

## Stichworte: C-C-Verknüpfungen · Porphyrinoide

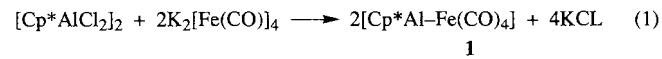
- [1] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [2] J. P. Collman, F. C. Anson, C. E. Barnes, S. C. Bencosme, T. Geier, E. R. Evitt, R. P. Kreh, K. Meier, R. B. Pettman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2694; C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 164; H. Meier, Y. Kobuke, S. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 923; J. L. Sessler, J. Hugdall, M. R. Martin, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2838; D. Heiler, G. McLendon, P. Rogalsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 604; A. Osuka, K. Maruyama, *ibid.* **1988**, *110*, 4454; A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Savage, *ibid.* **1991**, *113*, 8657; H. A. Staab, T. Carell, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1466; M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569; H. Segawa, K. Kunimoto, K. Susumu, M. Taniguchi, T. Shimidzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1193.
- [3] a) V. S.-Y. Lin, M. Therien, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 645; b) V. S.-Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. Therien, *Science* **1994**, *264*, 1105.
- [4] D. P. Arnold, G. A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12197; H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 655.
- [5] S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7519; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *ibid.* **1994**, *116*, 9759.
- [6] a) H. Higuchi, K. Shimidzu, J. Ojima, K. Sugiura, Y. Sakata, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5359; b) M. O. Senge, K. R. Gerzhevsk, M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 750; F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8090.
- [7] R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5266.
- [8] Gemäß den 500-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionsgemische lagen keine an anderen Positionen gekoppelte Produkte vor (< 1%).
- [9] Wurde 1 mit I<sub>2</sub> versetzt, trat auch nach 72 h keine Reaktion ein. Mit I<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup>-Salz wird dagegen ein Elektron von 1 abstrahiert: A. G. Padilla, S.-M. Wu, H. J. Shine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 236; J. E. Baldwin, M. J. Crossley, J. DeBernardis, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 685.
- [10] Nach Umsetzung von 1 mit je 1 Äquiv. I<sub>2</sub> und AgPF<sub>6</sub> (5 min) wurden 1–3 in 17, 11 bzw. 4% Ausbeute isoliert.
- [11] G. Barnett, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 772; K. M. Smith, G. H. Barnett, B. Evans, Z. Martynenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5953.
- [12] Die Ein-Elektronen-Oxidationspotentiale von 1 und 2 betragen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.34 bzw. 0.33 V gegen Ferrocen/Ferrocenium-Ion.
- [13] Ähnliche Dimere und Trimere anderer Metalloporphyrine wie Mg<sup>II</sup>- und Pd<sup>II</sup>-Porphyrin sowie die freien Porphyrinbasen wurden mit Ag<sup>+</sup> oder I<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup>-Salz erhalten; die relativen Reaktivitäten hängen von den Ein-Elektronen-Oxidationspotentialen ab.
- [14] R. H. Felton in *The Porphyrins*, Vol. 5 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 53.
- [15] J.-H. Fuhrhop, D. Mauzeral, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4174; J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *ibid.* **1970**, *92*, 3451; J. H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzeral, *ibid.* **1972**, *94*, 7996.
- [16] H. Song, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6867; H. Song, R. D. Orosz, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4274.
- [17] J.-H. Fuhrhop, E. Baumgartner, H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5854.
- [18] A. L. Balch, B. C. Noll, S. M. Reid, E. P. Zovinka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2531.
- [19] J. H. Fuhrhop in *The Porphyrins*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 131.
- [20] Sogar die sterisch ungünstige *meso*-Iodierung war mit Zink(II)-5,15-diphenylporphyrin möglich: R. W. Boyle, C. K. Johnson, D. Dolphin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 527. Eine ähnlich effektive Iodierung kann mit einem Ag<sup>+</sup>-Salz und I<sub>2</sub> durchgeführt werden: A. Osuka, H. Shimidzu, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Nach der Excitonkopplungstheorie hängt die Aufspaltungsenergie  $\Delta E$  von der Zahl  $N$  der Pigmente wie folgt ab:  $\Delta E = 2E_0 \cos[\pi/(N+1)]$ ; M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55.
- [22] T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3054; A. Osuka, N. Tanabe, S. Nakajima, K. Maruyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 199.
- [23] P. G. Seybold, M. Goutermann, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *31*, 1.
- [24] N. Nakashima, M. Murakawa, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 854.

[(η<sup>5</sup>-Cp\*)Al–Fe(CO)<sub>4</sub>] – Synthese, Struktur, Bindungsverhältnisse

Jurij Weiß, Dana Stetzkamp, Bernhard Nuber, Roland A. Fischer,\* Christian Boehme und Gernot Frenking\*

Die Reihe überraschend stabiler subvalenter Halogenide und Organometallverbindungen von Aluminium und Gallium ist in den letzten Jahren um einige interessante Verbindungen bereichert worden, die auch für präparative Zwecke neue Perspektiven eröffnen.<sup>[1]</sup> Repräsentativ dafür sind das faszinierende tetradermiforme (Cp\*Al)<sub>4</sub> (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), seine verwandten Alkylverbindungen (RE)<sub>4</sub> und R<sub>2</sub>E–ER<sub>2</sub> (R = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C; E = Al, Ga, In)<sup>[3]</sup> sowie [R<sub>2</sub>Al–AlR<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (R = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH, 2,4,6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[3]</sup> als Beispiele für Al-Al-π-Bindungen. Interessant sind auch Carbonylmetall-Komplexe von donorstabilisierten Al<sup>I</sup>- und Ga<sup>I</sup>-Fragmenten, z. B. [(CO)<sub>5</sub>Cr–Ga(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)L<sub>2</sub>](L<sub>2</sub> = tmida),<sup>[4a]</sup> die sich als flüchtige Vorstufen zur Abscheidung intermetallischer Phasen (z. B. CrGa) nach dem Metal-Organic-Chemical-Vapor-Deposition-(MOCVD)-Verfahren eignen.<sup>[4a]</sup> Zu den entsprechenden Komplexen mit donorfreien Al-Zentren gibt es nur zwei Beispiele: [(Cp\*Al)<sub>2</sub>(CpNi)<sub>2</sub>]<sup>[4b]</sup> und [(EtAl–CoCp\*(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[4c]</sup> wobei die RAl<sup>I</sup>-Fragmente als CO-analoge 2e-Brückenliganden beschrieben wurden. Quantentheoretische Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen wurden allerdings nicht durchgeführt. Unser Interesse galt daher der Synthese eines möglichst einfach strukturierten Modellkomplexes, in dem eine donorfreie RAl<sup>I</sup>-Einheit terminal an ein Übergangsmetall-Fragment gebunden ist.

Versetzt man eine Lösung von [Cp\*AlCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[5]</sup> in Toluol mit K<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>] im Überschub [Gl. (1)], so liegt schon nach kurzer



Zeit das für einen pseudo-*C*<sub>3v</sub>-symmetrischen [LM(CO)<sub>4</sub>]-Komplex typische ν(CO)-Bandenmuster vor. Bricht man die Reaktion in diesem Stadium ab, filtriert und engt ein, erhält man den Komplex **1** in Form farbloser Quader (Ausbeute 10 bis 20%). Versuche, die Ausbeute durch andere Reaktionsmedien (THF, Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), durch Zusatz von Phasentransferreagentien ([R<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>], Dibenzo-[18]kron-6), Ultraschall oder durch Erwärmen zu steigern, blieben bisher erfolglos.

Die Lage des <sup>27</sup>Al-NMR-Signals bei  $\delta = -0.4$  ( $w_{1/2} = 2600$  Hz) macht deutlich, daß **1** sich sehr von den donorstabilisierten Komplexen vom Typ [(R)<sub>2</sub>Al–M(CO)<sub>4</sub>]<sup>[4a]</sup> unterscheidet, allerdings dem Tetramer (Cp\*Al)<sub>4</sub> ( $\delta = -80$ )<sup>[2]</sup> ähnelt, dessen Al-Kerne elektronisch vergleichsweise abgeschirmt sind.<sup>[6]</sup> Die Einkristallröntgenbeugung<sup>[7]</sup> ergab, daß die Cp\*Al-Einheit tatsächlich in apikaler Position terminal an das 16e-Fe(CO)<sub>4</sub>-Fragment gebunden ist. Die Al-Fe-Bindung ist mit 223.1(3) pm wesentlich kürzer als die Al-Fe-Bindungen in typi-

[\*] Prof. Dr. R. A. Fischer, Dipl.-Chem. J. Weiß, D. Stetzkamp, Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 503, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/546617  
E-mail: roland.fischer@urz.uni-heidelberg.de  
Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. C. Boehme  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/282189  
E-mail: frenking@ps1515.chemie.uni-marburg.de

ischen Al<sup>III</sup>-Komplexen, z. B. 245.6(1) pm für  $[(i\text{Bu})\{\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\}\text{Al}-\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ <sup>[4d]</sup> und 251.0(2) pm für das Lewis-Base-/Lewis-Säure-Addukt  $[(\text{Ph})_3\text{Al}-\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ <sup>-</sup>.<sup>[4e]</sup> In Legierungen (z. B. Al<sub>3</sub>Fe<sup>[4f]</sup>) ist der mittlere Al-Fe-Abstand (255 pm) um ca. 32 pm größer. Dagegen liegen in mehrkernigen Komplexen mit donorfreien Al-Zentren,  $[(\text{CpNi})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2]$ <sup>[4e]</sup> (228 pm) und  $[\{\text{EtAl}-\text{CoCp}^*(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\}_2]$ <sup>[4f]</sup> (233 pm), ähnliche Al-M-Bindungslängen wie bei **1** vor. Die Winkel Al1-Fe1-C13 mit 87.8(3)° und Al1-Fe1-C14 mit 82.1(2)° (Fe-C14a ist symmetriäquivalent; zur Numerierung der Atome siehe Abb. 1) sind in Einklang mit einem nur schwach ausgeprägten Regenschirmeffekt.<sup>[8]</sup> Der Winkel Al1-Fe1-C12 liegt mit 172.4(3)° nahe dem idealen Wert von 180° für ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Fe-Zentrum. Der mittlere Al-C(Cp)-Abstand von 214.7 pm ist kürzer als der im erwähnten Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-Komplex (225.3 pm). Für das Tetramer  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  wurde ein Abstand von 233.4 pm ermittelt. Offenbar liegt für **1** eine ausgeprägtere Ladungspolarisation Al<sup>δ+</sup>–Cp<sup>δ-</sup> vor. Gegen eine extreme Formulierung als Kontakt-Ionenpaar  $[\text{Cp}^*\text{Al}]^{2+}[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  spricht die Lage der ν(CO)-IR-Banden (> 1900 cm<sup>-1</sup>) und die Tatsache, daß die Fe-Al-Koordination gegenüber der Isocarbonyl-Verbrückung Fe-C-O-Al bevorzugt ist.

Weiteren Aufschluß über die Bindungsverhältnisse erbrachten quantentheoretische Rechnungen, die mit Dichtefunktionalen und unter Verwendung von relativistischen Pseudopotentialen am Fe<sup>[9]</sup> an der Modellverbindung  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Al}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (**1a**, Ersatz von Cp\* durch Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) durchgeführt wurden. Die theoretisch bestimmten Daten von **1a** (Abb. 2) sind in Einklang mit den experimentell ermittelten Geometrieparametern von **1** (Abb. 1): Die berechneten Al-C-Abstände von **1a** (224.0

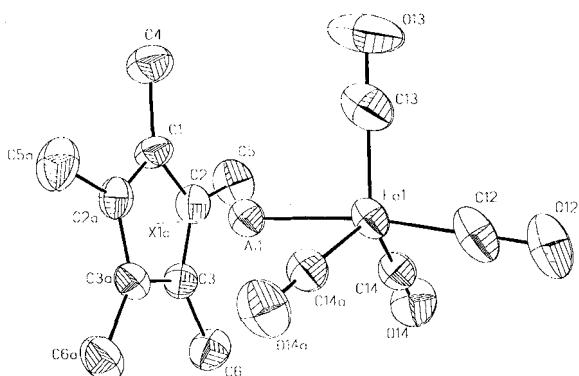


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und -winkel [°] (Cp bezeichnet den Schwerpunkt des Cyclopentadienyliganden): Fe1-C12 179.6(10), Fe1-C13 176.8(11), Fe1-C14 176.5(5), Fe1-Al1 223.1(3), Al1-C1 214.9(8), Al1-C2 214.0(5), Al1-C3 215.3(5), Al1-Fe1-C12 172.4(3), Al1-Fe1-C13 87.8(3), Al1-Fe1-C14 82.1(2), Cp-Al-Fe 176.

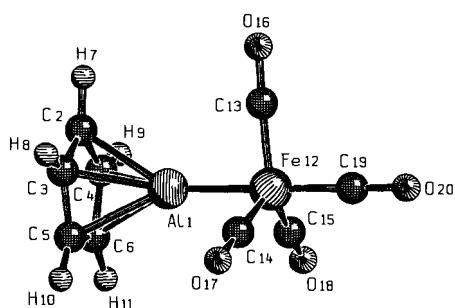


Abb. 2. Mit DFT optimierte Struktur von **1a** (Cs). Ausgewählte Abstände [pm] und -winkel [°]: Fe-C19 177.7, Fe-C13 177.9, Fe-C14/15 177.9, Al-Fe 224.3, Al-C2 224.0, Al-C3/4 224.1, Al-C5/6 224.4, Al-Fe-C19 179.5, Al-Fe-C13 84.7, Al-Fe-C14/15 85.2.

bis 224.4 pm) sind etwas größer als die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten von **1** (214.0 bis 215.3 pm), da die Donorwirkung von Cp in **1a** schwächer ist als die von Cp\* in **1**.

Die Analyse der elektronischen Struktur belegt eindeutig, daß **1a** als Donor-Acceptor-Komplex zu beschreiben ist, bei dem das CpAl-Fragment mit einem einsamen Elektronenpaar am Al als Donor fungiert. Die Abbildung 3 veranschaulicht die Laplace-Verteilung<sup>[10]</sup> der Elektronendichte des freien CpAl-Fragments und des Komplexes **1a**. Das freie CpAl-Fragment (Abb. 3a) weist am Al an der vom Cp abgewandten Seite einen

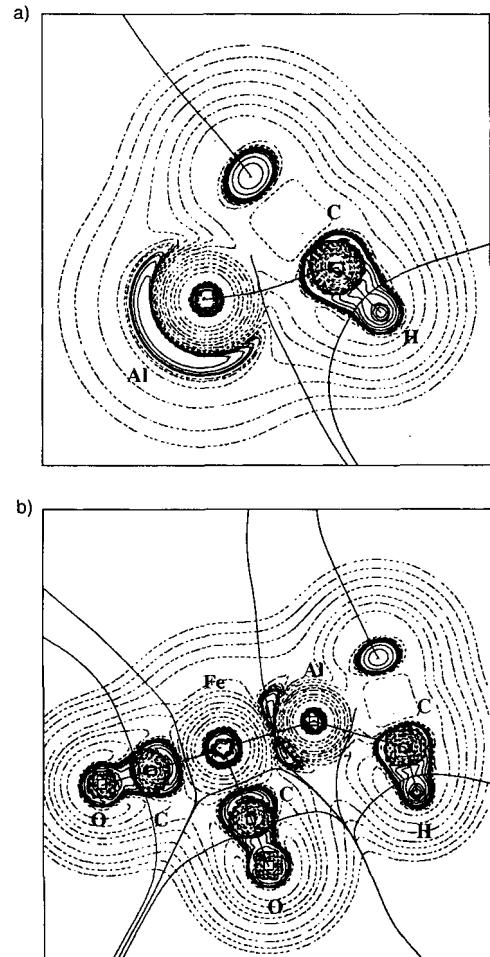


Abb. 3. Laplace-Verteilung der Elektronendichte von a) CpAl in der Al-C-H-Ebene und b) **1a** in der Fe-Al-C-Ebene. Gestrichelte Linien zeigen Bereiche mit Elektronenverdünnung an ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ), durchgehogene solche mit Elektronenkonzentration ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ). Durchgehogene Linien, die Atomkerne verbinden, symbolisieren Bindungspfade; solche, die die Atomkerne voneinander trennen, zeigen die flüssigen Grenzflächen der Atome in den Molekülen an.

Bereich von Elektronenkonzentration auf, der auf das einsame Elektronenpaar zurückzuführen ist. Bei der zum Cp-Fragment hin gerichteten Seite erkennt man dagegen einen Bereich von Elektronenverdünnung. Das CpAl kann als eine deutlich ionische Verbindung Al<sup>+</sup>Cp<sup>-</sup> angesehen werden. Die mit der NBO-Methode<sup>[11]</sup> berechnete Ladungsverteilung ergibt für das freie CpAl-Fragment eine positive Partialladung von + 0.61 für Al.

Die Laplace-Verteilung der Elektronendichte von **1a** zeigt an, daß die Bildung der Al-Fe-Bindung zu einer deutlichen Verzerrung der Elektronenkonzentration am Al führt (Abb. 3b). Auch die Analyse der Fragmentorbitalwechselwirkungen zwischen CpAl und Fe(CO)<sub>4</sub> mit der Charge-density-analy-

sis(CDA)-Methode<sup>[12]</sup> stützt die Beschreibung von **1a** als  $[\text{CpAl}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Donor-Acceptor-Komplex. Die Mischung der besetzten Orbitale des CpAl-Fragments mit unbesetzten MOs des  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments ergibt für die Donorbindung 0.61 Elektronen; für die Rückbindung  $[\text{CpAl} \leftarrow \text{Fe}(\text{CO})_4]$  werden nur 0.19 Elektronen berechnet. Der Elektronenschub  $[\text{CpAl} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4]$  erfolgt fast ausschließlich von einem Orbital (MO 58), das 0.59 Elektronen zur Verfügung stellt. Die Form des in Abbildung 4 dargestellten Orbitals veranschaulicht den Donor-Acceptor-Charakter der Al-Fe-Bindung. Die Al-Fe-Bindung in **1a** hat einen höheren ionischen Anteil als die Fe-CO-Bindungen.

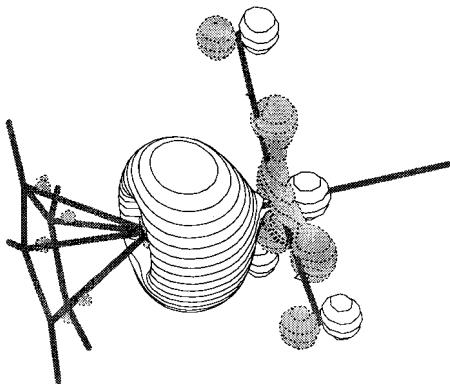


Abb. 4. Darstellung des Molekülorbitals MO 58 von **1a**, das nach den CDA-Ergebnissen [12] das Orbital mit dem größten Anteil des Elektronenschubs  $[\text{CpAl} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4]$  ist.

Dies ergibt sich aus den Partialladungen, die nach den NBO-Rechnungen +1.21 für Al, -0.57 für Fe und zwischen -0.06 (äquatoriales CO) und +0.05 (axiales CO) für C betragen. Nach dieser Berechnung ergibt sich insgesamt eine Übertragung von 0.70 Elektronen vom Cp-AL-Ligand zum  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment. Der Elektronenschub erfolgt fast ausschließlich aus der Elektronendichte am Al, dessen positive Ladung mit +1.21 in **1a** größer ist als die im freien CpAl (+0.61).

Die Stärke der Al-Fe-Bindung in **1a** beträgt nach den DFT-Rechnungen des Komplexes und der CpAl- und  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente 52.7  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Auf dem gleichen Niveau wird die Dissoziationsenergie eines CO aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zu 47.9  $\text{kcal mol}^{-1}$  berechnet. Der experimentelle Wert beträgt  $41 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[13]</sup> Der theoretische Wert  $D_e = 52.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  für die Al-Fe-Bindung ist demnach ca. 7  $\text{kcal mol}^{-1}$  zu hoch. Da Cp\*Al ein besserer Donor als CpAl ist, kann die Al-Fe-Bindungsstärke von **1** mit etwa ca. 50  $\text{kcal mol}^{-1}$  abgeschätzt werden; es liegt also eine recht starke Komplexbindung vor.

### Experimentelles

**1:** 984 mg (4 mmol)  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  [19] werden in 25 mL Toluol suspendiert, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 466 mg (2 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{AlCl}_2]$  [5] in 25 mL Toluol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 2 h gerührt, filtriert, das Filtrat auf ca. 20 mL eingeeignet und mit 10 mL Pentan überschichtet. Nach mehreren Wochen Kühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man farblose Kristalle von **1**. Ausbeute: ca. 100 mg (15%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 1.56$  (s, 15 H, Cp\*);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 116.5$  (Cp\*), 6.6 (Cp\*);  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -0.4$  ( $w_{1/2} = 2600 \text{ Hz}$ ); IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 2024$  (st), 1948 (m), 1903 (sst)  $\text{cm}^{-1}$ ; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 2. Juli 1996 [Z9282]

**Stichworte:** Aluminium · Eisen · Strukturaufklärung

- C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565.
- W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449–1461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386–1397; R. J. Wehmschulte, K. Ruhland-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983–2984.
- a) M. M. Schulte, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 489–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 424–426; b) C. Dohmeier, H. Krautschädel, H. Schnöckel, *ibid.* **1994**, *106*, 2570–2571 bzw. **1994**, *33*, 2482–2483; c) J. J. Schneider, C. Krüger, M. Nolte, I. Abraham, T. S. Ertel, H. Bertagnoli, *ibid.* **1994**, *106*, 2537–2540 bzw. **1994**, *33*, 2435–2437; d) R. A. Fischer, T. Priermeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4306–4314; e) J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Peterson, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1978**, *18*, 1097–1105; f) P. J. Black, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 175–177.
- H. J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1107–1109.
- Für den Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_2(\text{CpNi})_2][4\text{e}]$  wurde  $\delta^{(27)\text{Al}}$  zu +30 ( $w_{1/2} = 1800 \text{ Hz}$ ) ermittelt. Für die Komplexe  $[\text{Et}(\text{tmeda})\text{Al}-\text{Cr}(\text{CO})_3][4\text{d}]$  und  $[(i\text{Bu})\{\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}\text{Al}-\text{FeCp}(\text{CO})_2][4\text{d}]$  mit vierfach koordinierten Al-Zentren liegt  $\delta$  bei 156 ( $w_{1/2} = 4680 \text{ Hz}$ ) bzw. 210 ( $w_{1/2} = 3600 \text{ Hz}$ ).
- Kristallstrukturanalyse von **1**:  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{AlFeO}_4$ ,  $M = 330.1$ ; farblose Kristalle ( $0.15 \times 0.35 \times 0.45 \text{ mm}^3$ ), rhombisch, Raumgruppe *Pnmm* (Nr.: 58),  $a = 983.9(6)$ ,  $b = 1136.0(5)$ ,  $c = 1411.7(6) \text{ pm}$ ,  $V = 1578(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F_{000} = 680$ ;  $\mu = 1.02 \text{ mm}^{-1}$  ( $\text{Mo}_\text{K}$ -Strahlung), 2095 Reflexe mit  $3.0 < 2\theta < 55^\circ$ , Strukturlösung und Verfeinerung mit 1905 unabhängigen Reflexen für 108 Parameter, empirische Absorptionskorrektur im Bereich  $7.0 < 2\theta < 35.0^\circ$ ,  $R_1 = 0.0726$ ,  $wR_2 = 0.1601$ , GOOF = 1.13. Restelektronendichte max. 0.437, min.  $-0.298 \text{ e \AA}^{-3}$ . Syntex-R3-Diffraktometer, Graphitmonochromator. Strukturlösung: Patterson-Fourier-Methode (SHELXS-86); Strukturverfeinerung: alle Reflexe gegen  $F^2$  (SHELXL-93). Die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-120“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- a) R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805–812; b) C. Q. Simpson II, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1641–1645; c) R. A. Fischer, A. Miehr, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 831–843.
- Die Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen wurden mit dem Gradientenkorrinierten Austauschfunktional von Becke [14a] und dem Korrelationsfunktional von Perdew [14b] durchgeführt (BP86). Die Geometrieoptimierung von **1a** erfolgte unter Erhaltung der  $C_s$ -Symmetrie. Für C, H, O, Al wurden 6-31G(d) Allelektronenbasisätze benutzt [15], während für Fe ein quasirelativistisches Pseudopotential für den 10-Elektronenkern mit einem (311111/22111/411) Basissatz für die  $3s^23p^64s^23d^6$  Valenz- und Subvalenzelektronen verwendet wurde [16]. Alle Berechnungen erfolgten mit dem Programm paket Gaussian 94 [17]. Die Abbildungen wurden mit den Programmen Schakal [18a] (Abb. 2), Gridv [18b] (Abb. 3) und Molden [18c] (Abb. 4) erstellt.
- R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford Press, 1990. R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647–659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620–631.
- A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352–9362.
- K. E. Lewis, D. M. Golden, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3905–3912. Der experimentelle Wert entspricht der Bindungsenthalpie bei Raumtemperatur. Der Unterschied zur Bindungsenergie bei 0 K ist  $< 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; A. Ehlers, G. Frenking, *Organometallics* **1995**, *14*, 423–426.
- a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *ibid.* **1972**, *56*, 2257–2261; c) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–168; d) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866–872.
- Gaussian 94: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh, PA, 1992. Gaussian 94: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh, PA, 1995.
- a) E. Keller, Freiburg, **1992**; b) R. F. W. Bader, E. Keith, E. Laidig, Hamilton, Ontario, **1990**; c) G. Schaftenaar, Nijmegen, **1991**.
- J. A. Gladysz, W. Tam, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2279–2280.