

2: Über einem Zeitraum von 7.5 h wurde eine Lösung von 290 mg **1** (0.23 mmol) in 60 mL Acetonitril, das 4.1 g Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz enthielt, bei +590 mV (vs. SCE) elektrolysiert. Die Elektrolyse wurde an einer Platinnetzelektrode mit Hilfe eines PAR-Model-273A-Potentiostats/Galvanostats durchgeführt, der durch das PAR-Model-270-Research-Electrochemistry-Programm gesteuert wurde. Nach Durchfluß von 96.6% der theoretisch erwarteten Strommenge wurde die resultierende schwachgelbe Lösung, die schon teilweise ausgefallenes Produkt enthielt, bei ~30 °C 12 h aufbewahrt. Der Feststoff wurde dann durch Filtration isoliert und mit reichlich Ethanol und Ether gewaschen. Durch Diffusion von Ether in eine Acetonitrillösung der Verbindung wurden schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung [Fe(L-N₄H₂)₂](ClO₄)₂ · MeCN erhalten. Da das im Kristallgitter eingebaute Acetonitrilmolekül sehr leicht flüchtig ist, wurde der Feststoff 1 d lang unter Vakuum aufbewahrt, wodurch 137 mg des analysesreinen Produkts erhalten wurde (71 % Ausbeute). Elementaranalyse von C₂₈H₃₂Cl₂FeN₈O₁₂: ber. C 40.29, H 3.86, N 13.42; gef. C 40.07, H 3.87, N 13.24. Magnetisches Moment $\mu = 5.54 \mu_B$.

Warnung: Perchlorsalze sind potentiell explosiv und sollten mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden [15]. Da der Feststoff schon beim Zerreiben explodiert, sollten solche Tätigkeiten, falls sie absolut notwendig sind, stets nur mit kleinen Mengen der Verbindung ausgeführt werden.

Eingegangen am 10. Juli 1995 [Z 8183]

Stichworte: Eisenverbindungen · Koordination · Makrocyclen · Mößbauer-Spektroskopie

- [1] a) P. N. Hawker, M. V. Twigg in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, 1987, Kap. 44.1; b) S. M. Nelson, *ibid.* Kap. 44.2; c) S. J. Lippard, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 114.
- [2] napy = 1,8-Naphthyridin; a) P. Singh, A. Clearfield, I. Bernal, *J. Coord. Chem.* **1971**, 1, 29; b) A. Clearfield, P. Singh, I. Bernal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 389.
- [3] O₄·{12}ane = 1,4,7,10-Tetraoxacyclodecan; K. Meier, G. Rihs, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 858.
- [4] M. Di Vaira, F. Mani, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Dalton* **1992**, 1127.
- [5] T. J. King, N. Logan, A. Morris, S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 554.
- [6] a) H.-J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 531; b) W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2671; c) W. O. Koch, H.-J. Krüger, unveröffentlicht.
- [7] Unter diesen Maßbedingungen hat das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar ein Halbstufenpotential bei +390 mV gegenüber der gesättigten Kalomelektrode (SCE). ΔE_p = Differenz der Spitzennpotentiale, i_{pa} = anodischer Spitzstrom, i_{pc} = kathodischer Spitzstrom, v = Vorschubgeschwindigkeit.
- [8] Kristallographische Daten und Strukturanalyse von **1**: Kristallgröße 0.3 × 0.5 × 0.8 mm, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 22.856(4)$, $b = 15.015(4)$, $c = 21.469(5)$ Å, $\beta = 115.76(3)$ °, $V = 6635.6(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.25$ g cm⁻³; $\theta_{max} = 102.02$ °, $\lambda = 1.54178$ Å, ω -2θ-Scan, Temperatur 153 K, 7426 gesammelte Reflexe; 3564 unabhängige Reflexe (3428 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$), $\mu(\text{Cu}_K) = 22.31$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; graphitmonochromatisierte Cu_{Kα}-Strahlung; Strukturlösung und -verfeinerung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Methode der Kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf F^2 (SHELXL-93); 427 Parameter; anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, isotrope Verfeinerung der berechneten Wasserstoffatome; $R = 0.0372$ ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); $R_w = 0.0876$, größter positiver und größter negativer Differenzpeak = 0.225 bzw. -0.479 e Å⁻³. Kristallographische Daten und Strukturanalyse von **2** · MeCN: Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.3 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 11.833(4)$, $b = 17.110(5)$, $c = 17.924(8)$ Å, $\beta = 91.17(3)$ °, $V = 3628.2(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.603$ g cm⁻³; $\theta_{max} = 50.1$ °, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -2θ-Scan, Temperatur 153 K, 8019 gesammelte Reflexe; 6426 unabhängige Reflexe (4512 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$), $\mu(\text{Mo}_K) = 7.12$ cm⁻¹, Hilger & Watts-Diffraktometer; graphitmonochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung; Strukturlösung und -verfeinerung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Methode der Kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf F^2 (SHELXL-93); 529 Parameter; anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, isotrope Verfeinerung der berechneten Wasserstoffatome; $R = 0.0422$ ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); $R_w = 0.0837$, größter positiver und größter negativer Differenzpeak = 0.352 bzw. -0.381 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-404023 (**1**) und CSD-404024 (**2** · MeCN) angefordert werden.
- [9] a) E. König, G. Ritter, E. Lindner, I. P. Lorenz, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 13, 70; b) E. Dittmar, C. J. Alexander, M. L. Good, *J. Coord. Chem.* **1972**, 2, 69; c) E. Zimmermann, H. Spiering, G. Ritter, *Chem. Phys.* **1974**, 4, 133.
- [10] a) M. Grodzicki, *J. Phys.* **1980**, B13, 2683; b) M. Grodzicki, Theorie und Anwendungen der Self-Consistent-Charge-Xα-Methode, Habilitationsschrift, Hamburg, 1985; c) R. Blás, J. Guillén, E. L. Bominaar, M. Grodzicki, V. R. Marathe, A. X. Trautwein, *J. Phys.* **1987**, B20, 5627.

[11] Die genauen Besetzungszahlen der MO-Rechnungen sind $d_{x^2}^{4.99}d_{z^2}^{0.97}d_{x^2-y^2}^{0.11}d_{xy}^{0.15}d_{xz}^{0.14}d_{yz}^{0.15}$. Das d_{z²}-Orbital hat für beide Spinrichtungen fast ausschließlich nicht-bindenden Charakter, während die Besetzungszahlen der anderen vier „Spin-down“ Fe(3d)-Orbitale kovalente Bindungsanteile von den Fe-N-Bindungen aufweisen, was sich in einer Reduzierung des elektrischen Feldgradienten, der allein vom d_{z²}-Orbital herrührt, ausdrückt. Diese Resultate unterstreichen, daß das Kation in **1** nicht mit dem [Fe(napy)₃]⁺-Ion verglichen werden kann, für das eine positive Quadrupolaufspaltung gefunden wird und bei dem das d_{xy}-Orbital doppelt besetzt ist [9 c]. Ausführlichere MO-Rechnungen zur Begründung der Unterschiede in der Elektronenstruktur beider Komplexe mit einem achtfach koordinierten Eisen(ii)-Ion werden zur Zeit durchgeführt.

[12] E. L. Bominaar, X.-Q. Ding, A. Gismelseed, E. Bill, H. Winkler, A. X. Trautwein, H. Nasri, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1845.

[13] Wegen einer im Zwischenbereich liegenden Elektronenrelaxation bestehen die Mößbauer-Spektren von **2** im gesamten Temperaturbereich zwischen 4.2 und 300 K nur aus breiten, unaufgelösten Absorptionsbanden. Ziele augenblicklicher Untersuchungen sind Mößbauer-Messungen unter Anwendung eines starken Magnetfeldes und Analyse der Spektren hinsichtlich der Spineigenschaften.

[14] R. L. Bodner, D. G. Hendricker, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 33.

[15] a) W. C. Wolsey, *J. Chem. Educ.* **1973**, 50, A335; b) K. N. Raymond, *Chem. Eng. News* **1983**, 61 (49), 4.

Hydroxy-Heterodimetallkomplexe: [Re₃(CO)₉(μ₂-OH)₃(μ₃-OH)]⁻ als dreizähniger Ligand **

Wolfgang A. Herrmann*, André Egli, Eberhard Herdtweck, Roger Alberto und Franz Baumgärtner

Hydroxy- und Alkoxykomplexe der Übergangsmetalle haben kürzlich erneutes Interesse hinsichtlich ihrer Anwendungen sowohl in der Katalyse als auch – als Vorläufer von Metalloxiden – in den Materialwissenschaften erweckt^[1–3]. Hydroxyliganden überbrücken häufig zwei oder drei Metallatome, wodurch Oligomere entstehen^[4]. Ein bemerkenswertes Beispiel ist der Rhodiumcluster **1** mit cubanartiger Struktur, der sich durch Photo-[Re₄(CO)₁₂(μ₃-OH)₄] **1**

lyse aus dem Carbonylrhenium-Komplex [Re₂(CO)₁₀] in Wasser bildet^[5]. Von Verbindungen dieser Art sind wegen ihrer geschlossenen Struktur kaum Folgereaktionen bekannt. Wenn es jedoch möglich wäre, ein Re(CO)₃-Komplexfragment aus einer Ecke von **1** zu entfernen, sollte der daraus entstehende neue anionische Re₃-Cluster eine Vielfalt von Koordinationsmöglichkeiten eröffnen, vorausgesetzt, daß a) dieser redoxstabil ist und b) Metall-Ionen der richtigen Größe als Reaktionspartner eingesetzt werden. Die Tetraethylammoniumsalze von **2** und **3** sind leicht aus [N(C₂H₅)₄]₂[ReBr₃(CO)₃] zugänglich^[6]. Beide

[Re₃(CO)₉(μ₂-OH)₃(μ₃-OH)]⁻ **2**

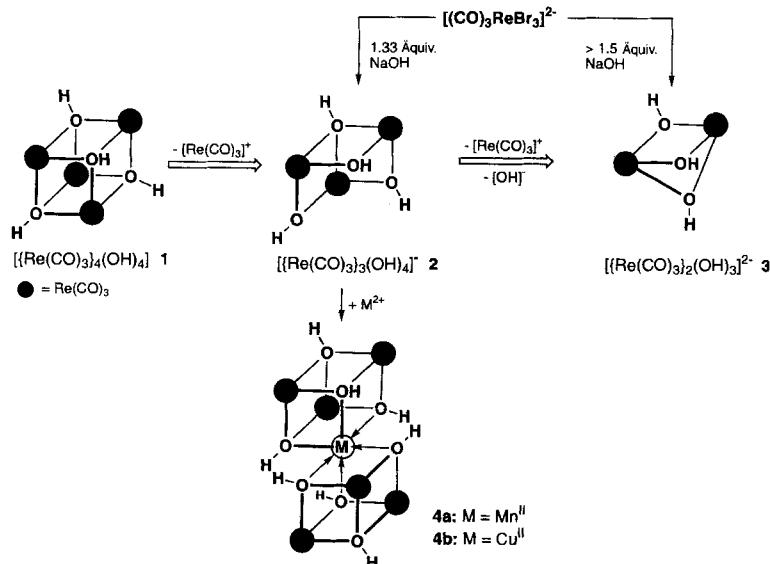
[Re₂(CO)₆(μ₂-OH)₃]⁻ **3**

Hydroxyrhenate wurden aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur isoliert, nachdem einfach jeweils 1.33 bzw. >1.5 Äquivalente Alkalimetallhydroxid hinzugefügt worden waren (Schema 1). Während im zweikernigen Komplex **3** dreifach hydroxy-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. A. Egli, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. +89/32 09-34 73

Dr. R. Alberto
Laboratorium für Radiopharmazie des Paul-Scherrer-Instituts, Villigen
Prof. Dr. F. Baumgärtner
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung durch ein Forschungsstipendium für A. E. gefördert.



Schema 1.

verbrückte $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Einheiten vorliegen, hat der dreikernige Komplex **2** eine unvollständige Cubanstruktur, bei der eine $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Ecke fehlt. Das vollständige Cuban **1** bildet sich auf diese Weise nicht in alkalischen wäßrigen Lösungen.

Das Hydroxymetallat **2** wirkt gegenüber vielen Metallen als neuartiger Tripodligand. So bilden zweiwertiges Mangan und Kupfer in nahezu quantitativen Ausbeuten die elektroneutralen, luft- und wasserbeständigen kristallinen Heterodimetallkomplexe **4a** bzw. **4b**^[7]. Eine Einkristall-Röntgen-

$[\text{MRe}_6(\text{CO})_{18}(\mu_3\text{-OH})_8]$ **4a, b**

strukturanalyse des Re_6Mn -Komplexes **4a** ($\text{Re}^{\text{I}}/\text{Mn}^{\text{II}}$) belegt eine „Doppelcubanstruktur“, bei der die gemeinsame Ecke durch das zweiwertige Metall-Ion besetzt ist^[8]. Der gemittelte Mn-O-Abstand 2.177(7) Å ist in sehr guter Übereinstimmung mit den meisten Mn^{II} -O-Abständen und insbesondere mit dem des verwandten Homometallkomplexes $[\text{Mn}_7(\text{CO})_{18}(\mu_3\text{-OH})_8]$ (2.169(2) Å, Mittelwert)^[9]. Die Re-O-Abstände (2.157(8)–2.212(9) Å, Mittelwert 2.182(8) Å) sind geringfügig länger als die im freien Liganden **2** (2.146(6)–2.174(8) Å)^[6], aber sie sind kürzer als im homonuklearen Cuban **1** (2.207(8) Å^[10], 2.159(26)–2.224(27) Å^[11]). Das Manganzentrum in **4a** hat eine für Mangan ungewöhnliche Koordinationssphäre, die besser mit einem trigonalen Prisma als einem Oktaeder beschrieben wird (siehe Abb. 2, links).

In erster Näherung bilden die 18 peripheren CO-Liganden eine hydro-

phobe Schale um das Dicubangerüst, wie sich im Kalottenmodell zeigen lässt. Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen jedoch, die von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxyliganden einerseits und gleichzeitig auskristallisierten Wassermolekülen andererseits geprägt sind, beweisen, daß diese Schale von den Hydroxygruppen des Komplexes durchbrochen wird. So kann die verzerrte Koordinationssphäre des Manganzentrums durch diese peripheren Wechselwirkungen erklärt werden. Diejenigen Hydroxidliganden, die nicht an der Koordination des Manganzentrums beteiligt sind, werden nicht von Wasser, sondern von Ethermolekülen gebunden, die präparativ bedingt sind^[7]. Alle Effekte zusammen bewirken eine Schichtanordnung aus parallel angeordneten H_2O -verknüpften Dicuban-, „stäben“ im Kristall (Abb. 1, links). Der Raum zwischen den Schichten wird von den Ethylgruppen der Ethermoleküle ausgefüllt.

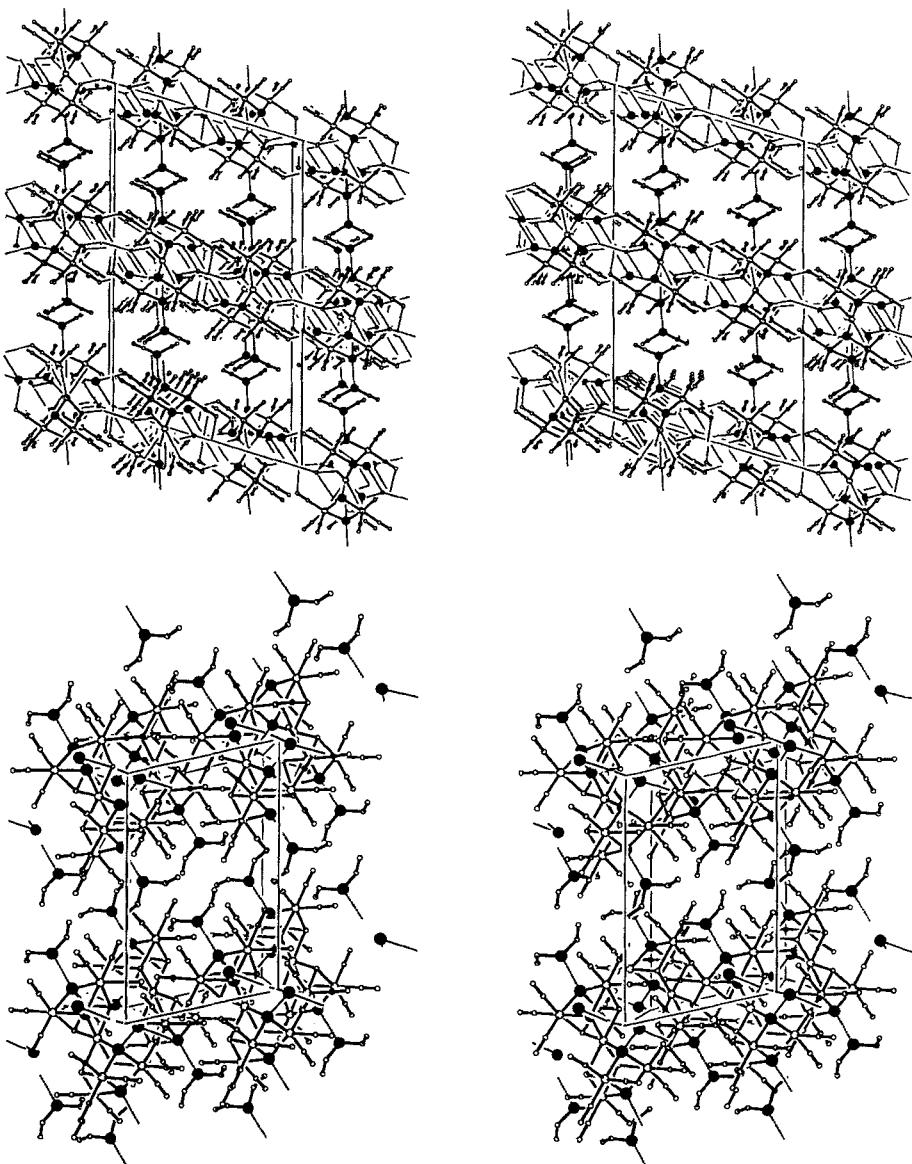


Abb. 1. PLUTON-Zeichnung der Schichtanordnung der Komplexverbindungen **4a** (links) und **4b** (rechts) im Kristall. Die Blickrichtungen weisen zwischen die Schichten. Punktierte Linien zeigen wasserstoffverbrückte O···O-Bindungen mit $2.59 \text{ \AA} < D-\text{H}\cdots\text{A} < 2.8 \text{ \AA}$ an.

Hinsichtlich der Re-O-Abstände (2.151(10)–2.225(9) Å, Mittelwert 2.187(10) Å) ähnelt der Kupfer- dem Mangankomplex. Die Cu^{II}-Koordinationssphäre ist jedoch oktaedrisch mit tetragonaler Verzerrung (Abb. 2, rechts). Die Bindungslängen unterscheiden sich um 0.44 Å und reichen von 1.992(9) bis 2.428(10) Å.

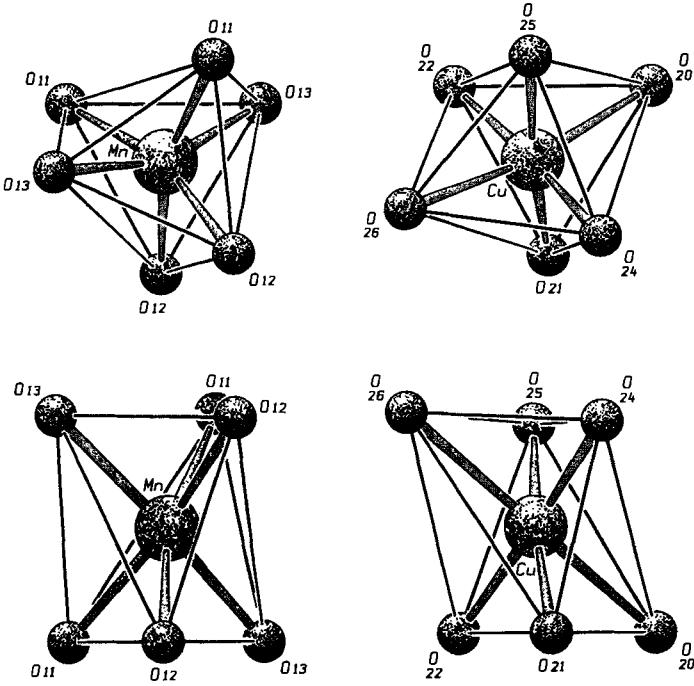


Abb. 2. Vergleich der Mn^{II}- und der Cu^{II}-Koordinationssphäre von **4a** bzw. **4b** (SCHAKAL-Zeichnung).

Genauso wie sein Mangananalogon zeigt der Kupferkomplex eine Schichtanordnung im Kristall (Abb. 1, rechts). Jedoch kristallisiert **4b** nur mit zwei Wassermolekülen pro Komplex aus (**4a**: 6 H₂O), die die μ_3 -OH-Liganden einer Flanke des Komplexes besetzen. Die μ_3 -OH-Liganden der anderen Flanke bilden sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit den μ_3 -OH-Liganden eines zweiten und dritten Komplexes. Analog zu **4a** sind die Schichten mit Diethylether-Molekülen überzogen. Verglichen mit **4a** sind die Komplexe innerhalb der Schichtebene um das Kupfer-Ion gedreht, was wahrscheinlich die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen erleichtert. Die verschiedenartigen Verknüpfungsmuster der Dicuban „stäbchen“ im Kristall könnten auf dem unterschiedlichen Koordinationsverhalten von Mangan und Kupfer beruhen.

Durch seine Eigenschaft als metallorganischer, dreizähniger Sauerstoffligand besteht eine verwandschaftliche Beziehung zwischen **2**, Silsesquioxanen^[12–15] und den Liganden des Typs [CpCo{P(O)R'R''}]₃[–]^[16, 17]. Im Gegensatz zu den π -Donor-Eigenschaften des letzteren sind **2** und Silsesquioxane reine σ -Donoren, und beide bilden Cubanstrukturen. Jedoch werden die Hydroxygruppen von **2** nicht bei der Koordination deprotoniert.

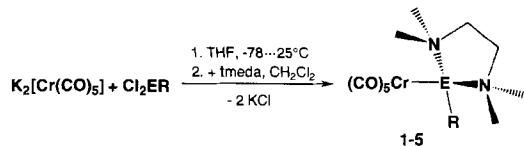
Die sehr unterschiedlichen Koordinationsgeometrien von **4a** und **4b** zeigen, daß der Ligand **2** dreizähnige Komplexierung mit einer hohen Flexibilität der Koordinationssphäre verbindet. Zusätzlich veranschaulichen die unterschiedlichen Bindungslängen und die Fähigkeit des dreizähnigen Liganden, sowohl harte als auch weiche Metallzentren zu komplexieren, das Potential der Hydroxymetallate in der Koordinationschemie.

Eingegangen am 27. Juli 1995 [Z 8265]

Stichworte: Carbonylkomplexe · Hydroxyliganden · Rheniumverbindungen · Tripodliganden

- [1] J. W. Gijje, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 895–910.
- [2] K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 969–995.
- [3] W. A. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2371–2390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2187–2206.
- [4] C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, 1976.
- [5] M. Herberhold, G. Süss, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 700.
- [6] R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2815–2820.
- [7] Da die Bildung der dreikernigen Einheit Zeit benötigt, sollte die Ligandenlösung mehrere Stunden vor der Komplexierung des jeweiligen Zentralmetalls hergestellt werden. Zu diesem Zwecke werden 133 µL einer 1 M NaOH-Lösung in 2 mL einer wäßrigen Lösung aus 77 mg [N(C₂H₅)₄]₂[ReBr₃(CO)₃] (0.1 mmol) suspendiert. Die letztere Verbindung kann entweder aus [Re₂(CO)₁₀] [6] oder Perrhenat hergestellt werden (R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, W. A. Herrmann, G. Artus, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 217–224). **4a, b** werden durch Zugabe von 0.0166 mmol löslicher Metallsalze in 0.5 mL Wasser zu der Ligandenlösung hergestellt. Die Reaktionslösung wird dann mit 5 mL Diethylether extrahiert. Nach Trennung der Phasen wird der Ether im Vakuum entfernt. IR (KBr): **4a**: ν_{CO} 2031, 1926, 1898; **4b**: ν_{CO} 2024, 1905 cm^{–1}. Ein Metallsalzüberschuß vermindert die Ausbeute der 1:2-Komplexe. Die IR-spektroskopische Untersuchung des Restes der zur Trockne eingeengten Wasserphase des Ammoniumsalzes von **4a** zeigte eine signifikante Verschiebung der CO-Streckschwingungen zu tieferen Wellenzahlen (2014 (A₁) und 1875 cm^{–1} (E)). Wegen der Stöchiometrieabhängigkeit erscheint die Bildung von 1:1-Komplexen plausibel. Die Verschiebung der Wellenzahlen könnte durch Koordination von Anionen an die Metallzentren verursacht worden sein.
- [8] Kristallographische Daten von C₁₈H₈MnO_{2a}Re₆ · 6 H₂O · 2(C₂H₅)₂O (**4a**): $M_r = 2068.7$, monoklin, C₂/c (Nr. 15), $a = 2980.1(4)$, $b = 1010.8(1)$, $c = 1781.7(2)$ pm, $\beta = 106.74(1)$ °, $V = 5139.5(11) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.674$ g cm^{–3}, $F(000) = 3772$, $\mu = 144.0$ cm^{–1}. Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073$ Å, gesammelt. Zu allgemeinen Details, die die Datenerfassung betreffen, siehe Lit. [19]. Während der Datenerfassung wurde keine Zersetzung beobachtet, eine Absorptions- [20] und eine Extinktionskorrektur wurde durchgeführt. Von 16916 gesammelten Daten wurden 1333 wegen negativer Intensitäten und 303 wegen systematischer Abwesenheit verworfen. Nach der Mittelung ($R_{\text{int.}} = 0.088$) wurden 4349 der 4350 Einzeldaten ($J > 0.0 \sigma(J)$) in der abschließenden Verfeinerung benutzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und durch Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Wasserstoffatome wurden in ihren idealen Positionen berechnet, abgesehen von den Wasserstoffatomen des Lösungsmittels Wasser und der Ethermoleküle. Die Verfeinerung wurde mit $R1 = 0.060$ und $wR2 = 0.115$ beendet; SHELXL-Gewichtungen. Die gesamte Software und die Quellen der Streufaktoren befinden sich im STRUX-V-System [18], das die Programme PLATON-92, PLUTON-92, SCHAKAL, SHELXS-86, und SHELXL-93 nutzt. Weitere Einzelheiten zu Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404020 angefordert werden. Kristallographische Daten von C₁₈H₈CuO_{2a}Re₆ · 2 H₂O · 2(C₂H₅)₂O (**4b**): $M_r = 2005.3$, triklin, P₁ (Nr. 2), $a = 922.1(1)$, $b = 1494.8(2)$, $c = 1724.9(2)$ pm, $\alpha = 89.84(1)$, $\beta = 88.91(1)$, $\gamma = 76.93(1)$ °, $V = 2315.5(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.876$ g cm^{–3}, $F(000) = 1814$, $\mu = 161.6$ cm^{–1}. Die Daten wurden auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073$ Å, gesammelt. Zu allgemeinen Details, die die Datenerfassung betreffen, siehe Lit. [19]. Während der Datenerfassung wurde keine Zersetzung beobachtet, eine Absorptions- [20] und eine Extinktionskorrektur wurde durchgeführt. Von 23199 gesammelten Daten wurden 2800 wegen negativer Intensitäten verworfen. Nach der Mittelung ($R_{\text{int.}} = 0.098$) wurden alle 7401 Einzeldaten ($J > 0.0 \sigma(J)$) in der abschließenden Verfeinerung benutzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und durch Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Wasserstoffatome wurden in ihren idealen Positionen berechnet, abgesehen von den Wasserstoffatomen des Lösungsmittels Wasser und der Ethermoleküle. Die Verfeinerung wurde mit $R1 = 0.081$ und $wR2 = 0.110$ beendet; SHELXL-Gewichtungen. Die gesamte Software und die Quellen der Streufaktoren befinden sich im STRUX-V System [18], das die Programme PLATON-92, PLUTON-92, SCHAKAL, SHELXS-86, und SHELXL-93 nutzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter den Hinterlegungsnummern CSD-404020 für **4a** und CSD-401988 für **4b** angefordert werden.
- [9] M. D. Clark, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1607–1608.

- [10] B. Nuber, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 2062–2064.
- [11] J. Breimair, C. Robl, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 395–404.
- [12] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741–1748.
- [13] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5100–5105.
- [14] F. J. Feher, K. Rahimian, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 3920–3926.
- [15] W. A. Herrmann, R. Anwander, V. Dufaud, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1338–1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1285–1286.
- [16] W. Kläui, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 661–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 627–637.
- [17] R. Colton, A. D'Agostino, J. C. Traeger, W. Kläui, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 51–57.
- [18] W. Scherer, G. Artus, E. Herdtweck, „STRUX-V“, Ein Programmsystem zur Handhabung von Röntgenstrukturdaten, Technische Universität München, **1995**.
- [19] W. Schütt, E. Herdtweck, F. Hahn, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C33–C36, zit. Lit.
- [20] IPDS-Betriebssystem; Programm DECAV Version 2.5. STOE & CIE GmbH, Darmstadt, **1995**.



Schema 1. **1–3:** E = Ga; **4,5:** E = Al; **1:** R = Me; **2, 4:** R = Et; **3, 5:** R = Cl.

konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösungen als farblose bis gelbe Quader oder Prismen kristallisieren (Ausbeuten > 90%). Insbesondere die Ga-Verbindungen sind über längere Zeit unempfindlich gegenüber Laboratmosphäre und Wasser, während sich Ga^{III} -Komplexe $[\text{L}_n\text{M}-\text{GaR}_2(\text{Do})]$ (Do = Donorligand) sofort zersetzen^[3]. So konnten auch Raman-Spektren an Einkristallen ohne besondere Vorkehrungen aufgenommen werden^[4].

Lediglich für In sind zu **1–5** strukturanaologe Komplexe, $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{InBr}(\text{THF})]^{\pm}$ und $[\{\text{HB}(3,5-\text{Me}_2\text{pz})_3\}\text{In}-\text{M}(\text{CO})_n]$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 4$; $\text{M} = \text{W}$, $n = 5$; $3,5-\text{Me}_2\text{pz}$ = 3,5-Dimethylpyrazolyl^[6]) gesichert. Ersterer ist im Festkörper polymer (intermolekulare In \cdots Br \cdots In-Kontakte). Die Röntgenstrukturanalyse von **1**^[7] (Abb. 1) belegt exemplarisch die für die Flüch-

Übergangsmetallstabilisierte Al^I- und Ga^I-Komplexe; Struktur von $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{tmada})]^{+}$ **

Markus M. Schulte, Eberhardt Herdtweck,
Gabriele Raudaschl-Sieber und Roland A. Fischer*

Die Chemie niedervalenter Al- und Ga-Verbindungen, vorangetrieben von Schnöckel et al.^[1] und Uhl et al.^[2], befindet sich derzeit im Aufschwung. Durch Hochvakuum-Cokondensationstechniken konnten z.B. jüngst die Verbindungen $\text{E}^{\text{I}}\text{X}$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) als metastabile Lösungen erhalten und präparativ genutzt werden^[1]. Ein typisches Strukturmotiv von $\text{E}^{\text{I}}\text{R}$ -Systemen im Festkörper (R = Halogen, Alkyl, $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$) sind E-E-Bindungen^[1, 2]. Wir berichten hier über die ersten übergangsmetallstabilisierten Al^I- und Ga^I-Komplexe, die keine E-E-Bindungen mehr enthalten, und über deren Anwendung als flüchtige Vorläuferverbindungen zur Abscheidung von Legierungsfilmen nach dem MOCVD-Verfahren (MOCVD = Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

Äquimolare Mengen von Cl_2ER ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R} = \text{Cl}$, Alkyl) reagieren mit $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in THF nach Schema 1 zu den Anionen $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{E}(\text{Cl})(\text{R})]^-$, die nach Salzmetathese solvatfrei als Ph_4P^- - oder PPN-Salze ($\text{PPN} = \text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3$) isoliert werden. Ersetzt man nachfolgend THF durch CH_2Cl_2 , eliminieren die Kaliumsalze das zweite Salzäquivalent. Auf diese Weise wurde z.B. $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Ga}(\text{Cl})](\text{THF})_2$ erhalten, während bei den Ph_4P^- - oder PPN-Salzen eine Cl^- -Abstraktion nur mit $\text{Tl}[\text{PF}_6^-]$ gelingt. Gibt man zur CH_2Cl_2 -Lösung eine zweizähnige Lewis-Base, bilden sich die Komplexe **1–5** (Schema 1), die aus

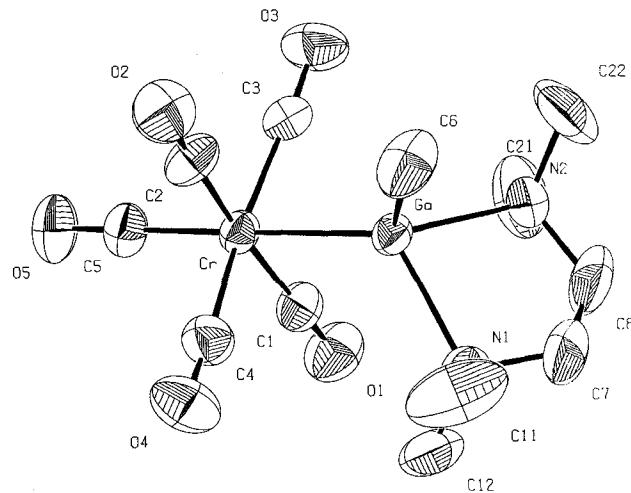


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ga-Cr 247.85(11), Ga-N1 217.3(5), Ga-N2 217.4(5), Ga-C6 198.4(6), Cr-C1 186.9(6), Cr-C2 183.9(6), Cr-C3 186.8(6), Cr-C4 186.0(6), Cr-C5 184.7(6); Cr-Ga-N1 120.60(13), Cr-Ga-N2 119.85(16), Cr-Ga-C6 122.5(2), N1-Ga-N2 82.32(19), N1-Ga-C6 101.6(2), N2-Ga-C6 101.6(3), Ga-Cr-C1 89.3(2), Ga-Cr-C2 85.3(2), Ga-Cr-C3 84.7(2), Ga-Cr-C4 85.4(2), Ga-Cr-C5 179.4(2).

tigkeit verantwortliche monomere Struktur der hier beschriebenen Komplexe. Die Cr-Ga-Bindung in **1** von 247.8(2) pm ist präzedenzlos in Molekülkristallen^[8]. Die Struktur analogie von **1–5** zu den In^I-Komplexen stützt die Beschreibung als Al^I- und Ga^I-Systeme. Weitere Hinweise darauf sind den Schwingungsspektren zu entnehmen. Die IR-Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich liegen zwischen 1880 und 2030 cm^{-1} und sind gegenüber denen der anionischen Intermediate (1830 und 1990 cm^{-1}) deutlich zu höheren Energien verschoben. Eine $\nu(\text{CO})$ -Kraftkonstantenanalyse nach der „CK“-Methode^[4] bestätigt die Analogie von **1–5** mit neutralen $\text{L}(\text{CO})_5\text{M}^0$ -Komplexen (L = Phosphin, Arsin). Die Fragmente $[\text{E}(\text{R})(\text{tmada})^0]$ sind isolabil zu PR_3 und AsR_3 (R = Alkyl, Cl) und als potente σ -Donoren aufzufassen, wobei gewisse π -Acceptor-Eigenschaften aber offenbar noch vorhanden sind (ähnlich beispielsweise PCl_3). In diesem Sinne erinnern die Bindungsverhältnisse der M-E-Syste-

* Dr. R. A. Fischer^[1,2], Dipl.-Chem. M. M. Schulte, Dr. E. Herdtweck, Dr. G. Raudaschl-Sieber
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

^[+] Neue Adresse:
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270
D-69120 Heidelberg

^[**] Organometallkomplexe von d-Block-Elementen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken der Institutsleitung für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln. – 12. Mitteilung: [3]. tmada = N,N,N',N' -Tetramethylethyleniamin.