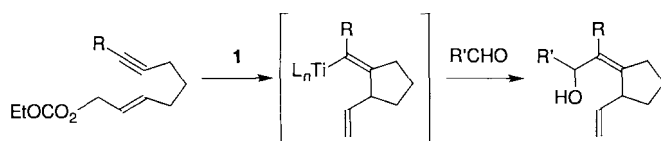


unserer Annahme, daß die hier vorgestellte Cyclisierung über den Weg b und nicht über den Weg a (Schema 1) verläuft.

Das Alkenyltitan-Intermediat **C** ($ML_n = Ti(OiPr)_2$) kann mit Iod in ausgezeichneter Ausbeute abgefangen werden (Tabelle 1, Nr. 7). Mit einem Aldehyd reagiert **C** unter Bildung eines Adduktes in hoher Ausbeute (Nr. 8, 11–13), wodurch eine an die Cyclisierung anschließende Verlängerung der Seitenkette in einem Eintopfverfahren möglich wird (Schema 3).



Schema 3. Abfangen des aus **1** und einem 2,7-Enynylcarbonat **7** erhaltenen Zwischenprodukts mit einem Aldehyd.

Die Sequenz aus Cyclisierung und Abfangreaktion mit einem Aldehyd hat im Falle von Lithium- und Magnesium-En-Reaktionen weite Anwendung bei der Synthese von polysubstituierten Cycloalkanen und entsprechenden Naturstoffen gefunden.^[1a] Die vorliegende Reaktion kann, zumindest teilweise, als Äquivalent dieser Metallo-En-Reaktionen in der organischen Synthese angesehen werden. Zudem werden viele funktionelle Gruppen, die unter den Bedingungen der Magnesium- und Lithium-En-Reaktionen labil sind, von den Titanverbindungen nicht angegriffen (siehe Tabelle 1, Nr. 12, 13), was der hier beschriebenen Reaktion eine noch größere Anwendungsbreite eröffnen könnte.

Experimentelles

Repräsentative Vorschrift (Synthese von **20**, Tabelle 1, Nr. 11): $iPrMgCl$ (0.65 mL, 1.13 M in Diethylether, 0.739 mmol) wurde bei $-50^\circ C$ zu einer Lösung von **9** (0.082 g, 0.308 mmol) und $[Ti(OiPr)_4]$ (0.113 mL, 0.385 mmol) in Diethylether (3 mL) getropft und die Reaktionsmischung anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h Rühren wurde Propanal (0.033 mL, 0.462 mmol) zugegeben und nochmals 1 h gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (1 N HCl) und Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 30/1) ergaben **20** (0.054 g, 74% Ausbeute) als 58:42-Diastereomerenmischung; 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): Hauptdiastereomer: $\delta = 0.74$ – 0.89 (m, 6H), 1.17–1.64 (m, 12H), 1.65–1.79 (m, 1H), 1.82–2.08 (m, 2H), 2.11–2.34 (m, 2H), 3.26–3.36 (m, 1H), 4.27–4.36 (m, 1H), 4.89–4.96 (m, 1H), 5.80 (ddd, $J = 17.0, 10.2, 6.82$ Hz, 1H); Nebendiastereomer: $\delta = 0.74$ – 0.89 (m, 6H), 1.17–1.64 (m, 12H), 1.65–1.79 (m, 1H), 1.82–2.08 (m, 2H), 2.11–2.34 (m, 2H), 3.26–3.36 (m, 1H), 4.27–4.36 (m, 1H), 4.78–4.85 (m, 1H), 5.61–5.73 (m, 1H); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.49, 10.88, 14.09, 22.50, 23.41, 23.47, 27.66, 28.23, 28.69, 28.83, 29.52, 29.57, 30.09, 30.26, 32.77, 33.64, 45.15, 45.60, 74.36, 74.41, 112.74, 113.00, 134.90, 135.20, 141.45, 141.61, 142.35, 142.60$.

Eingegangen am 24. Oktober 1996 [Z9685]

Stichworte: Alkenylkomplexe • C-C-Verknüpfungen • Cyclisierungen • En-Reaktionen • Titan

[1] Übersichtsartikel: a) W. Oppolzer in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 29; b) P. Knochel in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 865; c) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 1989, 101, 39; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 38; d) J. F. Normant, A. Alexakis, *Synthesis* 1981, 841; weitere Publikationen: e) C. Meyer, I. Marek, G. Courtemanche, J. F. Normant, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 863; f) W. Oppolzer, F. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 7939; g) W. Oppolzer, C. Robyr, *Tetra-*

hedron 1994, 50, 415; h) W. Oppolzer, A. Fürstner, *Helv. Chim. Acta* 1993, 76, 2329.

- [2] a) K. S. Knight, R. M. Waymouth, *Organometallics* 1994, 13, 2575; b) T. Takahashi, D. Y. Kondakov, N. Suzuki, *ibid.* 1994, 13, 3411; c) A. J. Bird, R. J. K. Taylor, X. Wei, *Synlett* 1995, 1237.
- [3] Eine C-C-Verknüpfung mit dem resultierenden Organozirconiumkomplex wurde noch nicht beschrieben.
- [4] a) M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, 1986; b) D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler, *Modern Synthetic Methods. Transition Metals in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. Scheffold), Otto Salle, Frankfurt am Main, 1983.
- [5] a) K. Harada, H. Urabe, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 3203; b) A. Kasatkin, T. Nakagawa, S. Okamoto, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3881; c) H. Urabe, T. Hata, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 4261; d) S. Okamoto, A. Kasatkin, P. K. Zubaidha, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2208; e) T. Yamazaki, A. Kasatkin, Y. Kawanaka, F. Sato, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 2266; f) A. Kasatkin, T. Yamazaki, F. Sato, *Angew. Chem.* 1996, 108, 2091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1966; g) K. Suzuki, H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8729; h) Y. Gao, K. Harada, F. Sato, *Chem. Commun.* 1996, 533, zit. Lit.
- [6] Das Vorliegen von **4** wurde durch Umsetzung der Reaktionsmischung mit D_2O unter Bildung von (*E*)-5-Deuterio-4-*n*-propyl-1,4-octadien (70% Ausbeute, >97% D) nachgewiesen.
- [7] Über intermolekulare Reaktionen von Alkinzirconium- und -Alkintantalokomplexen mit All-X wurde berichtet. Zr: a) T. Takahashi, N. Suzuki, M. Kageyama, D. Y. Kondakov, R. Hara, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 4811; b) T. Takahashi, D. Y. Kondakov, N. Suzuki, *Chem. Lett.* 1994, 259; c) N. Suzuki, D. Y. Kondakov, M. Kageyama, M. Kotora, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron* 1995, 51, 4519. Ta: d) K. Takai, M. Yamada, H. Odaka, K. Utimoto, T. Fujii, I. Furukawa, *Chem. Lett.* 1995, 315.
- [8] W. A. Nugent, D. F. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6435.
- [9] Interessanterweise wurde ausschließlich das gezeigte Diastereomer **26** erhalten.

Dynamisch-kinetische Protonierung von racemischen Allenylmetallverbindungen zur asymmetrischen Synthese von Allencarbonsäureestern

Koichi Mikami* und Akihiro Yoshida

Die Existenz chiraler Allene wurde 1875 von van't Hoff vorausgesagt.^[1] Seitdem wurde der asymmetrischen Synthese – insbesondere von Allencarbonsäuren und -carbonsäureestern – viel Aufmerksamkeit gewidmet, da diese Verbindungen zu einer wichtigen Klasse von Naturstoffen und deren Synthesestufen gehören.^[2] Das erste optisch aktive Allen, (+)- und (–)-1,3-Diphenyl-1,3-di(1-naphthyl)allen, wurde – wenn auch nur in geringem Enantiomerenüberschuß (*ee*) – durch asymmetrische Wasserabspaltung aus 1,3-Diphenyl-1,3-di(1-naphthyl)prop-2-en-1-ol mit (+)- bzw. (–)-Campher-10-sulfonsäure erhalten.^[3] Weitere asymmetrische Synthesen beruhten hauptsächlich auf Chiralitätstransfer von einem Chiralitätszentrum zur Achse des jeweiligen Allens oder auf Enantiomerentrennungen mit einer Ausbeute von bestenfalls 50%. Die Enantiomerentrennung von Allencarbonsäuren wurde durch Kristallisation ihrer Salze mit natürlichen Alkaloiden wie Brucin durchgeführt.^[4] Reaktionen wie die Chlorierung von Propargylalkoholen mit Thionylchlorid,^[5] Substitutionen an Organocupraten^[6] und sigmatrope Umlagerungen^[7,8] führen generell zu einem hohen Maß an Chiralitätstransfer. Wir berichten hier über die asymmetrische Synthese von Allencarbonsäureestern,

[*] Prof. Dr. K. Mikami, A. Yoshida
Department of Chemical Technology
Tokyo Institute of Technology
Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5734-2776
E-mail: kmikami@o.cc.titech.ac.jp

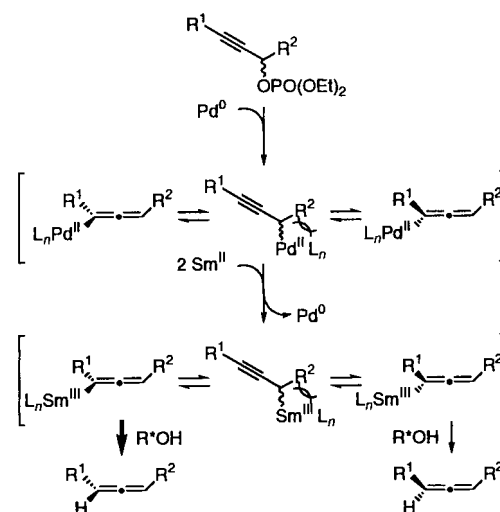
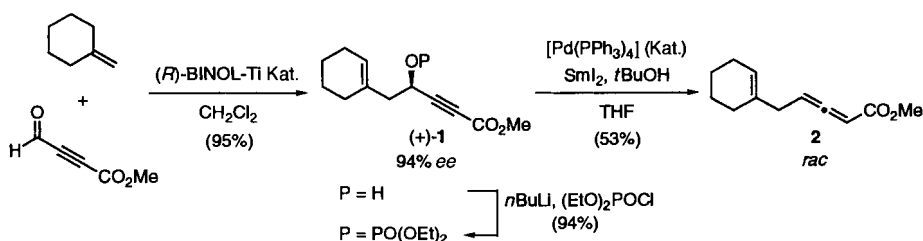
wobei ein Enantiomer in einem racemischen Gemisch aus Allenylmetallverbindungen selektiv protoniert wird^[9] und die Deracemisierung ohne Chiralitätstransfer oder „Zerstörung“ des Allenenantiomers stattfindet. Die dynamisch-kinetische Enantiomerentrennung^[10] durch asymmetrische Protonierung,^[11] die dynamisch-kinetische Protonierung, ist eine effektive Methode zur asymmetrischen Synthese von Allenen aus racemischen Allenylmetallverbindungen.

σ -Allenyl- und σ -Propargylpalladium(II)-Komplexe^[12] werden hauptsächlich in Reaktionen mit Nucleophilen wie Alkylmagnesium- und Alkylzink-, Hydrid-, Kohlenmonoxid- und Malonesterreagentien verwendet.^[13] So reagieren diese Komplexe als Nucleophile in einer Umpolungsreaktion^[14] mit Samarium(II)iodid^[15] als Reduktionsmittel. In einer hoch-regioselektiven Reaktion von sekundären Propargylphosphaten wurden mit Protonenquellen oder Ketonen eher Allene als Acetylene erhalten.^[16] Wir berichten hier über die Ergebnisse der dynamisch-kinetischen Protonierung mit Pd^0/SmI_2 und chiraler Protonenquelle sowie über die anschließende Deracemisierung von racemischen Allenylsamarium(III)-Zwischenstufen.

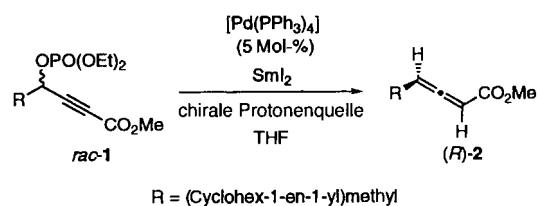
Zur asymmetrischen Synthese von α -Allencarbonsäureestern wurde zunächst, ausgehend von einem optisch aktiven Propargylphosphat, eine Chiralitätstransferreaktion mit Pd^0/SmI_2 in Gegenwart eines achiralen Alkohols durchgeführt. Durch asymmetrische Carbonyl-En-Reaktion mit einem chiralen Binaphtholtitan-Komplex^[18] als Katalysator und anschließende Phosphorylierung wurde das chirale Propargylphosphat **1** in 94% *ee* aus But-2-in-4-alsäuremethylester^[17] erhalten. In einer Pd^0 -katalysierten SmI_2 -Reduktion wurde **1** in Gegenwart von 1.1 Äquiv. des achiralen *tert*-Butylalkohols als Protonenquelle umgesetzt (Schema 1). Das gebildete Allen **2** war nicht durch Acetylene verunreinigt und entstand überraschenderweise in racemischer Form, da die Racemisierung noch vor der Protonierung eintritt. Somit sollte eine dynamisch-kinetische Protonierung von Allenylsamarium(III)-Verbindungen durch chirale Protonenquellen sogar dann möglich sein, wenn von racemischen Phosphaten ausgegangen wird (Schema 2).

Daher wurde die dynamisch-kinetische Protonierung von racemischem **1** mit verschiedenen chiralen Protonenquellen untersucht (Schema 3, Tabelle 1). So ergaben das (*R,R*)-(+)-Diol (Eintrag 5, Tabelle 1) und das (*R*)-(-)-Lacton^[19] (Eintrag 6, Tabelle 1) regioselektiv den Allencarbonsäureester **2** in hoher Enantiomerenreinheit und in verhältnismäßig hoher Ausbeute (>50%). Die absolute Konfiguration von **2** wurde mit der Lowe-Brewster-Regel^[4] zu (*R*) ermittelt, da die Verbindung das linear polarisierte Licht der Natrium-D-Linie nach links dreht (Einträge 1 und 4–6, Tabelle 1). Dies ist das erste Beispiel für die asymmetrische Synthese von Allenen durch selektive Protonierung eines Enantiomers ohne Zerstörung des anderen.

Die selektive Protonierung durch das (*R,R*)-(+)-Diol (siehe Eintrag 5, Tabelle 1) unter Bildung des (*R*)-(-)-Allencarbonsäureesters ist in Einklang mit dem Modell des Übergangszustandes in Schema 4, bei dem die sterische Abstoßung der Alkyl-



Schema 2. Dynamisch-kinetische Protonierung mit Pd^0 , SmI_2 und chiraler Protonenquelle ($\text{R}^* = \text{chiraler Rest}$).



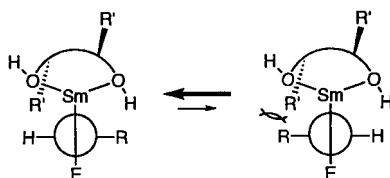
Schema 3. Protonierung von racemischem **1** mit chiralen Protonenquellen.

Tabelle 1. Reduktion und Protonierung durch Pd^0/SmI_2 .

Nr.	Chirale Protonenquelle	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%] [a]
1		52	41
2		70 [b]	24 [c]
3		71	67 [c]
4		86	13
5		71	86
6		68	95

[a] Ermittelt durch Lanthanid-induzierter Shift LIS-NMR-Analyse mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ [18]. [b] 5-(Cyclohex-1-en-1-yl)pent-2-ensäuremethylester wurde zusätzlich in 7% Ausbeute erhalten. [c] (*S*)-**2** wurde erhalten.

Schema 1. Pd^0 -katalysierte SmI_2 -Reduktion von **1** in Gegenwart von 1.1 Äquiv. *t*BuOH.



Schema 4. Modell des Übergangszustandes.

gruppen der Allenylsamarium(III)-Verbindung und der chiralen Protonenquelle eine entscheidende Rolle spielt.

Wir haben eine asymmetrische Synthese von Allencarbonsäureestern durch dynamisch-kinetische Protonierung von racemischen Allenylmetallverbindungen präsentiert, bei der kein Chiralitätstransfer oder eine Zerstörung des anderen Allenenantiomers stattfindet.

Experimentelles

Zu einer Lösung des Phosphats (0.5 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (29 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) und des chiralen Alkohols (0.55 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (2.5 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Argon eine 0.1 M Lösung von SmI_2 in THF (10 mL, 1.0 mmol) gegeben. Nach 10 min Rühren wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Nach Standardaufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel wurde **2** erhalten.

Eingegangen am 30. Oktober 1996 [Z9702]

Stichworte: Allene · Asymmetrische Synthesen · Homogene Katalyse · Palladium · Samarium

- [1] J. H. van't Hoff, *La Chimie dans l'Espace*, P. M. Bazendijk, Rotterdam, **1875**, S. 29.
- [2] a) H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenenes in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1984**; b) S. R. Landor, *The Chemistry of the Allenes*, Academic Press, New York, **1982**.
- [3] a) P. Maitland, W. H. Mills, *Nature* **1935**, *135*, 994; b) *J. Chem. Soc.* **1936**, 987.
- [4] Übersichtsartikel: R. Rossi, P. Diversi, *Synthesis* **1973**, 25.
- [5] Erstes Beispiel für die asymmetrische Synthese eines Allens durch Chiralitäts-transfer: R. J. D. Evans, S. R. Landor, R. Taylor-Smith, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1506.
- [6] a) J. L. Luche, E. Barreiro, J. M. Dollat, P. Crabbé, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4615; b) G. Tadema, R. H. Everhardus, H. Westmijze, P. Vermeer, *ibid.* **1978**, 3935; c) W. H. Pirkle, C. W. Boeder, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1950; d) L.-I. Olsson, A. Claesson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1979**, *33*, 679; e) A. Haces, E. M. G. A. van Kruchten, W. H. Okamura, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2707; f) A. Alexakis, I. Marek, P. Mangeney, J. F. Normant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8042; g) O. W. Gooding, C. C. Beard, D. Y. Jackson, D. L. Wren, G. F. Cooper, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1083; h) A. Alexakis, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 387.
- [7] Claisen-Umlagerung von Orthoestern: M. A. Henderson, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4736.
- [8] [2,3]Wittig-Umlagerung: a) J. A. Marshall, E. D. Robinson, A. Zapata, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5854; b) J. A. Marshall, X.-j. Wang, *ibid.* **1991**, *56*, 4913.
- [9] Übersichtsartikel: H. Yamamoto in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 81.
- [10] Übersichtsartikel: a) R. Noyori, M. Tokunaga, M. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 36; b) R. S. Ward, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1475.
- [11] Übersichtsartikel: a) L. Duhamel, P. Duhamel, J.-C. Launay, J.-C. Plaquevent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984**, *11*, 421; b) C. Fehr, *Chimia* **1991**, *45*, 253; c) H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 413; d) C. Fehr, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2566; e) S. Hünig in *Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry*, Vol. E21d (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **1995**, S. 3851.
- [12] C. J. Elsevier, H. Kleijn, J. Boersma, P. Vermeer, *Organometallics* **1986**, *5*, 716.
- [13] Übersichtsartikel: J. Tsuji, T. Mandai, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2589.
- [14] Umpolung von Allenyl-/Propargylpalladium(II)-Komplexen durch Diethylzink(II): Y. Tamaru, S. Goto, A. Tanaka, M. Shimizu, M. Kimura, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 962; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 878.
- [15] Übersichtsartikel: a) H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573; b) J. Inanaga, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1989**, *47*, 200; c) H. B. Kagan, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453; d) G. A. Molander in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 251;

- e) D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse, M. J. Tottleben, *Synlett* **1992**, 943; f) N. E. Brandukova, Y. S. Vygodskii, S. V. Vinogradova, *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63*, 345; g) T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis*, Academic Press, **1994**, S. 21; h) G. A. Molander, *Org. React.* **1994**, *46*, 211; i) G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307.
- [16] K. Mikami, A. Yoshida, S. Matsumoto, F. Feng, Y. Matsumoto, A. Sugino, T. Hanamoto, J. Inanaga, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 907.
- [17] K. Mikami, A. Yoshida, Y. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8515.
- [18] a) K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3949; b) *ibid.* **1989**, *111*, 1940.
- [19] (R)-(-)-Pantolacton als chirale Protonenquelle: U. Gerlach, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1283.

Hexamere Aggregate in kristallinem (Pentamethylcyclopentadienyl)gallium(I) bei 200 K**

Dagmar Loos, Elke Baum, Achim Ecker, Hansgeorg Schnöckel* und Anthony J. Downs

Professor Hans Bürger zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen einwertiger Metalle der Gruppe 13 mit organischen Liganden haben in letzter Zeit sowohl durch ihr synthetisches Potential als auch durch ihre ungewöhnliche Aggregation und ihre Strukturen Beachtung gefunden.^[1] Erst 1992 konnten erste Verbindungen wie $[\text{GaCp}]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$)^[2] und $[\text{Ga}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ ^[3] synthetisiert und charakterisiert werden. Darüber hinaus lassen sich mit dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Cp^*), der Metalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren kann, mehr oder weniger beständige Verbindungen $[\text{MCp}^*]$ mit $\text{M} = \text{Al}$,^[4] Ga ,^[5] In ^[6] oder Tl erhalten.^[7] All diese Verbindungen sind in der Gasphase monomer und haben ein MC_{10} -Skelett mit C_{5v} -Symmetrie ($\text{M} = \text{Al}$,^[8] Ga ,^[9] In ,^[6] oder Tl ^[10]). Im Festkörper liegt die Aluminiumverbindung als Tetramer mit einem zentralen Al_4 -Tetraeder vor, der vergleichsweise kurze Al-Al-Abstände aufweist;^[4] die Indiumverbindung besteht aus „Hexameren“ mit einer nahezu oktaedrischen In_6 -Anordnung mit außerordentlich langen In-In-Abständen;^[6] im Gegensatz dazu bildet die Thalliumverbindung polymere Zick-Zack-Ketten mit besonders langen $\text{Tl} \cdots \text{Tl}$ -Abständen.^[7] Wir beschreiben hier die Kristallstruktur der in dieser Reihe fehlenden Verbindung $[\text{GaCp}^*]$.

Es gelang uns, Einkristalle durch Kühlen einer geschmolzenen, reinen, frisch kondensierten Probe bei ca. $+4^\circ\text{C}$ in einer Pyrex-Kapillare zu züchten, was aus Lösung bislang nicht möglich war.^[11] Unter diesen Bedingungen bildeten sich aus dem Öl farblose Kristalle, die der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ angehören, wobei sich 18 GaCp^* -Einheiten in der hexagonalen „Dreifach-Zelle“ befinden;^[12] festes $[\text{GaCp}^*]$ ist daher isomorph mit $[\text{InCp}^*]$.^[6] Die Struktur dieser Galliumverbindung bei 200 K besteht also aus diskreten hexameren Aggregaten (Abb. 1) mit einem von einer Schale aus Cp^* -Liganden umhüll-

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. E. Baum, Dr. A. Ecker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

Prof. A. J. Downs, Dr. D. Loos
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde in Deutschland von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Post-Doktoranden-Stipendium für D. L. und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, in Großbritannien vom EPSRC. Auszüge der hier beschriebenen Resultate wurden bereits auf der XVIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Brisbane, im Juli 1996 vorgestellt.