wobei das besondere Interesse naturgemäß dem reaktiven Verhalten der Metall-Metall-Bindung gilt.

1. Einleitung

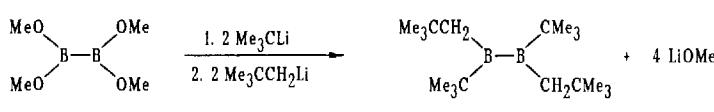
Elementorganische Verbindungen mit Element-Element-Einfachbindungen und einem Zentralatom aus der dritten Hauptgruppe kannte man bisher nur vom leichtesten Element Bor. Während die Herstellung von Diboran(4)-Verbindungen, die durch die Wechselwirkung zwischen dem leeren p-Orbital am Boratom und einem freien Elektronenpaar an Stickstoff-, Sauerstoff- oder Halogenatomen in α -Stellung stabilisiert sind, bereits sehr früh gelang^[1, 2], wurden ausschließlich mit Alkylresten substituierte Diborane(4) erst 1980 unabhängig voneinander in den Arbeitskreisen von Nöth^[3] und Berndt^[4] erhalten. Ihre inzwischen auf zahlreiche Verbindungen^[5] übertragene Synthese erfolgt durch Umsetzung von Alkylolithiumverbindungen mit Tetra(methoxy)diboran(4), das bereits eine B-B-Bindung aufweist (Schema 1). Sie sind gegenüber einer Disproportionierung aufgrund der sterischen Abschirmung durch die voluminösen Substituenten sehr beständig.

herstellen^[13, 14]. Versuche, aus solchen Subhalogeniden durch Umsetzung mit Alkylolithium-Verbindungen Derivate zu synthetisieren, in denen das Metallatom eine niedrige Oxidationsstufe hat, blieben allerdings lange erfolglos^[15, 16]. Theoretische Untersuchungen an Al_2H_4 zeigen, daß die gemischtkomplexe Form $Al^+AlH_4^-$ gegenüber der mit zweiwertigen Al-Atomen bevorzugt ist. Darüber hinaus ist für die Verbindung mit Al-Al-Bindung die Konformation begünstigt, in der die Substituenten auf Lücke angeordnet sind^[17]. Die vorliegende Übersicht wird sich ausschließlich auf die Synthese beständiger elementorganischer Verbindungen der Elemente Al, Ga und In in ungewöhnlicher Oxidationsstufe und mit Metall-Metall-Bindung beschränken.

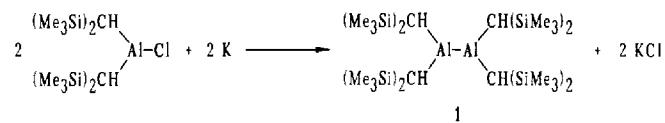
2. Synthese und physikalische Eigenschaften von tetrasubstituierten Dialuminium-, Digallium- und Diindium-Verbindungen

2.1. $[(Me_3Si)_2HCl]_2Al-Al[CH(SiMe_3)_2]_2$

Nach zahlreichen vergeblichen Bemühungen gelang die Synthese einer Tetraalkyldialuminium-Verbindung (**I**) durch Verwendung des Bis(trimethylsilyl)methyl-Rests^[18] und Reduktion des entsprechenden Dialkylaluminiumchlorids mit elementarem Kalium^[19]. Die in 60 % Ausbeute isolierte Verbindung **I** zeigt eine überraschend hohe thermische Stabilität und schmilzt erst oberhalb von 220 °C, wobei sie sich nur sehr geringfügig zersetzt. Dies ist im wesentlichen auf zwei



Die entsprechenden Verbindungen von Aluminium und den höheren Homologen konnten zu dieser Zeit nicht eindeutig nachgewiesen werden. Element-Element-Bindungen kennt man jedoch seit längerem von den typisch anorganischen Substanzen wie Ga_2Br_3 ^[6], In_5Br_7 ^[7], InS ^[8], In_3Se_3 ^[9] und anderen^[10] sowie aus jüngster Zeit für den Bereich der Aluminiumchemie von Al_7Te_{10} ^[11] oder Al_3Te_3I ^[12]. Durch Behandeln der gemischtkomplexen Subhalogenide $Ga[GaX_4]$ ($X = \text{Halogen}$) mit Lewis-Basen wie Dioxan lassen sich entsprechende Addukte des zweiwertigen Elements sehr einfach



Gründe zurückzuführen: zum einen auf die hohe sterische Abschirmung durch die voluminösen Substituenten, die kinetisch eine Disproportionierung verhindert, zum anderen auf elektronische Effekte der als außerordentlich effektiver

[*] Prof. Dr. W. Uhl
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. + 441/7983329

Elektronendonor^[20] bekannten $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe. Aus den noch zu besprechenden UV/VIS-Spektren und der Kristallstruktur ergeben sich Hinweise für einen Elektronentransfer aus Orbitalen der Substituenten in geeignete Metallatom-orbitale. Bemerkenswerterweise beobachtet man in den ^1H -NMR-Spektren von **1**, ebenso wie in den anderen noch zu beschreibenden Dimetall-Verbindungen (**10** und **11**), eine starke Tieffeldverschiebung der Signale der Methinprotonen um annähernd $\Delta\delta = 0.7$ im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzsignalen von Trialkylaluminium-Verbindungen ohne Al-Al-Bindung.

Die Al-Al-Bindung in **1** ist mit $266.0(1)$ pm im Vergleich zu denen der Telluride $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ ^[11] und $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{I}$ ^[12] um 6 bzw. 11 pm verlängert. Anhand der in Abbildung 1 dargestellten Elementarzelle erkennt man deutlich, daß die zentrale Al_2C_4 -Einheit in **1** nahezu ideal planar ist; die Torsionswinkel an der Metall-Metall-Bindung weichen von den für eine planare Einheit erwarteten Werten von 0 und 180° lediglich um 8° ab. Aus einem maßstabsgerechten Modell läßt sich die

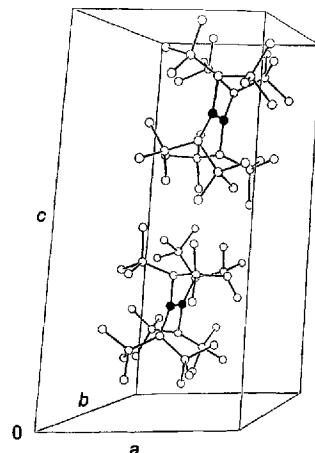
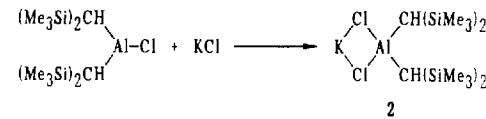


Abb. 1. Darstellung der Elementarzelle von **1**. Die Größe der Atome wurde willkürlich gewählt; Aluminiumatome schwarz; Wasserstoffatome wurden nicht eingezeichnet [19].

Bevorzugung der planaren Al_2C_4 -Konformation durch sterische Ursachen nicht erklären; möglicherweise ist sie jedoch auf die bereits oben angesprochenen hyperkonjugativen Wechselwirkungen zurückzuführen. Die C-Si-Bindungen richten sich so aus, daß sie eine optimale Position für den Elektronentransfer in die unbesetzten p-Orbitale an den Metallzentren einnehmen und die Torsionswinkel zwischen σ - und p-Orbital in keinem Fall größer als der ideale Wert von 30° ^[20] werden. Dies läßt auf ein über die Al-Al-Bindung delokalisiertes elektronisches System schließen.

Wird der bei der Synthese von **1** entstehende Niederschlag mit Toluol behandelt, erhält man in sehr geringer und stark wechselnder Ausbeute das Nebenprodukt **2**, das sich als ein KCl -Addukt des Dialkylaluminiumchlorids erwies und sich in einfacher Weise nahezu quantitativ bei der Reaktion der Komponenten bildet^[21]. Während **2** nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol monomer und undissoziiert ist, liegt es im Festkörper unter Bildung von K_2Cl_2 -Heterocyclen als eindimensional unendliches Koordinationspolymer vor. Bemerkenswerterweise beobachtet man einen sehr



engen Kontakt zwischen einer der C-H-Bindungen und dem durch vier Chloratome nur unzureichend koordinierten Kaliumatom.

2.2. Andere Tetraalkyldialuminium-Verbindungen

Wie man für Methyl-, Ethyl- oder *n*-Propyl-Verbindungen seit langem weiß^[22], reagieren sterisch wenig abgeschirmte Dialkylaluminiumhalogenide mit Kalium unter Abscheidung von elementarem Aluminium und Bildung der entsprechenden Trialkyl-Verbindungen. Wir übertrugen diese Umsetzung systematisch auf Dialkylaluminiumhalogenide mit anderen Substituenten (Schema 2). Beispielsweise setzten wir



Schema 2. Umsetzung von sterisch wenig abgeschirmten Dialkylaluminiumchloriden. R = Me [22], Et [22], Pr [22], *sec*-Butyl, H_2CCMe_3 , H_2CSiMe_3 , $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$.

den *sec*-Butyl-, (Trimethylsilyl)methyl-, Neopentyl- und den aromatischen Mesityl-Rest ein, doch nie ließ sich ein Produkt mit Aluminium in einer ungewöhnlichen Oxidationsstufe nachweisen, und man beobachtet den oben beschriebenen, einer Disproportionierung von intermedial gebildeten Tetraalkyldialuminium-Verbindungen entsprechenden Reaktionsverlauf. KCl lagert hier quantitativ an das Edukt an, so daß unter den gewählten Bedingungen bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden in Hexan nur die Hälfte der Ausgangsverbindung umgesetzt wird.

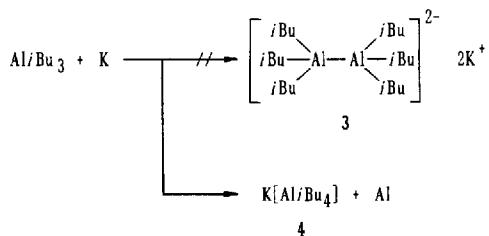


Werner Uhl, geboren 1953 in Lich (Hessen), studierte von 1972 bis 1977 Chemie an der Universität Karlsruhe und promovierte 1980 nach zweijähriger Assistententätigkeit an der Universität Marburg bei G. Becker mit einer Arbeit über Alkyldienphosphane mit P=C-Doppelbindung. Daran schloß sich eine zweijährige Industrietätigkeit in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Firma NUKEM (Hanau) an, bevor er 1983 G. Becker an die Universität Stuttgart folgte. 1989 habilitierte er sich dort für das Fach Anorganische Chemie und erhielt 1992 eine Professur für Anorganische Chemie an der Universität Oldenburg. Sein Forschungsschwerpunkt sind sterisch hoch abgeschirmte elementorganische Moleküle mit den schwereren Elementen der dritten Hauptgruppe.

Bemerkenswerterweise erhält man nach dem vorsichtigen Aufarbeiten der Umsetzung von Di(neopentyl)aluminiumchlorid mit Kalium einen dunkelroten, hochviskosen Rückstand, der sich aus keinem der gängigen Lösungsmittel umkristallisieren läßt und dessen NMR-Spektren neben Signalen geringer Intensität hauptsächlich Signale eines einzigen Produkts aufweisen. Schram et al.^[23] nehmen aufgrund eines Hydrolyseexperiments und einer Molmassenbestimmung das Vorliegen einer tetrameren Aluminium(I)-Verbindung an, ähnlich dem später noch zu beschreibenden und kristallstrukturanalytisch charakterisierten Al_4Cp_4^* ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)^[24].

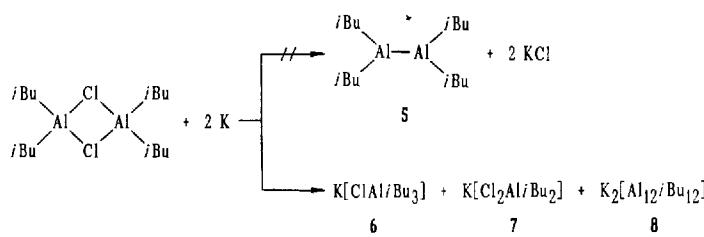
Di(*tert*-butyl)aluminiumhalogenide ergeben mit Kalium in Hexan ein hochreaktives, paramagnetisches, graugrünes Pulver, das bisher nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Beim Versuch, diese Produkte in Benzol oder Ether zu lösen, tritt augenblicklich Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Aus dem erhaltenen Gemisch lassen sich anschließend geringe Mengen des Anions $(\text{Me}_3\text{C})_3\text{AlH}^-$ isolieren, das leicht NMR- und IR-spektroskopisch zu charakterisieren ist^[25].

Für eine systematische Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Verbindungen mit Al-Al-Bindung waren wir an weiteren Synthesen interessiert. In der Literatur finden sich Berichte über beständige Verbindungen, die Isobutylgruppen enthalten^[26–28]. Wir griffen diese Reaktionen auf, gelangten aber in keinem Fall zu den beschriebenen Molekülen. So sollte Tri(isobutyl)aluminium mit Kalium das Hexa(isobutyl)dialuminat **3** ergeben^[26], statt dessen bildet sich entsprechend bereits früher mit anderen Substituenten erzielten Ergebnissen^[29] das Tetra(isobutyl)aluminat **4**, dessen NMR-spektroskopische Parameter vollständig mit den publizierten Werten übereinstimmen. Seine Kristallstruktur^[30]

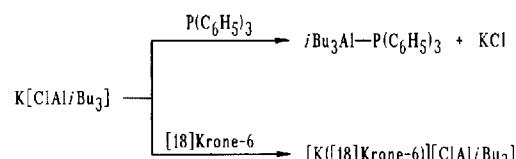


zeigt Schichten von über Kalium-Ionen verbrückten Aluminat-Ionen, wobei das Alkalimetall-Ion eine Koordinationszahl von sechs (vier α -Kohlenstoffatome und zwei C-H-Bindungen von Methylgruppen) aufweist. Diese der agostischen Wechselwirkung^[31] ähnliche Koordination von C-H-Bindungen lässt sich auch im IR-Spektrum durch die ungewöhnliche Lage einer C-H-Valenzschwingung (2600 cm^{-1}) nachweisen^[30].

Als zweite Dialuminium-Verbindung wurde **5** beschrieben, das analog zu **1** entstanden sein sollte. Bei der Umsetzung von Di(isobutyl)aluminiumchlorid mit Kalium^[27] fällt eine dun-



kelbraune, hochviskose Flüssigkeit an, deren Spektren leider weitgehend unveröffentlicht blieben, so daß der direkte Vergleich der erhaltenen Verbindungen nicht möglich ist. Das Hauptprodukt der Reaktion läßt sich aus keinem der gängigen Lösungsmittel umkristallisieren und zersetzt sich beim Destillieren unter Bildung von Tri(isobutyl)aluminium. Durch einen Vergleich der von uns erhaltenen NMR-Spektren ergab sich schließlich, daß lediglich ein Addukt aus KCl und iBu_3Al (**6**) vorliegt. Die gezielt synthetisierte, hochreine Verbindung **6** zeigt das gleiche Verhalten wie das aus der Reduktion mit Kalium erhaltene Produkt und läßt sich weder umkristallisieren noch destillieren. Mit Triphenylphosphan bilden beide Produkte unter Verdrängung der Chlorid-Ionen in jeweils über 80% Ausbeute $\text{PPh}_3 \cdot \text{Al}(\text{iBu})_3$, mit $[18]\text{Krone}-6$ erhält man jeweils nahezu quantitativ das kristalline Ether-Addukt $\text{K}([18]\text{Krone}-6)[\text{ClAl}(\text{iBu})_3]$ (Schema 3).



Schema 3.

Aus dem Rückstand der Reaktion von Di(isobutyl)aluminiumchlorid mit Kalium lassen sich durch Behandeln mit Toluol zwei Verbindungen extrahieren und durch Umkristallisieren voneinander trennen: das KCl -Addukt **7** sowie in geringer, aber reproduzierbarer Ausbeute $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{iBu}_{12}]$ **8**. Verbindung **8** fällt in dunkelroten Kristallen an; das Ergebnis der Kristallstrukturbestimmung^[32] ist in Abbildung 2 dargestellt. Demnach enthält das Dianion ein nahezu unver-

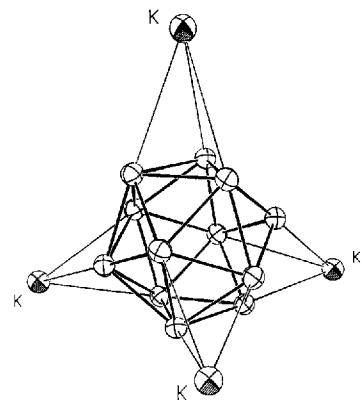


Abb. 2. Darstellung des Al_{12} -Ikosaeders in $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{iBu}_{12}]$ **8** (Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Der besseren Übersicht wegen wurden nur die Al - und K -Atome eingezeichnet [32].

zerrtes Al_{12} -Ikosaeder, das in Struktur und Elektronenzahl dem $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -Dianion entspricht. Die Al-Al-Abstände im Cluster (268.5 pm) sind im Vergleich zur Tetraalkyldialuminium-Verbindung mit isolierter Al-Al-Bindung (266.0 pm) nur wenig verlängert. Das Ikosaeder ist von einem Tetraeder aus vier Kalium-Ionen umgeben, die jeweils zwei Ikosaeder über Kontakte zu sechs α -Kohlenstoffatomen der iBu -Gruppen miteinander verbinden (Abb. 3). Dabei sind die Kalium-Ionen nahezu unverzerrt oktaedrisch von sechs Kohlenstoff-

atomen umgeben, wobei die Wechselwirkung zum Alkalimetall-Kation über die C-H-Bindungen zustande kommt. Daraus ergibt sich eine dreidimensionale Struktur, die aufgrund der linearen Koordination des K^+ -Ions durch zwei Ikosaeder und des tetraedrisch umgebenen $[Al_{12}iBu_{12}]$ -Anions an eine Teilstruktur von Cuprit erinnert. In der Kristallstruktur von **8** werden sehr stark fehlgeordnete Toluolmoleküle in vorhandene Hohlräume eingelagert. Die Lösungsmittelmoleküle lassen sich durch sorgfältiges Evakuieren entfernen, die Kristalle werden dadurch jedoch instabiler und zerfallen bei leichtester Berührung zu einem mikrokristallinen Pulver.

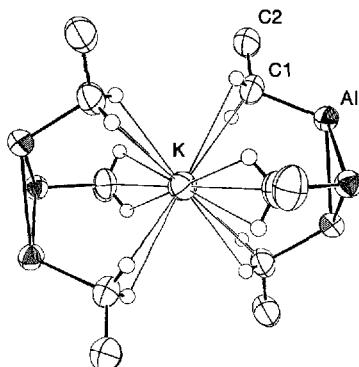
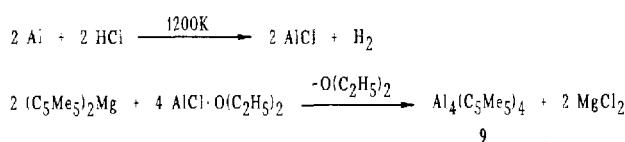


Abb. 3. Koordination der K-Atome in 8 (Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Zur besseren Übersicht wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen des *i*Bu-Substituenten verzichtet und nur die α -Wasserstoffatome mit ihren Kontakten zum K-Atom eingezeichnet [32].

Verbindung **8** ist in Lösung recht instabil, im festen Zustand dagegen sehr beständig. Selbst an Luft setzt die Zersetzungsreaktion erst nach ca. zwei Stunden ein. Cyclovoltammetrische Untersuchungen^[25] belegen eine reversible Ein-elektronen-Oxidation, gefolgt von einer zweiten, irreversiblen Elektronenabgabe. Auch in dieser Hinsicht ähnelt das Dodecaaluminat **8** entsprechenden Borverbindungen^[33].

Ein weiterer aluminiumorganischer Cluster (9) wurde von Schnöckel et al.^[24] durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienylmagnesium mit AlCl erhalten (Schema 4).



Schema 4.

AlCl wurde über eine Hochtemperatursynthese aus elementarem Aluminium und HCl hergestellt und hat in Lösung eine genügend lange Halbwertszeit^[34] zur Durchführung von Reaktionen. Für das in gelben Kristallen anfallende **9** wurde im Kristall eine Struktur mit tetraedrischem Al₄-Gerüst und einer η^5 -koordinierenden Cyclopentadienylgruppe je Al-Atom bestimmt (Abb. 4). Der Al-Al-Abstand ist erwartungsgemäß mit durchschnittlich 276.9 pm im Vergleich zur isolierten Al-Al-Bindung in **1**, aber auch zu denen im Di-anion $[\text{Al}_{12}i\text{Bu}_{12}]^{2-}$ von **8**, deutlich verlängert.

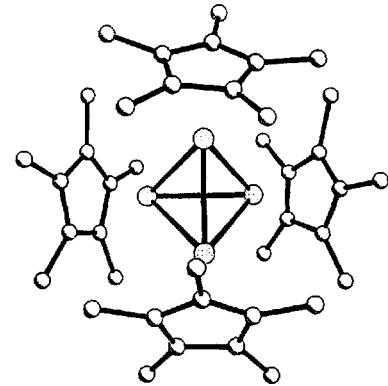
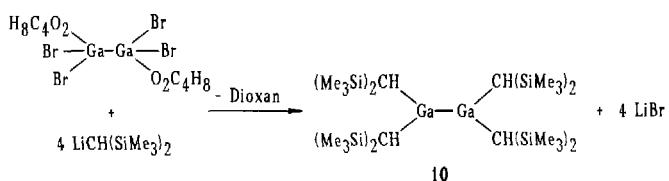


Abb. 4. Molekülstruktur von Al_4Cp_2^* **9** im Kristall (Atome mit willkürlichen Radien; keine Wasserstoffatome) [24].

2.3. Tetrasubstituierte Digallium- und Diindium-Verbindungen

Zur Synthese der Digallium- (**10**) und Diindium-Verbindung **11** nutzten wir nicht, wie bei der Herstellung von **1**, die Reduktion von Dialkylelementhalogeniden, da diese nur schwer zugänglich sind. Vielmehr setzten wir Halogenide ein, die die Element-Element-Bindung bereits enthalten. So führt die Reaktion von $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{Dioxan}$ ^[13] mit vier Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)methylolithium^[18] in über 70% Ausbeute zu Tetraalkyldigallium **10**^[3,5]. Verbindung **10** kri-



stallisiert isotyp zur entsprechenden Aluminiumverbindung und bildet große, dunkelgelbe Kristalle. Die Ga-Ga-Bindung in **10** ist mit 254.1(1) pm im Vergleich zur Al-Al-Bindung in **1** um 12 pm signifikant verkürzt, wobei sich – auch hier – die Sonderrolle von Gallium gegenüber den anderen Elementen der dritten Hauptgruppe zeigt, die auf den Einbau von Elektronen in die d-Orbitale der im Periodensystem vorausgehenden 3d-Elemente und die damit verbundene Kontraktion des Atomradius zurückzuführen ist. Im Raman-Spektrum von **10** ist eine schwache Bande bei 268 cm^{-1} zu beobachten, die wahrscheinlich der Schwingung der Ga-Ga-Bindung zuzuordnen ist und die bei etwas höheren Wellenzahlen als die entsprechende Bande^[36] von Ga^{II}-Chloriden liegt.

Die UV/VIS-Spektren der drei Verbindungen **10**, **1** und **Al[CH(SiMe₃)₂]₃**^[37] sind in Abbildung 5 wiedergegeben. In allen drei Spektren beobachtet man zwei Absorptionen bei etwa den gleichen Wellenlängen (gemittelt zu 245 und 275 (Schulter) nm), die wir auf Übergänge von den Orbitalen des als guter Elektronendonator bekannten Substituenten^[20] in leere Orbitale der Metallatome zurückführen. Nur in den beiden Spektren der Dimetall-Verbindungen tritt eine weitere Absorption bei 370 nm auf, die offensichtlich für die Metall-Metall-Bindung charakteristisch ist. Bei der Digallium-

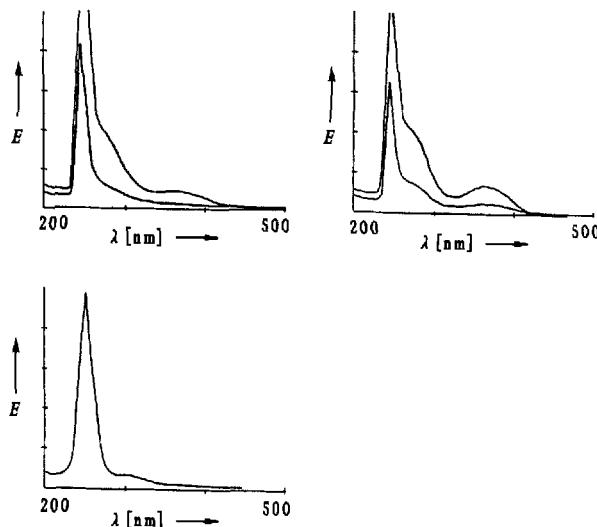
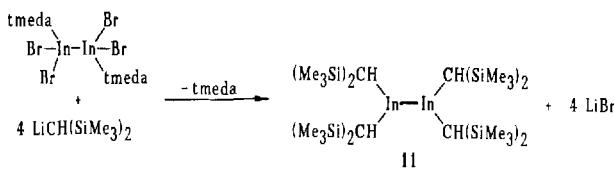


Abb. 5. UV/VIS-Spektren der Dimetall-Verbindungen **10** (mit Ga-Ga-Bindung; oben links), **1** (mit Al-Al-Bindung; oben rechts) und von Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium (ohne Metall-Metall-Bindung, unten) zwischen 200 und 500 nm [35]. Die Spektren von **1** und **10** enthalten zusätzlich die intensitätsverstärkte Absorptionsbande.

Verbindung **10** reicht die Basis dieser Bande weit in den sichtbaren Bereich und ist somit für die gelbe Farbe von **10** verantwortlich; die Absorptionsbande des Dialuminium-Verbindung **1** ist dagegen nicht so breit; **1** hat daher eine fahlgelbe Farbe, die nur in dicken Schichten wahrzunehmen ist.

Die Herstellung der Verbindung **11** mit In-In-Bindung gelingt auf ähnlichem Weg wie die Synthese von **10** durch Umsetzung von $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{In}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{tmeda}$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylenediamin), das in einer Eintopfreaktion aus metallischem In, InBr_3 und TMEDA entsteht^[38]. **11** bildet orangefarbene Kristalle und kristallisiert nicht



mehr isotyp zu den beiden homologen Verbindungen **1** und **10**; vielmehr tritt eine Stapelvariante der zu Schichten ge packten, nahezu planaren Moleküle auf^[38]. Die In-In-Bindung ist $282.8(1)$ pm lang. Dieser Wert liegt – wie die Ga-Ga-Bindungslänge – im oberen Bereich der Bindungslängen von typisch anorganischen Verbindungen des jeweiligen zweiwertigen Elements. Während **1** und **10** außerordentlich thermisch beständig sind, zerstetzt sich die Indium-Verbindung **11** unter Metallabscheidung bei 100°C oder bei Lichteinwirkung bereits bei Raumtemperatur.

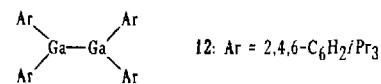
Die in Tabelle 1 aufgeführten UV/VIS-Absorptionsbanden von In-Verbindungen zeigen wiederum die für die Metall-Metall-Bindung charakteristische Absorption bei 380 nm . Daneben zeichnet sich die Dimetall-Verbindung durch sehr hohe Extinktionskoeffizienten aus, die um den Faktor 10 höher als in der koordinativ ungesättigten Trialkylindium-Verbindung ohne Metall-Metall-Bindung sind. In der Verbindung mit koordinativ gesättigtem Zentralatom werden sehr kleine Extinktionskoeffizienten erhalten, die vielleicht

Tabelle 1. UV/VIS-spektroskopische Untersuchung an Bis(trimethylsilyl)methylindium-Verbindungen.

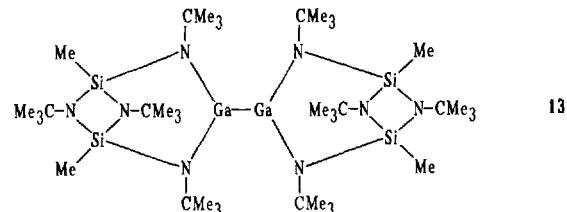
	11	$\text{In}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	$(\text{tmeda})\text{LiBr}_2\text{In}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$
$\lambda (\text{nm})$	240 nm (24000) 270 nm (9500) 380 nm (800)	240 nm (1900) 270 nm (1300)	250 nm (60) 270 nm (50)

auf Zersetzungspunkte des in Lösung nicht sonderlich stabilen Dialkylindiumdibromids zurückzugehen. Damit sind die tetrasubstituierten Dimetallverbindungen außer durch eine Absorption bei ca. 370 nm noch durch außerordentlich hohe Extinktionswerte im Bereich der Elektronenübergänge vom Substituenten zum Metallatom charakterisiert, die möglicherweise infolge eines über die Metall-Metall-Bindung delokalisierten elektronischen Systems auftreten.

Auf einem zur Synthese von **10** analogen Weg erhielten Power et al.^[39] kürzlich Tetraaryl digallium **12**, das im Festkörper, anders als **10**, keine planare zentrale C_2GaGaC_2 -Einheit aufweist und in dem die Substituenten, um die sterische Wechselwirkung zu vermindern, auf Lücke stehen (Torsionswinkel an der Ga-Ga-Bindung 43.8°). Verbindun-



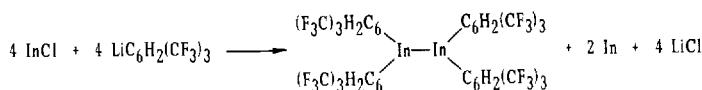
gen mit Ga-Ga- (**13**) oder In-In-Bindung und Stickstoffsubstituenten erhielten Veith et al. bei der Reduktion entsprechender Halogenide mit Na/Naphthalin^[40].



Die zu **13** analoge Indium-Verbindung wurde kristallstrukturanalytisch untersucht, wobei sich ein deutlich verkürzter In-In-Abstand mit $276.8(1)$ pm im Vergleich zu dem in Tetraalkylindium **11** ergab. Wie die entsprechenden C-Atome in **11** liegen die vier unmittelbar an das Indiumatom gebundenen N-Atome mit den beiden Metallatomen nahezu ideal in einer Ebene; allerdings wird ein weiteres N-Atom des Substituenten durch einen mit 15 pm nur wenig längeren Kontakt an jedes In-Atom koordiniert, so daß sich die Koordinationszahl der Metallatome auf vier erhöht.

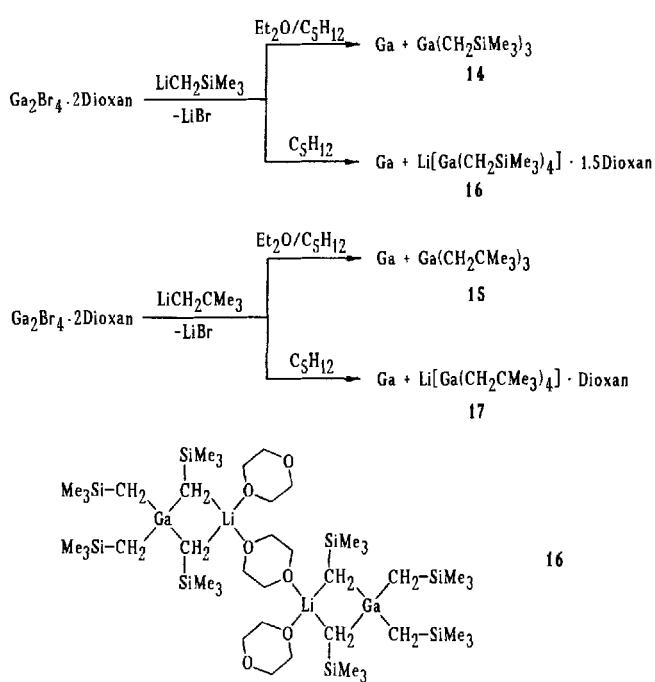
Eine nicht kristallstrukturanalytisch untersuchte Verbindung mit In-In-Bindung entsteht offensichtlich auch beim Behandeln von metallischem Indium mit Tetrachlor-*o*-benzochinon in Gegenwart von Phenanthrolin^[41]. In jüngster Zeit veröffentlichte die Arbeitsgruppe von Cowley eine Tetraarylindium-Verbindung, die aus Indiummonochlorid und 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyllithium entsteht (Schema 5). Die In-In-Bindung ist im Vergleich zu derjenigen von **11** deutlich verkürzt ($274.4(2)$ pm), und die Substituenten stehen auf Lücke, wobei jedoch ein Fluoratom der CF_3 -

Gruppen mit dem In-Atom wechselwirkt und dessen Koordinationszahl erhöht^[42]. Theoretische Untersuchungen zu In-In-Wechselwirkungen finden sich in Lit.^[43].



Schema 5.

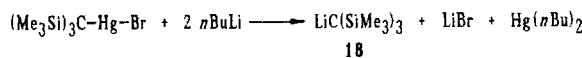
Versucht man, die Synthese von **10** aus $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxan und vier Äquivalenten der entsprechenden Alkylolithiumverbindung auf Verbindungen mit weniger raumerfüllenden Substituenten (Trimethylsilylmethyl- oder Neopentyl-Rest) zu übertragen, scheidet sich immer unter Disproportionierung elementares Gallium ab. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet man in *n*-Pantan/Diethylether die Bildung der entsprechenden Trialkylgallium-Verbindungen **14** und **15**, während in reinem Pentan ausschließlich die Tetraalkyl-Verbindungen **16** und **17** entstehen, die mit unterschiedlichem Dioxan-Gehalt kristallisieren. Von **16** wurde die Kristallstruktur bestimmt, die eine über eine Dioxanbrücke dimerisierte Formeleinheit ergab^[44].



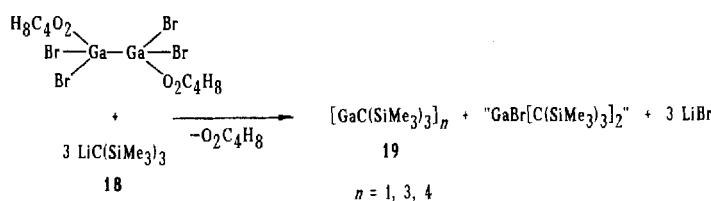
2.4. Reaktion von Digallium- und Diindiumbromiden mit solvensfreiem $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$

Nachdem die Umsetzungen von $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxan mit sterisch weniger voluminösen Alkylolithiumverbindungen nicht die gesuchten Dimetall-Verbindungen erbrachten, versuchten wir, die Synthese mit sterisch sehr anspruchsvollem Tris(trimethylsilyl)methylolithium durchzuführen. Diese Lithiumverbindung ist als THF-Addukt sehr leicht zugänglich^[45], die Umsetzung mit dem Halogenid führt jedoch unter Etherspaltung lediglich zu Tris(trimethylsilyl)methan $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_3$. Die daher benötigte, solvensfreie Lithiumverbindung **18** war bisher unbekannt; sie entsteht in Anlehnung

an eine Methode von Bickelhaupt et al. zur Synthese von 1,3-Dilithiopropanen^[46] aus *n*-Butyllithium und Tris(trimethylsilyl)methylquecksilberbromid^[47]. Verbindung **18** liegt in Benzol monomer, im Festkörper unter Bildung von Li-C-Brücken dimer vor. Die Reaktion mit $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxan



nimmt einen unerwarteten Verlauf: Offensichtlich können aus sterischen Gründen nicht vier der voluminösen Substituenten um die Ga-Ga-Einheit angeordnet werden, so daß eine Verbindung mit mindestens einem an das Galliumatom gebundenen Halogenatom gebildet wird. Diese ist jedoch nicht stabil, sondern disproportioniert, indem ein Halogenatom über eine verbrückende Position zum zweiten Galliumatom wandert. Die Disproportionierung führt jedoch nicht zur Abscheidung von elementarem Metall, wie im Falle kleiner Substituenten, sondern bleibt auf der Stufe der Alkylgallium(I)-Verbindung **19** stehen, die in Form von dunkelroten Kristallen isoliert wurde^[48]. **19** ist außerordentlich thermisch



beständig und bleibt an Luft über Monate hinweg vollkommen unverändert. In Abhängigkeit von der Charakterisierungsmethode werden unterschiedliche Oligomerisierungsgrade ermittelt: Im Massenspektrum wird lediglich das Monomer mit einer relativen Intensität von 100 % beobachtet. Die kryoskopisch in Benzol ermittelte Molmasse ergibt im üblichen Konzentrationsbereich (0.023 mol L^{-1}) annähernd ein Trimer, während mit steigender Verdünnung zunehmend Dissoziation eintritt und bei einer Konzentration von $0.0014 \text{ mol L}^{-1}$ schließlich nur noch das Monomer vorliegt. Im Festkörper (Abb. 6) weist **19** ein nahezu unverzerrtes tetraedrisches Ga_4 -Gerüst auf, in dem der gemittelte Ga-Ga-Ab-

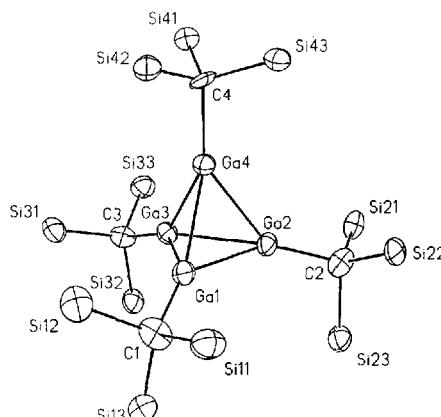
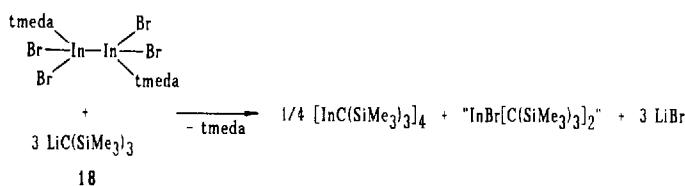


Abb. 6. Molekülstruktur von **19** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40 % Wahrscheinlichkeit). Zur besseren Übersicht wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen verzichtet [48].

stand (268.8 pm) erwartungsgemäß sehr viel länger ist (15 pm) als derjenige in der Digallium-Verbindung **10** mit isolierter Ga-Ga-Bindung. Im UV/VIS-Spektrum ist eine für das Ga_4 -Gerüst charakteristische Absorptionsbande bei 435 nm beobachtbar, die im Vergleich zu denen von Verbindungen mit isolierter Metall-Metall-Bindung leicht bathochrom verschoben ist und mit zunehmender Verdünnung der spektroskopisch untersuchten Lösung von **19** und entsprechend steigender Dissoziation signifikant an Intensität einbüßt.

Inzwischen gelang durch Umsetzung von $\text{In}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{tmeda}$ mit **18** auch die Herstellung des zu **19** analogen Indium-clusters, der ebenfalls in Form von dunkelroten Kristallen anfällt und im Massenspektrum nur den Peak für die monomere Formelmasse aufweist. Die Farbe sowie die Abmessungen der Elementarzelle sprechen für das Vorliegen eines In_4 -Clusters^[49].



Ähnlich wie AlCl läßt sich GaCl durch Hochtemperatursynthese aus Gallium und HCl und anschließendem Abschrecken auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff herstellen^[50]. In Toluol und Diethylether ist GaCl ausreichend thermisch beständig, so daß reproduzierbare Reaktionen möglich sind. Mit Cyclopentadienylmagnesium oder -lithium erhielten Schnöckel et al.^[51] farbloses, kristallines Cyclopentadienylgallium(**1**) **20**, das außerordentlich flüchtig ist, so daß seine Isolierung durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum nicht gelingt. Charakterisiert wurde **20** durch sein



Massenspektrum, in dem, wie bei **19**, nur das Molekülion des Monomers nachzuweisen war, sowie sein ^{71}Ga -NMR-Spektrum, das die für Ga^{I} -Verbindungen typische Verschiebung von $\delta = -714$ aufweist. Rechnungen postulieren das Vorliegen monomerer Moleküle mit η^5 -koordiniertem Cyclopentadienyl-Rest in Lösung, wohingegen sich im Festkörper – möglicherweise anders als im gelben Al_4Cp^* **9** oder roten $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**19** mit $n = 4$) – eindimensional unendliche Polymere ähnlich Cyclopentadienylindium^[52] oder -thallium^[53] bilden. Für InC_5H_5 wurde mit einer oktaedrischen Anordnung der Metallatome eine abweichende Geometrie beobachtet, wobei der sehr lange Kontaktabstand von 395 pm eine starke In-In-Wechselwirkung ausschließt^[54]. Mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten $[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5]$ erhält man Pseudodimere, deren In-In-Abstand mit 363.1 pm ebenfalls sehr lang ist^[55]. Auch beim von Roesky et al. beschriebenen Tris(trifluormethyl)phenoxyindium(**1**) wird keine Clusterstruktur beobachtet^[56].

3. Chemische Eigenschaften der Dimetall-Verbindungen

Nach der Besprechung der erfolgreichen Synthese von Verbindungen mit Al-Al-, Ga-Ga- und In-In-Bindung sollen nun Untersuchungen ihrer chemischen Eigenschaften im Vordergrund stehen. Zahlreiche Reaktionsweisen lassen sich denken: Anlagerung von Lewis-Basen an die ungesättigten, dreifach koordinierten Metallatome, weitere Reduktion unter Elektronentransfer in die unbesetzten p-Orbitale, Insertionsreaktionen sowohl in die Metall-Metall- als auch in die Metall-Kohlenstoff-Bindung, Substitutionsreaktionen und im besonderen Fall der Bis(trimethylsilyl)methyl-Verbindungen Deprotonierungsreaktionen am C-H-aciden Substituenten durch Umsetzungen mit starken Basen. Die meisten dieser Reaktionen werden im folgenden behandelt.

3.1. UV-Bestrahlung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCl}]_2\text{Al} - \text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

Wir begannen unsere Untersuchungen zur Reaktivität der Dialuminium-Verbindung **1** mit der Bestrahlung, um zu ermitteln, ob sich die Al-Al-Bindung homolytisch spalten läßt. Wir führten diese Experimente zunächst in einem ESR-Spektrometer durch, um möglicherweise intermediär auftretende paramagnetische Spezies nachzuweisen. Das Ergebnis ist anhand der ESR-Spektren in Abbildung 7 wiedergegeben^[57]: Das obere Spektrum wurde ungefähr drei Minuten

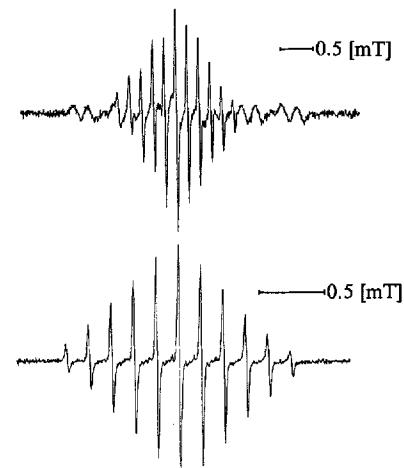
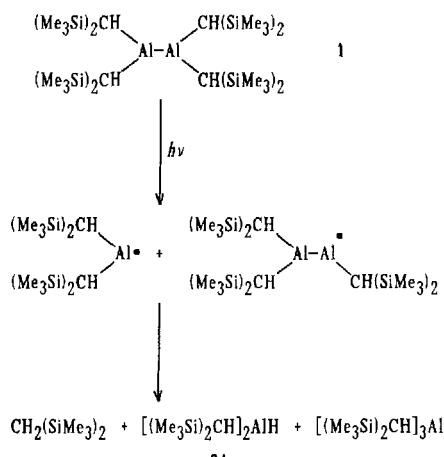


Abb. 7. Beim Bestrahlen einer Probe von **1** in *n*-Pentan mit UV-Licht erhaltene ESR-Spektren. Das obere Spektrum wurde nach drei Minuten, das untere, gespreizte nach 30 Minuten aufgenommen [57]. Sextett von Doublets: $a_{\text{Al}} = 0.612 \text{ mT}$; $a_{\text{H}} = 0.216 \text{ mT}$; Undezett: $a_{\text{Al}} = 0.172 \text{ mT}$.

nach Beginn der Bestrahlung aufgezeichnet; es zeigt die Resonanzsignale zweier Radikale, von denen sich die des einen Radikals nur wenig vom Untergrund abheben; sie ergeben ein Sextett von Doublets, dessen drei inneren Signale vom Hauptsignal verdeckt werden. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer kann dieses Sextett nicht mehr detektiert werden, und man beobachtet nur noch das zweite Signal aus elf äquidistanten Linien, das in Abbildung 7 unten in vergrößertem Maßstab zu sehen ist. Dieses Radikal ist sehr beständig und

lässt sich noch mehrere Stunden nach Beendigung der Bestrahlung nachweisen.

Offensichtlich zerfällt **1** unter UV-Bestrahlung auf zwei unterschiedlichen Wegen: 1) Die Al-Al-Bindung wird homolytisch unter Bildung zweier symmetrischer Bruchstücke, die das Sextett mit geringer Intensität hervorrufen, gespalten ($I_{\text{Al}} = 5/2$, $a_{\text{Al}} = 0.612 \text{ mT}$, Schema 6). Die weitere Aufspal-



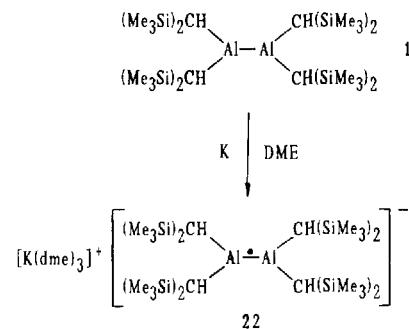
Schema 6. Zerfall von **1** beim Bestrahen mit UV-Licht. Reaktionsgleichung ist nicht stöchiometrisch.

tung zu einem Dublett lässt sich möglicherweise auf die Kopplung mit einem Wasserstoffatom zurückführen ($a_{\text{H}} = 0.216 \text{ mT}$). 2) Das intensive Signal zeigt elf Linien ($a_{\text{Al}} = 0.172 \text{ mT}$); hier koppelt das Elektron mit zwei Aluminiumkernen, d. h. die Al-Al-Bindung ist intakt geblieben. Die Bildung dieses Radikals lässt sich durch die Homolyse einer Al-C-Bindung verstehen; allerdings war das neben dem Di-aluminium-Radikal noch entstehende Bis(trimethylsilyl)methyl-Radikal ESR-spektroskopisch nicht nachzuweisen. Die hohe Stabilität des Dialuminium-Radikals ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß einer der drei verbliebenen Alkylreste die Brückenposition zwischen beiden Al-Atomen einnimmt. In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus entstehen bei der präparativen Bestrahlungsreaktion in Pentan Bis(trimethylsilyl)methan aus dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Radikal, Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium **21** mit Al-H-Bindung aus dem Monoaluminium-Radikal sowie Al[CH(SiMe₃)₂]₃^[37]. Das Folgeprodukt des Dialuminium-Radikals ließ sich bisher nicht isolieren. Weitere Zersetzungreaktionen treten nicht auf, und insbesondere wird kein elementares Aluminium abgeschieden. Die bislang nur auf diesem Weg zugängliche Verbindung **21** steht bei der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol mit ihrer dimeren Form im Gleichgewicht, das sich mit zunehmender Verdünnung der Probe auf die Seite des Monomers verschiebt. Üblicherweise liegen Dialkylaluminiumhydride in Benzol als Al-H-verbrückte Trimere vor^[58].

3.2. Reaktionen von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCl}]_2\text{Al}-\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{I}]_2$ mit Alkalimetallen

Die beiden unbesetzten p-Orbitale der Al-Al-Einheit in **1** legen nahe, daß **1** zu Verbindungen mit Aluminium in der Oxidationsstufe +1 reduziert werden kann. Während man in

unpolaren Solventien mit Alkalimetallen keine Reaktion beobachtet, erhält man in DME (DME = 1,2-Dimethoxyethan) mit Kalium oder Natrium im Lauf von 16 Stunden bei Raumtemperatur tiefdunkelblaue Lösungen, aus denen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus DME/n-Pentan tiefblaue Kristalle der paramagnetischen Verbindung **22** als K- oder Na-Salz isolierbar sind. Diese Kristalle erwiesen sich als röntgenamorph, so daß die Struktur von **22** nicht durch eine Kristallstrukturbestim-



mung aufzuklären war. Das Vorliegen des Radikal-Monions **22** mit Al-Al-Bindung ergibt sich jedoch eindeutig aus der Elementaranalyse mit einem K:Al-Verhältnis von 1:2 sowie den ESR-Spektren. Diese Spektren zeigen elf äquidistante Linien (Abb. 8), die aufgrund einer ungenügenden Ausmittelung anisotroper Beiträge nach außen zunehmend breiter werden und zusätzliche Kopplungen zu ²⁹Si-Kernen erkennen lassen. Die aus den Spektren der in fester Etherma-

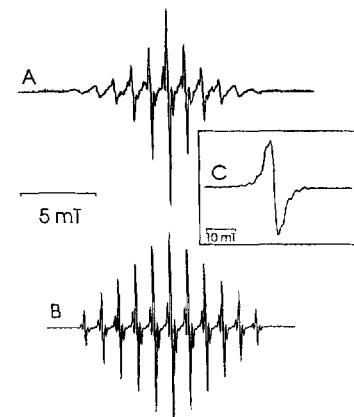
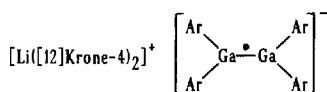


Abb. 8. A) ESR-Spektrum von $\text{Li}(\text{tmeda})_2^+ \cdot \mathbf{22}$ bei 295 K in Diethylether mit starker anisotroper Linienverbreiterung. B) Computersimulation mit $a^{27}\text{Al} = 1.11 \text{ mT}$ (2 Al-Atome), $a^{29}\text{Si} = 0.435 \text{ mT}$ (8 Si-Atome). C) ESR-Spektrum bei 110 K in glasartig erstarrtem Diethylether [59].

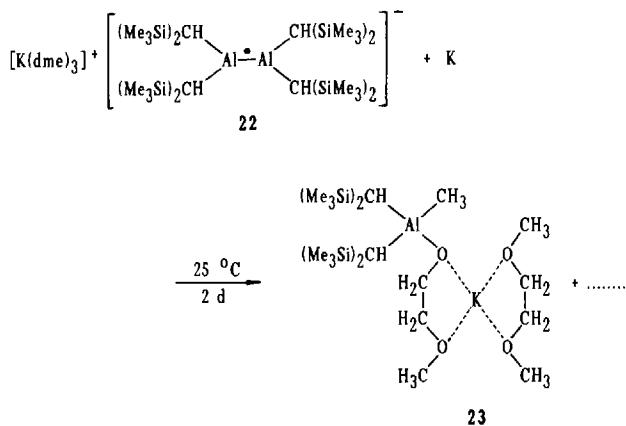
trix immobilisierten Radikale ermittelten anisotropen Komponenten der Hyperfeinaufspaltung, die Nähe des g-Werts ($g = 2.0025$) zu dem des freien Elektrons sowie die kleine isotrope Hyperfeinaufspaltung $a^{27}\text{Al} = 1.17 \text{ mT}$ bestätigen das Vorliegen eines Radikals mit Al-Al- π -Bindung^[59]. Pörschke et al. erhielten auf ähnlichem Weg aus **1** ein entsprechendes Radikal-Anion mit $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+$ als Gegenion, dessen Struktur sich bestimmen ließ^[60]. Die Verkürzung des Al-Al-Abstands um 13 pm im Vergleich zum Edukt **1** sowie die ideal planare Anordnung der zentralen C_2AlAlC_2 -Einheit belegen ebenfalls das Vorliegen einer π -Bindung in **22**.

Ähnliche Verbindungen kennt man von Bor^[61] und inzwischen aus der Arbeitsgruppe von Power auch von Gallium (Schema 7)^[39].



Schema 7. Ar = 2,4,6-C₆H₂iPr₃.

Während die durch Umkristallisieren gereinigten Salze von **22** selbst in Lösung bei Raumtemperatur und Tageslicht über Wochen haltbar sind, zersetzen sie sich beim Versuch, durch Behandeln mit einem Überschuss an Kalium in DME ein zweites Elektron zu übertragen. Wie die NMR-Spektren zeigen, bilden sich dabei drei neue Verbindungen, die sich aber selbst nach der Zugabe von Kronenether nicht durch Umkristallisieren oder durch Destillieren voneinander trennen lassen. Aufgrund des charakteristischen NMR-Spektrums gelang es, die Struktur eines der Produkte (**23**) zu ermitteln und durch gezielte Synthese und Kristallstrukturbestimmung zu verifizieren; die entsprechende Lithiumverbindung entsteht als einziges Produkt bei der Umsetzung eines Überschusses an Lithium mit **1** in DME^[62].



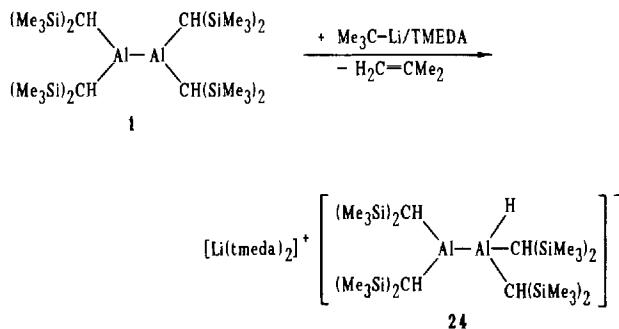
Für die Bildung von **23** aus **1** schlagen wir den folgenden Weg vor: Zunächst wird die Aluminiumverbindung **1** unter Übertragung nur eines Elektrons und Erzeugung des mit Kalium oder Natrium isolierbaren Radikal-Anions **22** reduziert. Der angestrebte zweite Reduktionsschritt zu einer Al¹⁺-Verbindung ergibt aber offensichtlich unter den gewählten Reaktionsbedingungen und in DME als Lösungsmittel kein stabiles Produkt, vielmehr wird das Alkoxyaluminat **23** isoliert, das sich als Produkt der Insertion eines Molekülfragments mit Al in der Oxidationsstufe +1 in eine H₃C-O-Bindung eines DME-Moleküls beschreiben lässt.

3.3. Reaktionen von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}]_2\text{Al}-\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit Alkyllithium-Verbindungen

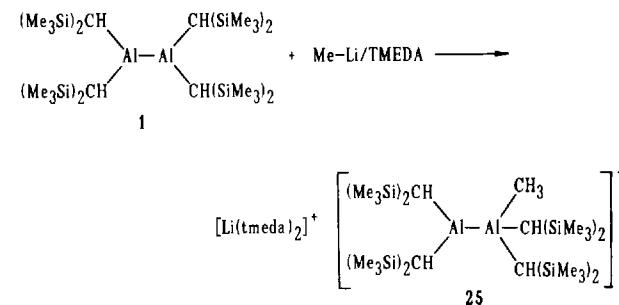
Wir untersuchten die Umsetzungen von **1** mit Alkyllithium-Verbindungen aus zwei Gründen: zum einen sollten Deprotonierungsreaktionen am C-H-aciden Substituenten möglich sein. So reagiert das bereits erwähnte, sterisch sehr

hoch abgeschirmte Al[CH(SiMe₃)₂]₂ mit *tert*-Butyllithium unter Deprotonierung einer Methylgruppe an der Peripherie des Moleküls, und das entstehende Carbanion stabilisiert sich anschließend durch eine Wechselwirkung mit dem koordinativ ungesättigten Aluminiumatom unter Bildung eines viergliedrigen Heterocyclus^[37]. Zum anderen gelingt durch Umsetzung mit Alkyllithiumverbindungen in bestimmten Fällen die Spaltung von Element-Element-Bindungen, wobei die als Synthesebausteine wertvollen Lithium-Element-Verbindungen entstehen^[63].

Mit *tert*-Butyllithium und **1** in Gegenwart des Chelatbildners TMEDA wird keine der erwarteten Reaktionen beobachtet. Statt dessen erfolgt eine β -Eliminierung aus der Lithiumverbindung, und das abgespaltene Hydrid-Ion wird an eines der Aluminiumatome der Al-Al-Bindung gebunden (**24**), die in dieser Reaktion erhalten bleibt. Die Länge der Metall-Metall-Bindung in **24** (266.7(3) pm) bleibt im Vergleich zum Eddukt **1** im Rahmen der Standardabweichungen unverändert^[64]. Bemerkenswerterweise verbrückt das Hydrid-Ion nicht die beiden koordinativ ungesättigten Metallatome, wodurch in **24** in unmittelbarer Nachbarschaft ein gesättigtes, vierfach koordiniertes neben einem ungesättigten, dreifach koordinierten Al-Atom vorliegt.



Ein ähnliches Addukt **25** mit einer an ein Aluminiumatom gebundenen Methylgruppe entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Methylolithium^[64]. Hier beobachtet man eine signifikante Verlängerung der Al-Al-Bindung um 9 pm auf 275.2(3) pm, woraus die leichte Zersetzung von **25** in Lösung unter Metallabscheidung resultiert. Die Anlagerung des Nucleophils in eine terminale Position überrascht zunächst, da in den dimeren Verbindungen $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-H})_2\text{AlMe}_2$ (Gasphase)^[65] und $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ ^[66] entsprechende Brückenliganden auftreten, die den formalen Elektronenmangel an beiden Metallatomen ausgleichen. Mit einem Al-Al-Abstand von 262 bzw. 261 pm weichen die Strukturparameter der zentralen Moleküleinheit dieser Dimere nicht wesentlich von den in **24** und **25** beobachteten ab. Offen-



sichtlich ist die Lewis-Acidität von zweiwertigen Aluminiumatomen auch durch die Hyperkonjugation, die sich an den dreifach koordinierten Metallzentren anhand der in Abbildung 9 gezeigten Molekülkonformation und den UV/VIS-spektroskopischen Befunden, ähnlich wie in 1, nachweisen läßt, soweit erniedrigt, daß die Bildung einer Zweizentren-Bindung zum neu eintretenden Substituenten günstiger ist als die Besetzung einer Brückenposition mit dem Verlust der hyperkonjugativen Wechselwirkung zu beiden Metallatomen.

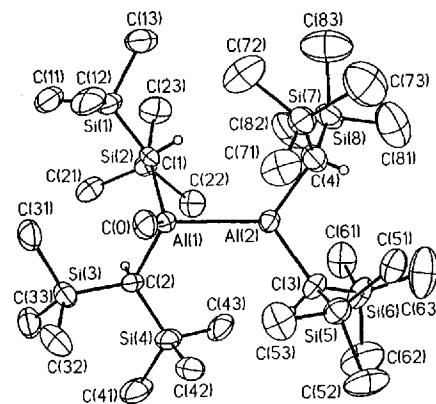
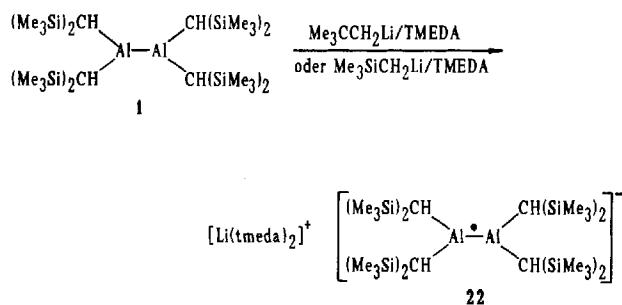


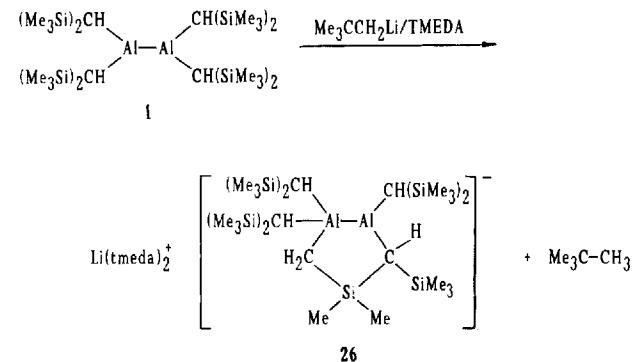
Abb. 9. Anionenteilstruktur im Methyldialuminat 25 (Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome von Methylgruppen nicht, die übrigen Wasserstoffatome mit willkürlichen Radius eingezeichnet [64].

Um die Adduktbildung zu vermeiden, setzten wir sterisch anspruchsvolleres Trimethylsilylmethyl- und Neopentylolithium, die keiner β -Eliminierung unterliegen, mit 1 um und erhielten einen völlig anderen Reaktionsverlauf. Wir beobachten einen Elektronentransfer von den Li-Verbindungen auf 1 unter Bildung des Radikal-Anions 22, das (mit andrem Gegenion) in Form dunkelblauer Kristalle ausfällt^[59]. g -Wert und Kopplungskonstanten des ESR-Spektrums entsprechen den für $K(dme)_3^+ \cdot 22$ beobachteten Parametern.

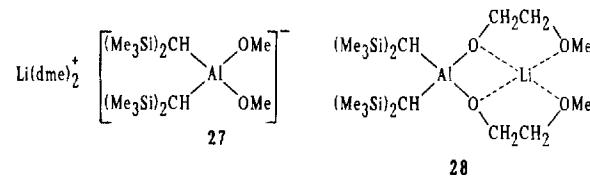


Bei sorgfältiger Beobachtung fällt auf, daß der dunkelblaue Niederschlag aus der Reaktion von Neopentylolithium mit 1 geringe Mengen eines gelben Produkts enthält, das sich mit unpolaren Solventien extrahieren läßt. Aus diesem Extrakt lassen sich Kristalle von vermutlich zwei Verbindungen erhalten, von denen jedoch erst eine vollständig zu charakterisieren war. Wie die Kristallstrukturbestimmung ergibt, tritt als eine Nebenreaktion die ursprünglich beabsichtigte Deprotonierung von 1 ein. Die Abgabe des Protons erfolgt aus einer Methylgruppe eines SiMe_3 -Rests, und das sich bildende Carbanion stabilisiert sich durch die Wechselwirkung

mit einem der koordinativ ungesättigten Aluminiumatome, wobei sich der fünfgliedrige $\text{Al}_2\text{C}_2\text{Si}$ -Heterocyclus 26 bildet. Die Al-Al-Bindung ist im Vergleich zum Edukt nur wenig verkürzt (264.1(2) pm)^[67].

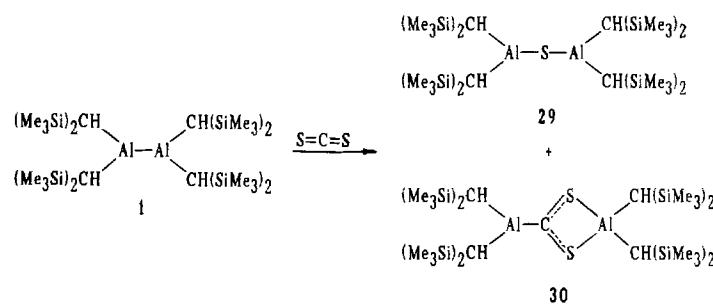


Die Umsetzung von 1 mit Lithiumalkoholaten verläuft bei weitem nicht so übersichtlich wie die mit Alkylolithiumverbindungen. Man beobachtet immer die Spaltung der Al-Al-Bindung unter Bildung der Alkoxyaluminate 27 und 28 neben meist nicht trennbaren Produktgemischen^[67].



3.4. Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}]_2\text{Al}-\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit Schwefelkohlenstoff

Erste Versuche zur Insertion von kleinen Molekülen in Verbindung 1 führten wir mit Schwefelkohlenstoff durch. Bemerkenswerterweise tritt unabhängig vom Lösungsmittel und von der Reaktionszeit keine Reaktion ein, wenn man stöchiometrische Mengen beider Verbindungen einsetzt. Umsetzung wird erst dann beobachtet, wenn 1 direkt in einem großen Überschuß an CS_2 gelöst wird, doch selbst dann dauert es 24 Stunden, bis kein Edukt 1 mehr nachweisbar ist. Die zwei Verbindungen 29 und 30 werden dabei gebildet, die durch mehrfaches Umkristallisieren voneinander zu trennen sind^[68]. Im farblosen Hauptprodukt 29 ist ein Schwefelatom in die Al-Al-Bindung eingeschoben. Es resultiert ein Molekül mit einem kurzen Al-S-Abstand und einem mit 117° sehr

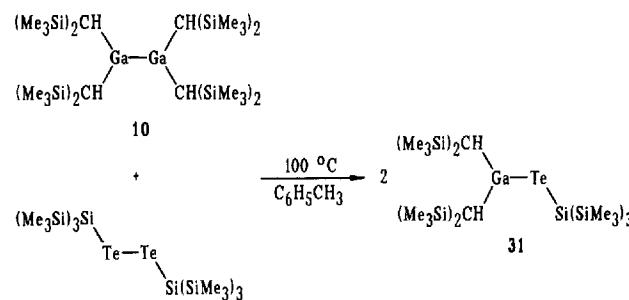


stark aufgeweiteten Al-S-Al-Winkel. Aus den spektroskopischen und kristallstrukturanalytischen Daten lässt sich aber keine zusätzliche Wechselwirkung zwischen einem freien Elektronenpaar am Schwefelatom und dem leeren p-Orbital an den Aluminiumatomen ableiten. Der große Winkel kann auf eine sterische Abstoßung der voluminösen Substituenten oder auf eine elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden positivierten Al-Atomen zurückgeführt werden. Aus den gleichen Gründen beobachten wir eine entsprechende Winkelauflaufweitung für eine Verbindung, in der die Schwefelbrücke durch eine CH_2 -Gruppe ersetzt ist^[69].

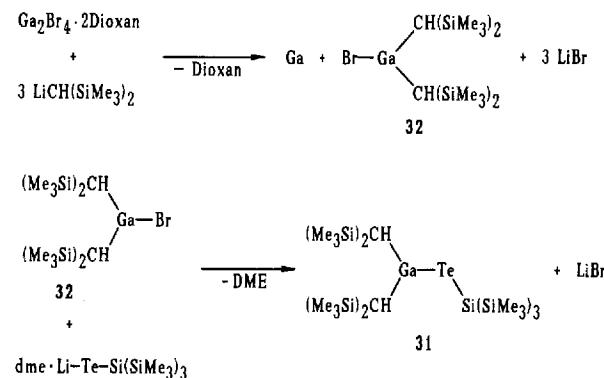
Im zweiten, in 15% Ausbeute isolierten Produkt **30** wurde ein CS_2 -Molekül in die Al-Al-Bindung eingeschoben, das mit dem C-Atom an eines der Al-Atome bindet und mit den beiden S-Atomen das zweite Al-Atom chelatartig einschließt. Im Festkörper liegen, wie in Edukt **1**, die vier α -C-Atome der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen mit den beiden Al-Atomen in einer Ebene, und das CS_2 -Fragment steht dazu nahezu senkrecht. Verbindung **30** lässt sich mit Dithiocarbamaten vergleichen, in denen das dreifach koordinierte Al-Atom gegen ein N-Atom ausgetauscht ist. Während man in solchen Verbindungen eine starke Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem delokalisierten π -System der CS_2 -Einheit beobachtet, ist in **30** aufgrund der beschriebenen Molekülkonformation und eines sehr langen Al-C-Abstands von 205 pm ein inverser Elektronentransfer auf das Metallatom sicher auszuschließen. Auch hier liegt in den beiden Molekühlhälften eine unterschiedliche Anordnung der Substituenten vor; während am vierfach koordinierten Aluminiumatom die beiden Substituenten annähernd senkrecht aufeinander stehen, sind sie am koordinativ ungesättigten Aluminiumatom parallel angeordnet. Dadurch liegen die α -C-H-Bindungen am dreifach koordinierten Al-Atom mit beiden Metallatomen in einer Ebene, und alle C-Si-Bindungen zu den beiden Methinkohlenstoffatomen weisen, wie bereits mehrfach beschrieben, eine für den Elektronentransfer in das unbesetzte p-Orbital am Aluminiumatom günstige Position auf.

3.5. Ein monomeres Galliumtellurid

Die Chemie der tetrasubstituierten Digallium- und Diindium-Verbindungen ist bisher nur wenig untersucht; in Abschnitt 3.2. wurde die Bildung eines Radikalanions einer Tetraaryldigallium-Verbindung beschrieben^[39]. Eine bemerkenswerte Reaktion der Verbindung **10** gelingt mit dem sterisch ebenfalls sehr hoch abgeschirmten Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ditellan. In Toluol bei 100 °C erhält man nach vier Tagen vollständige Metathese unter Bildung des Galliumtellurids **31**, das sowohl in Lösung als auch im Festkörper monomer vorliegt^[70].



Die Synthese von **31** gelingt auch durch Umsetzung des entsprechenden Lithiumtellurids mit Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]galliumbromid **32**, das nur durch Disproportionierung bei der Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$ mit drei Äquivalenten der Alkylolithium-Verbindung zugänglich ist^[70].



31 ist das einzige bisher beschriebene monomere elementorganische Galliumtellurid, das eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften aufweist. Das Molekülgerüst aus den Atomen Ga, Te, Si1, Si2, C1 und C2 (Abb. 10) ist planar; es liegt auf einer kristallographischen Spiegelebene. Der Ga-Te-Ab-

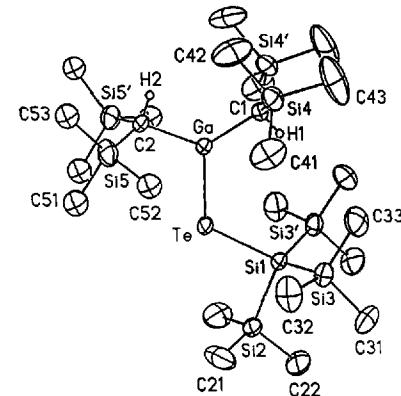


Abb. 10. Molekülstruktur von Galliumtellurid **31** (Ellipsoide mit 40 % Wahrscheinlichkeit). Lediglich die Wasserstoffatome der beiden CH-Gruppen wurden mit willkürlichen Radius eingezeichnet; sie verdeutlichen die Stellung der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppen [70].

stand ist gegenüber dem Mittelwert der Ga-Te-Abstände in anorganischen Verbindungen und dem aus den Kovalenzradien berechneten Wert von 262 pm auf 253.5(1) pm deutlich verkürzt. In den temperaturabhängig aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren beobachtet man eine ungewöhnliche chemische Verschiebung für die zentralen Methinprotonen, und man erhält außerdem Hinweise auf eine gehinderte Rotation um die Ga-Te-Bindung mit einer geschätzten Rotationsbarriere von 50 kJ mol^{-1} . Die beschriebenen Beobachtungen finden möglicherweise ihre Erklärung in einer zusätzlichen π -Wechselwirkung zwischen einem freien Elektronenpaar am Telluratom und dem leeren Orbital am Galliumatom.

4. Ausblick

Mit den beschriebenen Synthesen und den ersten Untersuchungen zur Reaktivität von tetrasubstituierten Dimetall-Verbindungen der schwereren Elemente der dritten Hauptgruppe (Al, Ga und In) wurde der Weg für ein reizvolles und interessantes neues Arbeitsgebiet der elementorganischen Chemie geöffnet, das inzwischen zahlreiche Arbeitsgruppen angelockt hat. Das präparative Potential dieser Verbindungsklasse ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft, und insbesondere die reduzierenden Eigenschaften der Metall-Metall-Bindungen bieten ein bisher kaum bearbeitetes Betätigungsfeld. Daneben steht die Anlagerung einer zweiten Lewis-Base, die zu Verbindungen analog den Disilanen führen würde, oder der Ligandenaustausch unter Erhalt der Element-Element-Bindung sowie die Einführung von Heteroatomsubstituenten mit koordinierenden Sauerstoff- oder Stickstoffatomen an den Metallatomen im Vordergrund von laufenden Untersuchungen.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. G. Becker und Herrn Prof. Dr. W. Kaim (Universität Stuttgart) sowie Herrn Prof. Dr. W. Hiller (Technische Universität München) für die großzügige Bereitschaft zur Kooperation.

Eingegangen am 10. April 1993 [A 921]

- [1] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 509; R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242; R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *ibid.* **1960**, *82*, 6245; H. Nöth, H. Pommerning, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482.
- [2] A. G. Massey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 1.
- [3] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerning, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 56; H. Nöth, H. Pommerning, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3044.
- [4] K. Schlüter, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 57.
- [5] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383.
- [6] W. Höhne, G. Gerlach, W. Weppner, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1986**, *61*, 171.
- [7] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *563*, 27; R. E. Marsch, G. Meyer, *ibid.* **1990**, *582*, 128.
- [8] K. Schubert, E. Dörre, E. Günzel, *Naturwissenschaften* **1954**, *41*, 448; W. J. Duffin, J. H. C. Hogg, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 566.
- [9] J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 1590.
- [10] A. Kuhn, R. Chevalier, A. Rimsky, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2841; F. Jellinek, H. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **1961**, *16*, 713; A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 983; W. Frank, W. Höhne, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1; W. Höhne, A. Simon, *ibid.* **1986**, *41*, 1391; G. Gerlach, W. Höhne, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7; J. Weis, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1341; G. Wagner, R. Hoppe, *J. Less Common Met.* **1986**, *116*, 129; H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3428; J. H. C. Hogg, W. J. Duffin, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 111; J. H. C. Hogg, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 1630; A. Likforman, D. Carre, J. Etienne, B. Bachet, *ibid.* **1975**, *31*, 1252; T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 113; H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 16.
- [11] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557.
- [12] S. Paashaus, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 667; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 752.
- [13] J. C. Beamish, A. Boardman, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1991**, *10*, 95; R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 250; *ibid.* **1982**, *38*, 86; M. Khan, C. Oldham, M. J. Taylor, D. G. Tuck, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 469; J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220; H. J. Cumming, D. Hall, C. E. Wright, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 107; K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843; C. A. Evans, K. H. Tan, S. P. Tapper, M. J. Taylor, *ibid.* **1973**, 988.
- [14] M. A. Khan, C. Peppe, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 601; I. Sinclair, I. J. Worrall, *ibid.* **1982**, *60*, 695; M. J. Taylor, D. G. Tuck, L. Victorianno, *ibid.* **1982**, *60*, 690.
- [15] D. G. Tuck in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 684.
- [16] A. J. Carty, M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. Singh, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3637.
- [17] K. Lammertsma, O. F. Güner, R. M. Drewes, A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 313; Al_2H_2 : Z. Palagyi, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1936.
- [18] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [19] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [20] H. Bock, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4429; *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9.
- [21] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1349.
- [22] A. V. Grosse, J. M. Matwy, *J. Org. Chem.* **1940**, *5*, 106; in Gegenwart von Pyridin entstehen Radikal-Anionen: R. Köster, G. Benedikt, H. W. Schröter, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 514; H. Lehmkuhl, G. Fuchs, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2511.
- [23] E. P. Schram, N. Sudha, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 213.
- [24] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; theoretische Untersuchungen am Al_4 -Cluster: U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *ibid.* **1992**, *104*, 327 bzw. *1992*, *31*, 353.
- [25] W. Uhl, J. Wagner, unveröffentlicht.
- [26] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 949.
- [27] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 694.
- [28] Einige weitere, fragwürdige Beispiele für Verbindungen mit Al-Al-Bindung, die sehr mangelhaft charakterisiert sind, finden sich in den folgenden Publikationen: E. P. Schram, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1291; E. P. Schram, R. E. Hall, J. D. Glore, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6643; siehe dazu: H. Nöth, *Prog. Boron Chem.* **1970**, *3*, 211; V. V. Gavrilenko, L. A. Chekulaeva, L. I. Zakharkin, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 481; *J. Gen. Chem. USSR* **1983**, *53*, 423; siehe dazu: E. P. Schram, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 117.
- [29] L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1962**, *32*, 689; *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, *32*, 688; F. Hein, E. Petzchner, K. Wagler, F. A. Segitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *141*, 161; G. Tatzel, H. Schrem, J. Weidlein, *Spectrochim. Acta Part A* **1978**, *34*, 549.
- [30] W. Uhl, J. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 151.
- [31] R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299.
- [32] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [33] J. Morris, D. Gysling, D. Reed, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 51; R. L. Middaugh, F. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4147; R. J. Wiersema, R. L. Middaugh, *ibid.* **1967**, *89*, 5078; A. P. Schmitt, R. L. Middaugh, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 163; R. J. Wiersema, R. L. Middaugh, *ibid.* **1969**, *8*, 2074.
- [34] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [35] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [36] J. C. Beamish, A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1985**, *4*, 983; C. A. Evans, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1201; siehe auch [13].
- [37] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *579*, 75.
- [38] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139.
- [39] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhland-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717.
- [40] M. Veith, F. Goffing, S. Becker, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 105; M. Veith, J. Pöhlmann, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 505.
- [41] T. A. Annan, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1807; T. A. Annan, R. K. Chadha, P. Doan, D. H. McConville, B. R. McCarvey, A. Ozarowski, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3936.
- [42] R. D. Schlüter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070.
- [43] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924.
- [44] W. Uhl, K.-W. Klinkhammer, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 279.
- [45] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirchner, M. Schmidt, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 235.
- [46] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6848.
- [47] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 324.
- [48] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [49] W. Uhl, M. Layh, U. Schütz, unveröffentlicht.
- [50] M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35.
- [51] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362.
- [52] O. T. Beachley, Jr., J. C. Pazik, T. E. Glassman, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, R. Blom, *Organometallics* **1988**, *7*, 1051; O. T. Beachley, Jr., J. F. F.

- Lees, T. E. Glassman, M. R. Churchill, L. A. Buttrey, *ibid.* **1990**, *9*, 2488; O. T. Beachley, Jr., J. F. Lees, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 165.
- [53] E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature* **1963**, *199*, 1087; H. Schumann, H. Kucht, A. Dietrich, L. Esser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1811; S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, C1.
- [54] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666.
- [55] H. Schumann, C. Janiak, F. Görslitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 243.
- [56] M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1383.
- [57] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, V. Kasack, unveröffentlicht.
- [58] J. J. Eisch in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 583.
- [59] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9.
- [60] C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 388.
- [61] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870; *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C21.
- [62] W. Uhl, A. Vester, D. Fenske, G. Baum, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [63] E. Fluck, R. Riedel, H. D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 85; G. Fritz, K. Stoll, *ibid.* **1986**, *539*, 65; G. Fritz, T. Vaahs, J. Härer, *ibid.* **1987**, *552*, 11; K. Issleib, F. Krech, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 283; W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063; G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29; G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1; H. Gilman, J. M. Holmes, C. L. Smith, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 848.
- [64] W. Uhl, A. Vester, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 941.
- [65] A. Almnenning, G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2315.
- [66] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121; J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 911.
- [67] W. Uhl, U. Schütz, A. Vester, unveröffentlicht.
- [68] W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 9.
- [69] M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277.
- [70] W. Uhl, M. Layh, G. Becker, K. W. Klinkhammer, T. Hildenbrand, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1547.