

- [33] J. Dreves, I. Hofmann, H. Hugenschmidt, C. Wittig, H. Madjar, M. Muller, J. Wood, G. Martiny-Baron, C. Unger, D. Marmé, *Cancer Res.* **2000**, *60*, 4819–4824.
- [34] D. H. Boschelli, *Drugs Future* **1999**, *24*, 515–537.
- [35] Siehe z. B.: G. Bold, K.-H. Altmann, J. Frei, M. Lang, P. W. Manley, P. Traxler, B. Wietfeld, J. Brüggen, E. Buchdunger, R. Cozens, S. Ferrari, P. Furet, F. Hofmann, G. Martiny-Baron, J. Mestan, J. Rösel, M. Sills, D. Stover, F. Acemoglu, E. Boss, R. Emmenegger, L. Lässer, E. Masso, R. Roth, C. Schlachter, W. Vetterli, D. Wyss, J. M. Wood, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2310–2323, und zit. Lit.
- [36] Tie-2 a) P. Stahl, L. Kissau, R. Mazitschek, A. Giannis, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1222–1226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1174–1178; b) L. D. Arnold, D. J. Calderwood, R. W. Dixon, D. N. Johnston, J. S. Kamens, R. Munschauer, P. Rafferty, S. E. Ratnofsky, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2167–2170; c) A. F. Burchat, D. J. Calderwood, G. C. Hirst, N. J. Holman, D. N. Johnston, R. Munschauer, P. Rafferty, G. B. Tometzki, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2171–2174; VEGFR-3: d) V. Kirkin, R. Mazitschek, J. Krishnan, A. Steffen, J. Waltenberger, M. S. Pepper, A. Giannis, J. P. Sleeman, *Eur. J. Biochem.* **2001**, *268*, 5530–5540.

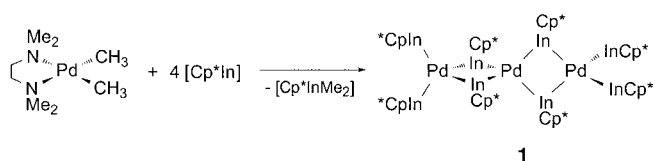
[Pd₃(InCp*)₄(μ₂-InCp*)₄]: drei linear angeordnete Palladium-Atome in einer fluktuierenden Verpackung aus acht [Cp*In]-Liganden**

Tobias Steinke, Christian Gemel, Manuela Winter und Roland A. Fischer*

Im Jahre 1999 äußerten Murugavel und Chandrasekhar in einem „Highlight“ in dieser Zeitschrift über metallorganische Verbindungen von einwertigen Elementen der 13. Gruppe die Vermutung, dass diese Verbindungen als Liganden in der Übergangsmetallchemie „wahrscheinlich einen immensen Einfluß darauf haben, wie man künftig neue Metall-Metall-Bindungen herstellt ... und wir in der Zukunft zweifellos Zeugen der Herstellung vieler neuer Clustertypen sein werden.“^[1] Die in den Jahren 1998 von Uhl et al. und 1999 von Jutzi et al. beschriebenen, einkernigen homoleptischen Komplexe [M{EC(SiMe₃)₃}]₄ (M = Ni, E = Ga; M = Pt, E = In)^[2] und [Ni(GaCp*)₄]^[3] (Cp* = Pentamethylcyclopentadienid) legten diese Perspektive nahe. Bis dahin waren nicht zuletzt infolge unserer Arbeit über [(CO)₄Fe(AlCp*)]^[4] hauptsächlich Komplexe dieser neuen, zu CO isolobalen Liganden ER (E = Al, Ga, In; R = Alkyl, Aryl) an Carbonylmetall-Fragmenten [(CO)_nM_a] untersucht worden.^[5,6] Konstitution und strukturelle Charakteristika der neuen [Cp*Ga]-

substituierten Ni₄- und Rh₆-Carbonylcluster von Jutzi et al.^[3,7] oder der Komplex [(CpNi)(μ-AlCp*)₂] von Schnöckel et al.^[8] leiten sich unmittelbar von den Grundtypen der Metallocarbonyle ab. Eine heuristisch ebenso wertvolle Analogie der ER-Liganden zu Phosphanen ergibt sich z. B. anhand der von [Pt(PR₃)₄] abgeleiteten Serie [(dcpe)Pt(ER)₂] (dcpe = Bis(dicyclohexyl)phosphanylethan).^[9] Mit dem aus [Pt(η²-C₂H₄)₃] und überschüssigem [GaCp*] selektiv zugänglichen Pt₂Ga₅-Komplex [Pt₂(GaCp*)₂(μ₂-GaCp*)₃] fanden wir unlängst das erste Beispiel für einen homoleptischen Vertreter einer neuen Reihe [M_a(ER)_b] (b > a > 1), zu dem es keine strukturanalogen Carbonyl- oder Phosphankomplexe gibt.^[10] Weitergehende Untersuchungen führten uns zu der Titelverbindung [Pd₃(InCp*)₄(μ₂-InCp*)₄] (**1**).

Wird gemäß Schema 1 [(tmeda)Pd(CH₃)₂] (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin) mit [InCp*] im Überschuss in Hexan-Lösung bei 60 °C umgesetzt, so bildet sich



Schema 1. Herstellung von **1** aus [(tmeda)Pd(CH₃)₂] und [Cp*In].

nicht wie zunächst vermutet [Pd(InCp*)₄], sondern quantitativ der dreikernig Komplex [Pd₃(InCp*)₄(μ₂-InCp*)₄] (**1**), der aus Benzol in Form von großen, wohlgeformten, tiefroten Einkristallen in sehr guten, reproduzierbaren Ausbeuten um 90 % analysenrein anfällt. Die Molekülstruktur von **1** im Festkörper (Abbildung 1)^[11] entspricht drei kantenverknüpften PdIn₄-Tetraedern mit einer um ca. 10° von der Linearität abweichenden Anordnung der drei zentralen Pd-Atome (Abbildung 2). Die Verzerrung der drei PdIn₄-Tetraeder zeigt sich an den In-Pd-In-Winkeln, die für terminale In-Atome etwas kleiner (101.3° und 104.0°) und für verbrückende

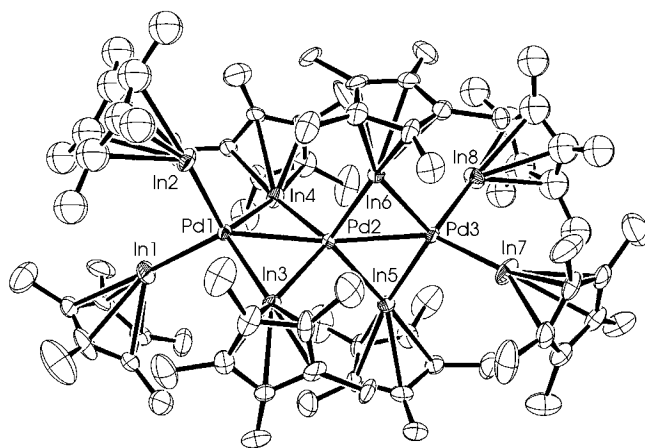


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **1** (Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cp*_{Zentrum}-In1 2.247, Cp*_{Zentrum}-In2 2.343, Cp*_{Zentrum}-In3 2.239, Cp*_{Zentrum}-In4 2.236, Cp*_{Zentrum}-In5 2.231, Cp*_{Zentrum}-In6 2.246, Cp*_{Zentrum}-In7 2.276, Cp*_{Zentrum}-In8 2.31; Cp*_{Zentrum}-In1-Pd1 153.8, Cp*_{Zentrum}-In2-Pd1 147.3, Cp*_{Zentrum}-In7-Pd3 174.3, Cp*_{Zentrum}-In8-Pd3 157.0.

[*] Prof. Dr. R. A. Fischer, T. Steinke, Dr. C. Gemel, M. Winter
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II - Organometallics & Materials
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49)234-321-4174
E-mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

[**] Organoerdmetallkomplexe von d-Block-Elementen, XXVII. Mitteilung. Die Autoren danken der Degussa AG für großzügige Chemikalienspenden. – XXVI. Mitteilung: Lit. [9b].

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

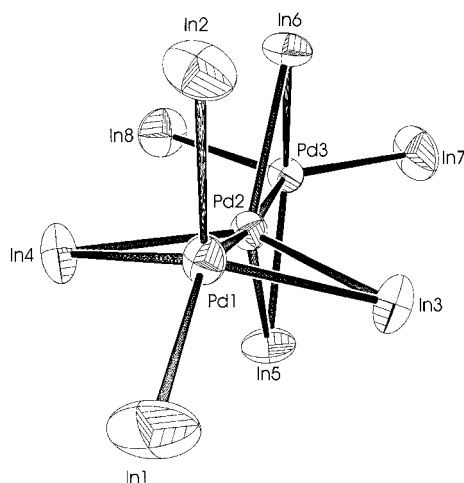
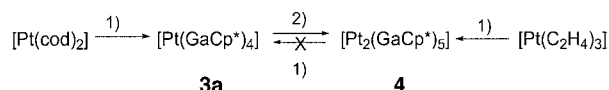


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Pd- und In-Atome von **1** (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-Pd2 2.7762(14), Pd2-Pd3 2.7747(14), Pd1-In1 2.5397(15), Pd1-In3 2.5831(14), Pd2-In3 2.6319(14), Pd2-In5 2.6258(14), Pd3-In5 2.5962(14), Pd3-In7 2.5520(15); Pd1-Pd2-Pd3 169.52(5), In1-Pd1-In2 101.24(5), In3-Pd1-In4 113.96(5), In3-Pd2-In4 110.70(5), In5-Pd2-In6 114.76(5), In5-Pd3-In6 16.60(5), In7-Pd3-In8 104.00(6), In3-Pd1-Pd2-In4 157.66(6), In6-Pd2-Pd3-In5 173.33(5).

(114.0° bis 116.6°) etwas größer als 109° sind. Entsprechend weichen auch die Diederwinkel In3-Pd1-Pd2-In4 und In6-Pd2-Pd3-In5 von der Planarität ab (22.34° und 6.67°). Die beiden verbrückenden In-Atome mit der stärkeren Abweichung (In3, In4) sind in Form einer Schmetterling-ähnlichen Struktur auf die durch den Pd-Pd-Pd-Winkel leicht geöffnete Seite gebogen. Die terminalen Pd-In-Abstände (2.54 bis 2.57 Å) sind etwas kleiner als die verbrückenden (2.58 bis 2.61 Å), wobei die Pd-In-Abstände um das zentrale Atom Pd2 am größten sind (rund 2.63 Å). Für die intermetallische Phase Pd₃In₇ mit 8-fach koordiniertem Palladium wurden Werte von 2.76 bis 2.79 Å gefunden.^[12] Die Pd-Pd-Abstände von 2.78(1) Å und 2.77(1) Å schließen eine bindende Pd⁰-Pd⁰-Wechselwirkung nicht aus, wie z.B. der Vergleich mit dem vierkernigen Cluster [Pd₄(CO)₅(PPh₃)₄] mit bindenden Pd-Pd-Abständen von 2.75–2.77 Å zeigt. Der nichtbindende Pd-Pd-Abstand im selben Molekül beträgt hingegen 3.21 Å.^[13] Die In-Cp*_{Zentrum}-Abstände sind für die terminalen Positionen (2.28 bis 2.34 Å) etwas größer als für die verbrückenden (2.23 bis 2.25 Å) und der Situation im freien Liganden ganz ähnlich (Gasphase: 2.29 Å;^[14] Feststoff: 2.30 Å^[15]). Dies spricht für kaum polare Pd-In-Bindungen wie im Komplex [(dcpe)Pt(InCp*)₂] (2.28 Å)^[9b] anders als in [(CO)₅Cr(InCp*)] mit einem auf 2.17 Å verkleinerten In-Cp*_{Zentrum}-Abstand.^[3] Die Pd-In-Cp*_{Zentrum}-Winkel weichen teilweise stark von 180° ab (144.7° bis 174.3°), lassen aber keinen systematischen Unterschied zwischen verbrückenden und terminalen Liganden erkennen. Diese und die anderen oben beschriebenen Verzerrungen gehen wohl auf sterische Überfüllung zurück. Ähnliches wurde auch für [Ni(GaCp*)₄] gefunden.^[3]

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1** in C₆D₆ weisen bei Raumtemperatur ein einziges Signal bzw. einen einzigen Signalsatz für die C₅Me₅-Liganden auf. Bis –30 °C ([D₈]Toluol) konnte weder eine Dekoaleszenz noch eine Verbreiterung der Signale beobachtet werden. Offenbar findet ein

schneller Austausch der [InCp*]-Liganden statt. Bei –80 °C lässt sich eine Aufspaltung des Signals in zwei Signale bei 2.26 und 2.16 ppm beobachten, deren Integrale im Verhältnis 1:3 zueinander stehen. Inwieweit die Struktur von **1** in Lösung der im Festkörper entspricht, ist noch zu klären. Dagegen ist der zu **1** verwandte Pt₂Ga₅-Komplex [Pt₂(GaCp*)₂(μ₂-GaCp*)₃] (**4**) in Lösung nicht fluktuierend.^[10] Versuche, einkerniges [Pd(InCp*)₄] (**2**) aus **1** und einem Überschuss an [InCp*] herzustellen, schlugen fehl. Eine Mischung aus **1** und [InCp*] (1:4) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum jedoch eine Koaleszenz der Signale von **1** (δ = 2.12 ppm) und [InCp*] (δ = 2.04 ppm) bei δ = 2.07 ppm (erwartet bei δ = 2.09 ppm). Das aus dieser Lösung auskristallisierte Produkt erwies sich aber als reines **1**. Im Unterschied dazu sind die zu **2** analogen, neuen M-Ga-Komplexe [Pt(GaCp*)₄] (**3a**) aus [Pt(cod)₂] (cod = *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien) und [Pd(GaCp*)₄] (**3b**) aus [(tmeda)-Pd(CH₃)₂] und [GaCp*] im Überschuss quantitativ erhältlich^[16] und vervollständigen nun die homologe Reihe [M(GaCp*)₄] (M = Ni,^[3] Pd, Pt). Außerdem ist der zur Titelverbindung **1** verwandte, zweikernige Pt-Komplex [Pt₂(GaCp*)₂(μ₂-GaCp*)₃] (**4**) auch durch Kombination von [Pt(GaCp*)₄] (**3**), [Pt(cod)₂] und [GaCp*] im exakten Molverhältnis 1:1:1 (Schema 2) zugänglich. Die Umsetzung von **4**

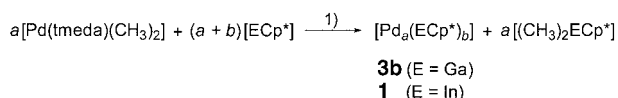


Schema 2. Allgemeines Schema zur Herstellung von homoleptischen Pt⁰-[GaCp*]-Komplexen. 1) Überschuss an [Cp*Ga], 2) [Pt(cod)₂] und 1 Äquiv. [Cp*Ga] in Toluol.

mit [GaCp*] bei 25 °C führt aber nur sehr langsam und unvollständig zu **3a** zurück. Auch lässt sich **3a** nicht aus [Pt(η²-C₂H₄)₃] und einem Überschuss an [GaCp*] herstellen: Man isoliert ausschließlich **4**. Offensichtlich existiert ein komplexeres Zusammenspiel von kinetischen Faktoren sowie Assoziations-/Dissoziationsgleichgewichten. Zumindest für das fluktuierende Pd/In-System könnten darüber hinaus auch schwach unterschiedliche Gitterenergien der Molekulkristalle alternativer Produkte für die gegenüber **2** so bevorzugte Bildung von **1** auch bei Überschuss an [InCp*] verantwortlich sein.^[11]

Kehren wir zur Synthese der Titelverbindung **1** zurück (siehe Schema 1). Die Bildung von [Pd(PR₃)₄] aus [(tmeda)-Pd(CH₃)₂] und Phosphanen erfolgt unter PR₃ induzierter reduktiver Eliminierung von Ethan und Substitution von tmeda durch PR₃.^[17] Insofern war bei der Umsetzung von [InCp*] mit [(tmeda)Pd(CH₃)₂] im Molverhältnis 4:1 durchaus die Bildung von [Pd(InCp*)₄] (**2**) zu erwarten. Auch bei der verwandten Synthese der PtE₂-Komplexe [(dcpe)Pt(ER)₂]^[9] (E = Al, Ga, In; R = C(SiMe₃)₃, Cp*) aus [(dcpe)Pt(H)(CH₂tBu)] und exakt zwei Moläquivalenten ER in Methylcyclohexan fanden wir eine auffällig beschleunigte Bildung der Produkte (100% Umsatz in 20–30 min bei 70 °C)^[18] im Vergleich zur unimolekularen Eliminierung von Neopentan aus [(dcpe)Pt(H)(CH₂tBu)] im selben Lösungsmittel (t_{1/2} = ca. 2 h bei 70 °C).^[19] Dagegen gewinnt bei der Umsetzung von [(tmeda)Pd(CH₃)₂] mit [GaCp*] und [InCp*]

ein zweiter Reaktionskanal an Bedeutung: Die Reduktion von Pd^{II} zu Pd⁰ wird entsprechend Schema 1 und Schema 3 von einer Methylgruppenübertragung auf das Ga- bzw. In-Zentrum begleitet, also einer Oxidation zu einem Ga^{III}- bzw.



Schema 3. Allgemeines Schema zur Herstellung von homoleptischen Pd⁰-[GaCp*]- und -[InCp*]-Komplexen. Für E = Ga, $a = 1$ und $b = 4$ (**3b**); für E = In, $a = 3$, $b = 8$ (**1**).

In^{III}-Nebenprodukt.^[20] Im NMR-Experiment konnten nur noch Spuren von Ethan nachgewiesen werden. Die für CO-Komplexe bekannten, klassischen Reaktionstypen der „Insertion“ in M-C(Alkyl)-Bindungen sowie der „reduktiven Eliminierung“ lassen sich also auf [GaCp*]- und [InCp*]-Liganden übertragen. Versuche mit [(tmeda)PdCl₂] zeigten zwar, dass prinzipiell auch eine Reduktion von Palladium(II)-chloriden durch [InCp*] und [GaCp*] unter Bildung von [Cp*ECl₂] erfolgt, allerdings verlaufen die Reaktionen weniger selektiv und liefern schlechtere Ausbeuten.

Unsere Resultate bestätigen die eingangs zitierte Vermutung, dass die Liganden [GaCp*] und [InCp*] ein erhebliches koordinationschemisches Potenzial haben, das über die Analogie zu CO-Liganden hinausgeht. Zu erwähnen ist daher auch die Beobachtung, dass die Photolyse einer C₆D₆-Lösung von **1** (25 °C, 2 h, 150 W) zur selektiven Abspaltung der Cp*-Verpackung der Pd₃In₈-Einheit in Form von Decamethylfulvalen führt. Den gebildeten metallischen Niederschlag untersuchen wir derzeit. Eine Brücke zur aktuellen Chemie gemischtmetallischer Nanopartikel und Kolloide deutet sich an.

Experimentelles

1: Eine Lösung von [(tmeda)Pd(CH₃)₂] (0.100 g, 0.396 mmol) in Hexan (4 mL) wurde mit 4 Äquivalenten [InCp*] (0.396 g, 1.584 mmol) in Hexan (10 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h auf 60 °C erwärmt, wobei ein roter, kristalliner Feststoff ausfiel. Nach Umkristallisation aus Benzol wurden die Kristalle durch Abdekantieren (Kanüle) der Mutterlauge isoliert, mehrmals mit Hexan gewaschen und im Argon-Strom getrocknet. Ausbeute: 0.275 g, 90 %. Zersetzungspunkt 81 °C; ¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz, 25 °C): $\delta = 2.12$ ppm (s, 120H); ¹³C-NMR (C₆D₆, 250 MHz, 25 °C): $\delta = 113.7, 11.2$ ppm; Elementaranalyse (%): ber. für C₈₀H₁₂₀In₈Pd₃C₆D₆: C 42.97; H 5.53, gef.: 42.79, 5.64.

Eingegangen am 27. Juni 2002 [Z19628]

- [1] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1289–1293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1211–1215.
- [2] a) W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007–1009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 961–963; b) W. Uhl, S. Melle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2043–2045; c) W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3778–3780.
- [3] P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462–4464.
- [4] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70–72.

- [5] a) P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314; b) W. Uhl, M. Pohlmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 2478–2480, zit. Lit.
- [6] J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693.
- [7] E. V. Grachova, P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stämmler, S. P. Tunik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 302–304.
- [8] C. Dohmeier, H. Krautscheid, H.-G. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2570–2571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2482–2483.
- [9] a) D. Weiss, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2000**, *19*, 4583–4588; b) D. Weiss, M. Winter, K. Merz, A. Knüfer, R. A. Fischer, *Polyhedron* **2002**, *21*, 535–542.
- [10] D. Weiss, M. Winter, R. A. Fischer, C. Yu, K. Wichmann, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2000**, 2495–2496.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **1**-C₆D₆: Kristallabmessungen: $0.35 \times 0.28 \times 0.20$ mm, triklin, $P\bar{1}$, $a = 12.826(3)$, $b = 16.146(4)$, $c = 25.215(6)$ Å, $\alpha = 97.595(4)$, $\beta = 101.316(4)$, $\gamma = 111.313(4)^\circ$, $V = 4650.0(18)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.657$ mg m⁻³, $2\theta_{\text{max.}} = 50.160$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 213(3)$ K. 23 924 gemessene Reflexe (16 005 einzigartig) wurden auf einem Bruker-axs-SMART-Diffraktometer gemessen ($R(\text{int}) = 0.0322$). Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-97. Die endgültigen Werte für $R1$ und $wR2(F^2)$ betragen 0.0705 bzw. 0.2253. Die Ursache des unbefriedigend hohen Wertes für $wR2$ ist noch nicht völlig geklärt und Gegenstand laufender Untersuchungen. Die Cp*-Ringe an In2 und In8 wurden isotrop verfeinert und die interatomaren Abstände und Winkel innerhalb aller Cp*-Ringe wurden fixiert. Die Cp*-Ringe sind fehlgeordnet. Die Zelle enthält andere Atome, die wahrscheinlich Benzolmolekülen zuzuordnen sind, die aber nicht eindeutig zugeordnet und verfeinert werden können. Wie die Molekülstruktur von **1** erkennen lässt, erlaubt der hohe sterische Anspruch der Cp*-Liganden keine über die Dreikernigkeit hinausgehende Oligomerisierung der [Pd(InCp*)₂]-Einheiten. Der Schlüssel zur Synthese von [Pd(InCp*)₂]_{*n*} ($n > 3$) liegt also im Design neuer, sterisch anspruchsvollerer, dennoch gut löslicher Liganden des Typs In(CpR) (R = Alkyl). CCDC-187560 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] U. Häussermann, M. Elding-Pontén, C. Svensson, S. Lidin, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1007–1015.
- [13] R. D. Feltham, G. Elbaze, R. Ortega, C. Eck, J. Dubrawski, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1503–1510.
- [14] O. T. Beachley, Jr., A. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346–356.
- [15] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666–4668.
- [16] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] a) W. de Graaf, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1989**, *8*, 2907–2917; b) J. Krause, G. Cestarc, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9807–9823.
- [18] D. Weiss, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2001**.
- [19] a) M. Hackett, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1436–1448; b) M. Hackett, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1449–1462.
- [20] Identifizierung der Ga^{III}- und In^{III}-Nebenprodukte durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 250 MHz, 25 °C). [Cp*Ga(CH₃)₂]: ¹H-NMR: $\delta = -0.15$ ppm; ¹³C-NMR: $\delta = -7.8$ ppm. [Cp*In(CH₃)₂]: ¹H-NMR: $\delta = -0.11$ ppm; ¹³C-NMR: $\delta = -6.9$ ppm.