

- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlimm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-406970 angefordert werden.
- [11] a) C. J. Burns, W. H. Smith, J. C. Huffman, A. P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3237–3238; b) J. G. Brennan, R. A. Andersen *ibid.* **1985**, *107*, 514–516; c) A. Zalkin, J. G. Brennan, R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1553–1554.
- [12] G. A. Bowmaker, A. Goerling, O. Häberlen, N. Rösch, G. L. Goodman, D. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **1992**, *32*, 577–581.
- [13] A. Nakamura, M. Aotake, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3456–3462.
- [14] a) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742; b) B. E. Bursten, A. Fang, *ibid.* **1983**, *105*, 6495–6496.
- [15] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3939–3941.
- [16] J. C. Bottaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 990.

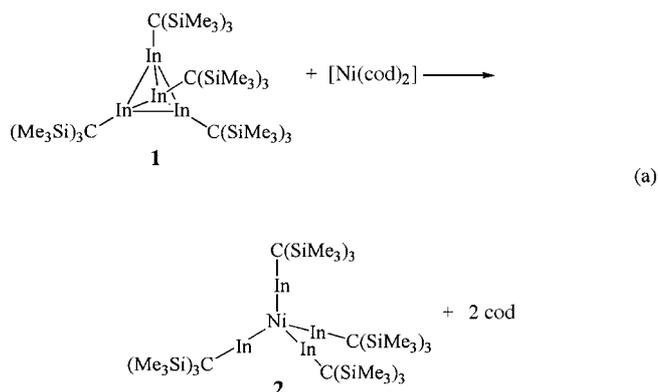
## [Ni{InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] – eine zu [Ni(CO)<sub>4</sub>] analoge metallorganische Nickel-Indium-Verbindung\*\*

Werner Uhl,\* Michael Pohlmann und Rudolf Wartchow

Die monomeren Alkyl-Element(I)-Verbindungen E–R mit dem sterisch anspruchsvollen Alkylrest C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und den einwertigen, koordinativ und elektronisch stark ungesättigten Elementen Ga, In und Tl wurden in den letzten Jahren in unserer Arbeitsgruppe eindeutig als Abbauprodukte der tetraedrischen Clusterverbindungen [E<sub>4</sub>{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] nachgewiesen.<sup>[1–3]</sup> Von der beständigsten Verbindung, GaC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ließ sich die Molekülstruktur durch Elektronenbeugung in der Gasphase oberhalb von 200 °C bestimmen.<sup>[4]</sup> Die im Festkörper nur schwach assoziierte Thalliumverbindung liegt in Benzol ausschließlich monomer vor,<sup>[3]</sup> während der Galliumcluster erst bei großer Verdünnung vollständig monomerisiert.<sup>[1]</sup> [In<sub>4</sub>{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] **1** ist der beständigste Cluster;<sup>[2]</sup> sein monomeres Molekülbruchstück ließ sich nicht durch Elektronenbeugung charakterisieren,<sup>[4]</sup> und selbst in verdünnten Lösungen wurde keine Dissoziation beobachtet.<sup>[2]</sup> Das Monomer InR wurde aber durch Abfangreaktionen mit Benzil in siedendem *n*-Hexan zumindest als Intermediat nachgewiesen.<sup>[5]</sup> Die monomeren Einheiten verfügen mit zwei leeren, senkrecht zueinander stehenden p-Orbitalen und einem freien Elektronenpaar an den Ga- oder In-Atomen über Grenzorbitale, die denen von Kohlenmonoxid ähnlich sind. Tatsächlich gelang durch Umsetzung von Carbonylübergangsmetallkomplexen mit dem Indiumcluster **1** der Austausch von CO-Gruppen gegen InR,<sup>[6]</sup> was einen neuen Zugang zu übergangsmetallorganischen Verbindungen mit Elementen

der dritten Hauptgruppe eröffnete, wobei ungewöhnliche Strukturelemente wie beispielsweise ein Fe<sub>2</sub>In<sub>3</sub>-Cluster gebildet wurden.<sup>[7]</sup> Von Schnöckel et al. wurden auch mit dem Aluminium(I)-cyclopentadienid AlCp\* zu CO-Komplexen analoge Verbindungen hergestellt.<sup>[8]</sup> Im Unterschied zu CO-Liganden besetzten die E–R-Fragmente bisher ausschließlich Brückenpositionen zwischen zwei Metallatomen; eine terminale Koordination wurde erst kürzlich durch Fischer et al. in der Verbindung [(CO)<sub>4</sub>Fe(AlCp\*)] nachgewiesen,<sup>[9]</sup> für die eine merkliche  $\pi$ -Rückbindung vom Metallatom zum Liganden berechnet wurde. Ausschließlich durch E–R-Liganden koordinierte Übergangsmetallatome – analog zu einkernigen, binären Carbonylkomplexen – waren unbekannt; erst diese würden die Isolobalität zwischen CO und E–R belegen und die Klasse der carbonylanalogen Verbindungen um einen bemerkenswerten Vertreter bereichern.

Für die Synthese eines Nickelkomplexes mit ausschließlich Indandiyresten (InR) als Liganden setzten wir wegen der leichteren Substituierbarkeit der Alkenliganden nicht [Ni(CO)<sub>4</sub>], sondern Bis(cyclooctadien)nickel [Ni(cod)<sub>2</sub>] ein. In Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen zur Reaktivität von **1** lassen sich Lösungen der Komponenten bei Raumtemperatur über mehrere Tage aufbewahren, ohne daß eine Reaktion eintritt, während die Umsetzung bei 50 °C bereits nach zwei Stunden beendet ist [Gl. (a)]. Nach Umkristal-



lisieren aus Cyclopentan erhält man dunkelrote Kristalle von **2** in einer Ausbeute von 76 %. Das Produkt ist außerordentlich hydrolyseempfindlich; NMR-Spektren zufolge entsteht durch die Reaktion mit Wasser die Verbindung [In<sub>4</sub>O(OH)<sub>6</sub>R<sub>4</sub>],<sup>[10]</sup> die sich durch Umkristallisieren nicht von **2** trennen läßt. Bei allen Operationen ist daher auf strengsten Wasserausschluß zu achten, und alle Lösungsmittel wurden zusätzlich mit *n*-Butyllithium getrocknet. Nach der Elementaranalyse handelt es sich bei **2** um die gesuchte Verbindung [Ni{InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>], und die kryoskopisch in Benzol ermittelte relative Molekülmasse ergibt den für das undissoziierte Molekül erwarteten Wert. Im UV/Vis-Spektrum verschwindet die für den In<sub>4</sub>-Cluster charakteristische Bande bei 490 nm,<sup>[2]</sup> statt dessen tritt die längstwellige Absorption bei 395 nm auf. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegt das Signal des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 61.6$  und ist damit gegenüber den Signalen in Verbindungen mit dreiwertigen Indiumatomen ( $\delta < 30$ )<sup>[11]</sup> um mehr als 30 ppm tieffeldverschoben. In den Komplexen mit verbrückenden InR-Liganden treten die

[\*] Prof. Dr. W. Uhl, Dipl.-Chem. M. Pohlmann  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg  
Fax: (+49) 441-798-3352

Dr. R. Wartchow  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

entsprechenden Signale bei  $\delta = 48$  bis 52 auf,<sup>[6]</sup> während in der Tetraindiumverbindung **1** das Signal infolge des delokalisierten elektronischen Systems im Cluster zu noch tieferem Feld verschoben ist ( $\delta = 72.0$ ).<sup>[2]</sup> **2** ist thermisch überraschend beständig und zersetzt sich erst oberhalb von 285 °C; eine Sublimation im Vakuum gelang jedoch nicht.

Verbindung **2** (Abb. 1) kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ <sup>[12]</sup> mit dem Molekülzentrum auf der speziellen kristallographischen Lage  $\bar{4}3m$ ; das Ni-Atom

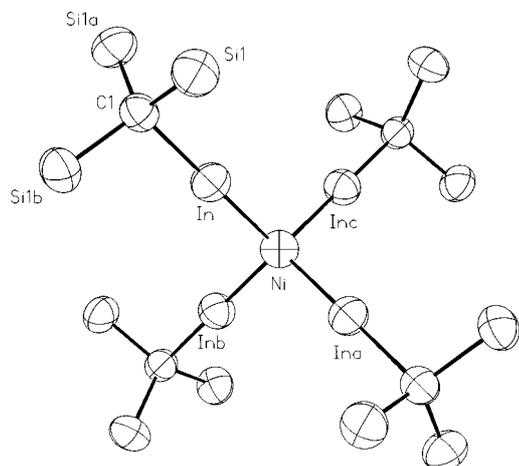


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Die Methylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: In-Ni 231.0(1), In-C1 219.5(13), C1-Si1 187.2(4), In-Ni-In 109.5, Ni-In-C1 180.0, In-C1-Si1 105.3(4).

ist daher unverzerrt tetraedrisch durch vier  $\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden koordiniert (In-Ni-In-Winkel  $109.5^\circ$ ), und die Ni-In-C-Einheiten mit den lediglich zweifach koordinierten In-Atomen sind exakt linear (Ni-In-C-Winkel  $180.0^\circ$ ). **2** ist damit isostrukturell zu  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  und den analogen Verbindungen mit  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Liganden wie  $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$  und  $[\text{Ni}(\text{CN-R})_4]$ .<sup>[13]</sup> Ähnlich verhält sich  $[\text{Ni}(\text{SnR}_2)_4]$ ;<sup>[14]</sup> die  $\text{SnR}_2$ -Liganden verfügen aber nicht über Grenzorbitale, die denen der InR-Liganden vollständig entsprechen. Trotz der hohen sterischen Belastung durch die voluminösen Substituenten ist der In-Ni-Abstand in **2** mit 231.0(1) pm deutlich kürzer als alle bisher beschriebenen vergleichbaren Bindungslängen. In Koordinationsverbindungen findet man Werte größer 244.6 pm (Mittelwert 269.2 pm<sup>[15-17]</sup>), und in Legierungen treten Abstände von 262 pm auf.<sup>[18]</sup> Die Summe der Kovalenzradien läßt sich auf ungefähr 260 pm abschätzen. Die in einigen Komplexen gefundenen kurzen Ni-In-Bindungslängen –  $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni-InBr}_2(\text{OPPh}_3)]$  244.6<sup>[16]</sup> und  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni-InBr}_2(\text{NC}_7\text{H}_{13})]$  246.2 pm<sup>[17]</sup> – werden auf Ni( $d\pi$ )-Ligand( $\sigma^*$ )-Wechselwirkungen zurückgeführt. Die In-In-Kontaktabstände in **2** betragen 377 pm und liegen im Bereich des doppelten van-der-Waals-Radius (380 pm); sie lassen keine bindende Wechselwirkung zwischen den In-Atomen erkennen. Das Ausmaß der durch die sehr kurze Ni-In-Bindung belegten  $\pi$ -Rückbindung in **2** ist unbestimmt; theoretische Untersuchungen bestätigen derartige Wechselwirkungen in  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{AlCp}^*)]$ ,<sup>[9]</sup> in dem allerdings die in Frage kommenden Orbitale am Aluminium teilweise durch den Cyclopentadienyl-Liganden beansprucht werden.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden zunächst getrocknet (Toluol über Na/Benzophenon, Cyclopentan über  $\text{LiAlH}_4$ ), anschließend mit lösungsmittelfreiem *n*-Butyllithium behandelt, im Vakuum destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. 300 mg (0.217 mmol) **1** und 65 mg (0.237 mmol)  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  wurden in 25 mL Toluol gelöst und bei 50 °C 2 h gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand aus Cyclopentan bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute an **2**: 240 mg (0.166 mmol, 76%), dunkelrote Kristalle. **2** kristallisierte mit wechselndem Gehalt an Cyclopentan, das durch sorgfältiges Evakuieren pulverisierter Proben vollständig zu entfernen war. Zersetzung (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 285 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.427$  (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.50$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 61.6 (InC); IR (Nujol, CsBr-Platten):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1263$  (m), 1250 (m) ( $\delta(\text{CH}_3)$ ); 1169 (vw), 1155 (vw), 1044 (w), 1020 (w); 864 (vs), 837 (vs), 774 (w), 721 (w) ( $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$ ); 669 (w) ( $\nu_{\text{as}}(\text{SiC})$ ); 644 (w), 613 (vw) ( $\nu_s(\text{SiC})$ ); 577 (m); 521 (vw), 465 (vw) ( $\nu(\text{InC})$ ); UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$  ( $\lg \epsilon$ ) = 250 (5.0), 280 (5.0), 395 (4.5); relative Molekülmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 1475, ber. 1444.3.

Eingegangen am 13. Oktober 1997 [Z11028]

**Stichwörter:** Cluster • Elektronenmangel • Indium • Isobalbeziehungen • Nickel

- [1] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [2] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1; siehe auch: R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 25.
- [3] W. Uhl, S. U. Keimling, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 64.
- [4] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schütz, *Organometallics* **1996**, *15*, 1146.
- [5] W. Uhl, S. U. Keimling, S. Pohl, W. Saak, R. Wartchow, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1269.
- [6] W. Uhl, S. U. Keimling, W. Hiller, M. Neumayer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1137; *ibid.* **1996**, *129*, 397.
- [7] W. Uhl, M. Pohlmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 2478.
- [8] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; C. Dohmeier, H. Krautscheid, H. Schnöckel, *ibid.* **1994**, *106*, 2570 bzw. **1994**, *33*, 2482; Übersicht: C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, *108*, 141 bzw. **1996**, *35*, 129.
- [9] J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70. Ein Komplex mit einem terminal koordinierten GaMe-Fragment, das allerdings durch TMEDA komplexiert ist, wurde beschrieben: M. M. Schulte, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer, *ibid.* **1996**, *108*, 489 bzw. **1996**, *35*, 424.
- [10] S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. T. L. Roberts, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 908.
- [11] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139; W. Uhl, R. Graupner, H. Reuter, *ibid.* **1996**, *523*, 227; B. Neumüller, F. Gahlmann, M. Schäfer, S. Magull, *ibid.* **1992**, *440*, 263; A. J. Carty, M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. Singh, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3637.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2**: Einkristalle aus Cyclopentan bei 0 °C, nicht im Vakuum getrocknet;  $\text{C}_{40}\text{H}_{108}\text{In}_4\text{NiSi}_{12} \cdot 2.7\text{C}_5\text{H}_{10}$ ; kubisch; Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ;  $a = 2608.7(3)$  pm;  $V = 17753(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.204$  g cm<sup>-3</sup>; Kristallabmessungen  $0.5 \times 0.5 \times 0.3$  mm<sup>3</sup>; Diffraktometer Stoe IPDS;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; 300 K; Meßbereich:  $4.4 < 2\theta < 47.8^\circ$ ; 200 Belichtungen,  $\Delta\varphi = 1.1^\circ$ ; 704 unabhängige Reflexe; 332 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ;  $\mu = 1.419$  mm<sup>-1</sup>, Programme SHELXTL PLUS REL. 4.1 und SHELXL-93, 54 Parameter;  $R1 = 0.037$  und  $wR2$  (alle Meßwerte) = 0.085; max./min. Restelektronendichte:  $0.30 / -0.50 \times 10^{30}$  e m<sup>-3</sup>. Aufgrund der kristallographischen Lage ( $b, \bar{4}3m$ ) sind die C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen rotationsfehlgeordnet; für die Si-Atome ergeben

sich sechs Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0,5; zwei der SiMe<sub>3</sub>-Methylgruppen liegen auf einer Spiegelebene bezüglich der beiden Si-Positionen, die dritte besetzt zwei Positionen ober- und unterhalb dieser Ebene. Die Cyclopentanmoleküle sind über kristallographische Symmetrieelemente stark fehlgeordnet; Positionen für Wasserstoffatome wurden nicht berechnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100676“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen, *Organometallics* **1993**, *12*, 1481; J. C. Marriott, J. A. Salthouse, M. J. Ware, J. M. Freeman, *Chem. Commun.* **1970**, 595; C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1343; M. B. Hursthouse, K. J. Izod, M. Motevalli, P. Thornton, *Polyhedron* **1994**, *13*, 151; E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209; zit. Lit.
- [14] M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 359.
- [15] F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5536; R. E. Marsh, I. Bernal, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 300; R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 748; R. A. Fischer, E. Herdtweck, T. Priermeier, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 934; R. A. Fischer, S. Nlate, H. Hoffmann, E. Herdtweck, J. Blümel, *Organometallics* **1996**, *15*, 5746; J. J. Schneider, U. Denninger, J. Hagen, C. Krüger, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1433.
- [16] J. Weiss, T. Priermeier, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 71.
- [17] J. Weiss, A. Frank, E. Herdtweck, S. Nlate, M. Mattner, R. A. Fischer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 297.
- [18] R. A. Fischer, M. Kleine, O. Lehmann, M. Stuke, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1863.

## Selektive Aktivierung von Ar-Cl- und Ar-C-Bindungen mit Eisen(II)-Komplexen\*\*

Géraldine Poignant, Sourisak Sinbandhit, Loïc Toupet, Véronique Guerchais\*

Reaktionen, bei denen durch Übergangsmetalle Bindungen selektiv aktiviert werden, sind zur Zeit unter präparativen und mechanistischen Gesichtspunkten von Interesse. Diese

[\*] Dr. V. Guerchais, G. Poignant  
UMR 6509 CNRS-Universität de Rennes 1  
„Organométalliques et Catalyse:  
Chimie et Electrochimie Moléculaires“  
Beaulieu, Université de Rennes 1  
F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 299-281646  
E-mail: guerchai@univ-rennes1.fr

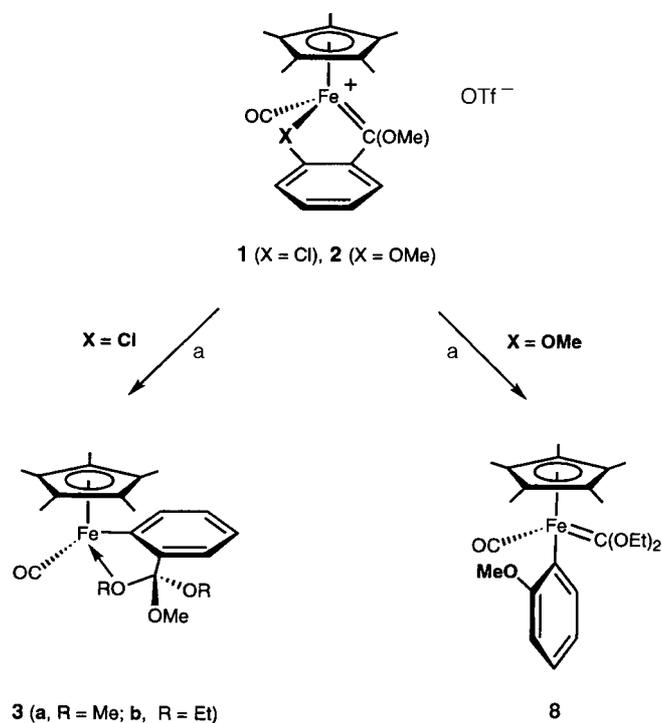
Dr. S. Sinbandhit  
Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (C.R.M.P.O.)  
Beaulieu, Université de Rennes 1  
F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

Dr. L. Toupet  
UMR 6626 Groupe Matière Condensée et Matériaux  
Beaulieu, Université de Rennes 1  
F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und vom Human-Capital-Mobility-Programm der EU (Nr. 940501) gefördert. Wir danken der „Région Bretagne“ für ein Stipendium an G.P. und Dr. P. Guénot für die Unterstützung bei den massenspektrometrischen Messungen.

fundamentalen Prozesse spielen insbesondere in der Chemie von Carbenen und Arenen eine wichtige Rolle.<sup>[1, 2]</sup> So sind die elektrophilen Arylcarben-Chelatkomplexe **1** (X = Cl) und **2** (X = OMe) gut dazu geeignet, neue Reaktionen innerhalb der Koordinationssphäre zu vermitteln, da die chelatisierende Gruppe X entweder durch das Lewis-saure Organoisenfragement aktiviert<sup>[3, 4]</sup> oder leicht abgespalten werden kann, was zu einer freien Koordinationsstelle führt.<sup>[5, 6]</sup> Wir berichten hier über die Reaktivität von **1** und **2**<sup>[5]</sup> gegenüber Alkoxiden. Das Ergebnis der Reaktion hängt vom Charakter der Chelatgruppe ab; es konnten selektiv Ar-Cl- und Ar-C-Bindungen aktiviert werden.

Der Komplex **1** reagiert mit Alkoxiden RONa glatt zu den unerwarteten neutralen Chelatkomplexen **3a** (R = Me) und **3b** (R = Et), die aus Pentan als stabile schwarze Kristalle in 83–89% Ausbeute isoliert wurden (Schema 1). Beide ent-



Schema 1. a) RONa (3 Äquiv.)/ROH, THF, –80 °C →Raumtemperatur. TfO = Trifluormethansulfonat.

halten jeweils zwei weitere Alkoxygruppen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C) von **3a** zeigt drei breite Signale für die Methoxysubstituenten, eines entspricht der koordinierten OMe-Gruppe, die anderen beiden Gruppen sind diastereotop. Beim Erwärmen koaleszieren diese Signale (T<sub>C</sub>(300 MHz) = 42 °C) und geben ein Singulett bei δ = 2.90, was auf einen bezogen auf die NMR-Zeitskala freien Austausch hindeutet. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **3b** zeigen jeweils zwei gut aufgelöste und unterscheidbare Paare von Methyl- und Methylen-Signalen, was auf zwei verschiedene Ethoxygruppen hinweist. Darüber hinaus tritt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 25 °C für eine der Methylengruppen ein AB-System bei δ = 3.00 und 2.78 (<sup>2</sup>J(H,H) = 10 Hz) auf, wenn man das entsprechende Methylsignal bei δ = 0.98 selektiv <sup>1</sup>H-entkoppelt.