

Methylgallium als terminaler Ligand in $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^{+*}$

Thomas Cadenbach, Christian Gemel, Denise Zacher und Roland A. Fischer*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 60. Geburtstag gewidmet

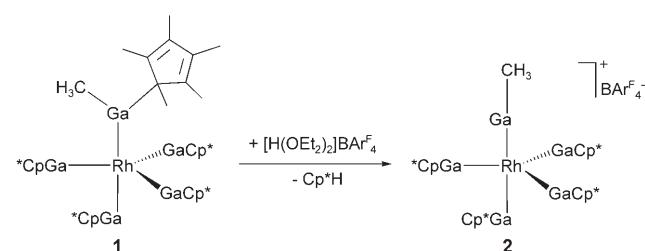
Als „exotische“ Liganden an Übergangsmetallzentren M wecken carboide Gruppe-13-Metallverbindungen ER (E = Al, Ga, In; R = sperriger Substituent: z. B. Alkyl, Aryl, C_5Me_5 (Cp^*), Bisketiminat, Amidinat, Guanidinat) großes Interesse, da ihre Eigenschaften mit denen der verwandten Borylene^[1a,b] und N-heterocyclischen Carbene (NHCs) verglichen werden können.^[1c-f] Insbesondere Komplexe mit ECp^* -Liganden zeigen eine interessante Reaktivität, die durch die schwache Bindung und die Möglichkeit einer haptotropen Verschiebung der Cp^* -Ringe hervorgerufen wird. Dadurch verändert sich die Elektrophilie des Gruppe-13-Zentrums E,^[2] sodass beispielsweise die selektive Protolyse von koordiniertem GaCp^* möglich wird: Die Umsetzung des Komplexes $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}^{\text{F}}$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) führt dabei über das Intermediat $[(\text{GaCp}^*)_4\text{PtH}]^+$ nach anschließender Eliminierung von Cp^*H zu dem Dimer $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{Ga})(\text{GaCp}^*)_7]^{2+}$. Mithilfe des Ga^+ -Transferreagens $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*]^+$ wurde der Komplex $[(\text{GaCp}^*)_4\text{PtGa}]^+$ erzeugt, in dem nacktes Ga^+ als starker σ/π -Akzeptorligand ohne σ -Donoreigenschaften bindet.^[3]

In diesem Zusammenhang versuchten wir, sonst nur schwer zugängliche GaR-Einheiten durch protolytische Spaltung von Cp^*H aus koordinierten $\text{Ga}(\text{R})\text{Cp}^*$ -Gruppen zu erzeugen. Die Auswahl an Substituenten R für monovalente Verbindungen ER ist aufgrund der Instabilität von E^I bezüglich einer Disproportionierung zu E⁰ und E^{III} begrenzt.^[4] So wurde beispielsweise freies Methylgallium bisher ausschließlich durch Matrixstudien bei tiefen Temperaturen untersucht.^[5] Bislang sind nur sehr wenige Komplexe von ER-Liganden mit kleinen Substituenten R ohne π -Donor/Akzeptor-Eigenschaften bekannt, darunter das Anion $[(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2\text{GaCH}_3]^-$ sowie das Dimer $[(\text{Cp}^*\text{IrAlEt})_2]$.^[6,7] Dabei ist zu beachten, dass der Ligand ER in allen Komplexen verbrückend (dreifach koordiniert) gebunden ist, was direkte Vergleiche mit terminalen (zweifach koordinierten) ER-Liganden ausschließt. Analog hierzu wurde erst jüngst über die Synthese des ersten terminalen Alkylborylen-Kom-

plexes $[\text{Cp}(\text{CO}_2)\text{MnBtBu}]$ berichtet. Die Mn-BR-Bindung ($\text{R} = t\text{Bu}$) wurde dabei als schwach polar, aber mit signifikantem π -Rückbindungsanteil beschrieben.^[1b]

Die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{cod})(\text{py})]$ mit einem Überschuss an GaCp^* in Hexan führt bei Raumtemperatur zu einer Substitution der labilen Liganden Pyridin (py) und 1,5-Cyclooctadien (cod) sowie zu einer Insertion des Carbenoids GaCp^* in die Rh- CH_3 -Bindung unter Bildung des ausschließlich Gallium-koordinierten Neutralkomplexes $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\eta^1\text{-Cp}^*\text{GaCH}_3)]$ (**1**) in 89% Ausbeute (Schema 1). Wir haben bereits zuvor ähnliche Insertionen in Rh-X-Bindungen diskutiert (X = Cl, CH_3).^[2a,8] Verbindung **1** ist bei Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre stabil und löst sich gut in nichtkoordinierenden, unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol oder Toluol. Das ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur in C_6D_6 zeigt zwei scharfe Singulets mit einem Integralverhältnis von ungefähr 75:3, die in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -100°C in drei Signale mit einem Integralverhältnis von ca. 15:60:3 aufspalten. Diese Beobachtung wird durch einen fluktuationalen Prozess erklärt, der bei Raumtemperatur zum Austausch der CH_3 - und/oder Cp^* -Gruppen zwischen allen Galliumzentren führt.

Beim Kühlen einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von **1** auf -30°C wurden nach 12 Stunden Kristalle für Röntgenbeugungsuntersuchungen erhalten. Verbindung **1** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4(2)/m$. Der Komplex weist im Festkörper eine trigonal-bipyramidale Struktur auf, was mit den Ergebnissen der Tieftemperatur-NMR-Studien im Einklang ist. Die axialen Positionen werden durch einen GaCp^* -Liganden sowie durch den $\eta^1\text{-Cp}^*\text{GaMe}$ -Liganden besetzt, der aus der Insertion resultiert. Dabei sind die axialen Rh-Ga-Bindungen mit 242.98(13) pm im Fall von $\eta^1\text{-Cp}^*\text{GaMe}$ und 239.41(13) pm für GaCp^* trotz der unterschiedlichen Koordination überraschenderweise sehr ähnlich (für weitere Strukturdetails siehe die Hintergrundinformationen). Die Zugabe eines Äquivalents an kristallinem $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}^{\text{F}}$ zu einer Fluorbenzol-Lösung von **1** führt bei -30°C zur Protolyse von **1** unter sofortigem Farbwechsel von Rot zu Hellgelb (Schema 1).

Schema 1. Protolyse von **1** in Fluorbenzol.

[*] T. Cadenbach, Dr. C. Gemel, D. Zacher, Prof. Dr. R. A. Fischer
Inorganic Chemistry II – Organometallics & Materials
Ruhr-Universität Bochum, 44870 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4174
E-Mail: roland.fischer@rub.de
Homepage: <http://www.ruhr-uni-bochum.de/aci2/>

[**] Wir danken Prof. Dr. G. Frenking (Marburg) für wertvolle Diskussionen und Hilfe bei den quantenchemischen Rechnungen. T.C. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für ein Stipendium.

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

Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in diese Lösung bei 25 °C konnten in 78 % Ausbeute hellgelbe Einkristalle des Salzes $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]\text{BAR}_4^F$ (**2**) isoliert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** in Fluorbenzol/ C_6D_6 (10:1) zeigt bei Raumtemperatur sowohl die Signale des BAR_4^F -Ions bei $\delta = 8.27$ (ca. 8 H) und 7.56 ppm (ca. 4 H) als auch zwei scharfe Singulets bei $\delta = 1.64$ und 0.54 ppm mit einem Integralverhältnis von nahezu 60:3, was auf eine fluktionale Struktur in Lösung schließen lässt. Eine Einkristallstrukturanalyse^[9] belegt eine verzerrt trigonal-bipyramidal Struktur für das Kation $[(\text{GaCp}^*)_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+$, wobei die erwünschte GaCH_3 -Gruppe eine axiale Position besetzt (Abbildung 1).

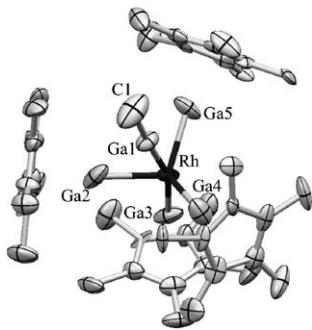


Abbildung 1. Struktur des Kations von **2** (ohne Wasserstoffatome, Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Rh-Ga1 247.11(10), Rh-Ga2 230.99(7), Rh-Ga4 228.15(6), Rh-Ga5 228.15(6), Rh-Ga3 230.99(7), Ga1-C1 195.8(11), Ga1-Ga2 276.61(13), Ga1-Ga5 286.83(13); C1-Ga1-Rh 176.1(5), Ga1-Rh-Ga3 163.58(4), Ga2-Rh-Ga4 107.91(2), Ga4-Rh-Ga5 119.59(4).

GaCH_3 ist der kleinste mögliche GaR-Ligand (mit Ausnahme von R = H), bei dem weder sterische Wechselwirkungen noch elektronische π -Effekte des Substituenten R einen Einfluss auf die M-Ga-Bindung ausüben sollten. Das bekannte $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{PtGa}]^{+}$ ^[3] und das neue $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+$ dienen als isoelektronische (18 Valenzelektronen) und prinzipiell isostrukturelle Modelle, um M-GaR-Bindungsparameter zu vergleichen. Das Hauptcharakteristikum der Struktur von $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+$ besteht zweifelsohne in der unerwarteten Tatsache, dass die Rh-GaCH₃-Bindung mit 247.11(10) pm die mit Abstand längste Rh-Ga-Bindung im Komplex ist. Diese Rh-Ga1-Bindung ist um ca. 8 % länger als die axiale Rh-Ga3-Bindung und die äquatorialen Rh-Ga(2,4,5)-Bindungen, die sich nur um 1 % voneinander unterscheiden (228.15(6)-230.99(7) pm). Diese Rh-GaCp*-Bindungen sind im Kation **2** kürzer als in der neutralen Verbindung **1** (239.41(13) und 234.76(8) pm).

Die Isolobalie zwischen den Fragmenten L_4Rh und CH_3 führt zu einer formalen Zerlegung des Kations $[(\text{GaCp}^*)_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+$ in ein nucleophiles 18-Elektronen-Fragment $[(\text{GaCp}^*)_4\text{Rh}]^-$ und ein elektrophiles Ion $[\text{GaCH}_3]^{2+}$, analog zu der offensichtlichen Zusammensetzung von $[\text{Ga}(\text{CH}_3)]^+$ aus einem Ga^{3+} -Ion und zwei Methyl-Anionen. Zu beachten ist, dass $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\eta^1\text{-Cp}^*\text{GaCH}_3)]$ (**1**) als Rh⁻¹-Ga^{III}-Komplex beschrieben werden kann, der entsprechend des Synthesewegs durch (formale) oxidative Addition einer Rh-CH₃-Bindung an das Ga^I-Zentrum eines

GaCp*-Liganden gebildet wird. Die darauf folgende protolytische Abspaltung von Cp^*H , die von **1** zu **2** führt (Schema 1), kann als redoxneutral aufgefasst werden. Lässt man aber den Syntheseweg außer Acht, kann das Kation $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+$ an sich auch als ein Rh⁻¹-Ga^I-Komplex beschrieben werden, der sich aus dem neutralen, carbenoiden Zweielektronendonator GaCH_3 und dem ungesättigten kationischen 16-Elektronen-Fragment $[(\text{GaCp}^*)_4\text{Rh}]^+$ zusammensetzt. In dem zuletzt genannten Fall wären alle GaR-Liganden in **2** Ga^I-Spezies.

Welche Betrachtungsweise sollte nun bevorzugt werden? Eine eindeutige Unterscheidung zwischen beiden Alternativen ist auf der Grundlage von strukturellen oder spektroskopischen Eigenschaften nicht möglich. Die Ga-CH_3 -Bindungslängen von 198.9(12) pm für **1** und 195.8(11) pm für **2** sind kleiner als der mit Dichtefunktionalmethoden (DFT) berechnete Wert von 204.9 pm für freies (monovalentes) GaCH_3 in einer Matrix^[5] und ähneln dem Wert für die Ga-C-Bindungen im trivalenten $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (196.7(2) pm).^[10] Dieser Vergleich mag die Rh⁻¹-Ga^{III}-Sichtweise unterstützen. Um weiteren Aufschluss über die Situation zu erhalten, führten wir, wie auch schon zur Bindungssituation im Kation $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{PtGa}]^+$,^[3] DFT-Rechnungen durch (siehe die Hintergrundinformationen). Die berechnete Ladung am Galliumatom der GaCH_3 -Gruppe (1.06) im Modellkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+$ ist höher als an den GaCp-Liganden (0.78/0.79), aber deutlich niedriger als im Kation $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]^+$ (1.70). Die berechnete Ladung am Rh beträgt -0.97. Eine „Energy Decomposition Analysis (EDA)“^[11] belegt, dass eine Fragmentierung in $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}]^+$ und GaCH_3 ($\Delta E_{\text{int}} = -83.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) wesentlich weniger Energie erfordert als eine homolytische Spaltung ($\Delta E_{\text{int}} = -127.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), während die benötigte Energie für einen Zerfall in $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}]^-$ und $[\text{GaCH}_3]^{2+}$ sehr hoch ist ($\Delta E_{\text{int}} = -457.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zweifellos stützen die berechneten Ladungen und die EDA-Resultate nicht ohne Weiteres die formale Zuordnung einer Oxidationsstufe.^[12] Zu beachten ist, dass alle Galliumatome in **2** zweifach koordiniert und trivalent sind, da sie alle drei Valenzelektronen für die Bindung zu der Gruppe R und zum Rhodiumzentrum nutzen. Des Weiteren sind alle Galliumatome stärker positiv geladen als in einer freien GaR-Gruppe oder in den Neutralkomplexen $[\text{M}(\text{GaR})_n]$.^[13] Der stärkere Effekt am Ga1 gegenüber den anderen Ga-Atomen wird durch das Fehlen der Cp^* -Gruppe hervorgerufen, die als π -Elektronendonator wirkt. Gerade in Hinblick auf die Synthese des Kations $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_5\text{Rh}]^+$ und die übliche Sichtweise von $[\text{L}_5\text{Rh}]^+$ -Komplexen als Rh^I-Spezies, bevorzugen wir deshalb die Beschreibung von **2** als pseudo-homoleptischer Ga^I-Komplex. Eine ähnliche Diskussion wurde anhand der Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{ECp}^*)]$ ($\text{M} = \text{Fe, Cr}$; $\text{E} = \text{Al, Ga}$; $n = 4, 5$) geführt, bei denen das Gruppe-13-Zentrum basierend auf der Elektronegativität des $[\text{M}(\text{CO})_n]$ -Fragments eher als E^{III} und weniger als E^I betrachtet wurde.^[14,15] Unter Berücksichtigung von Komplexen wie $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{GaCp}^*)_3]$ ^[16] ($\text{M} = \text{Mo, W}$) erscheint die Beschreibung der gesamten Reihe als E^I-Komplexe aber sinnvoller.

Theoretische Studien an Modellverbindungen wie $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{PtGa}]^+$,^[3] $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{ER})]$,^[13] und der homoleptischen Reihe $[\text{M}(\text{ER})_n]$,^[13c] ($\text{Fe, n} = 5$; $\text{Ni, n} = 4$) belegen, dass

die σ -Donorstärke von GaCp^* (sowie von GaRL_2 mit $R = \text{CH}_3$ und $L = \text{Lewis-Base}$)^[13d] höher ist als für Ga^+ und GaCH_3 , während sich gleichzeitig die π -Akzeptorkapazität aufgrund der Überlappung der Cp^* - π -Orbitale mit den p-Orbitalen des Galliumatoms verringert. Eine starke σ -Donorwirkung resultiert in einem großen elektrostatischen Beitrag zur gesamten M-E-Bindungsenergie^[3,13c] und führt zu kurzen M-E-Bindungen, wenn sterische Effekte vernachlässigbar ist. Die Koordination eines Lewis-basischen Donors L an die GaCH_3 -Einheit sollte zu einer Verkürzung der entsprechenden M-Ga-Bindungen führen, da das $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{L}$ -Fragment ein stärkerer σ -Donor sein sollte als GaCH_3 .^[13c-e]

Die Reaktion von **2** mit einem Äquivalent Pyridin in Et_2O bei Raumtemperatur und anschließende Kristallisation des Produkts durch langsame Diffusion von *n*-Hexan führt zur Bildung von großen gelben Einkristallen von $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{py})]\text{BAr}^F_4$ (**3**). Eine Einkristallstrukturanalyse^[17] belegt, dass das Pyridin an der GaCH_3 -Gruppe koordiniert und dabei, ähnlich wie in **1**, eine $\text{Ga}(\text{CH}_3)\text{py}$ -Einheit entsteht (Abbildung 2). Die Ga-N-Bin-

bemerkenswerte selektive Spaltung eines Cp^* -Lganden durch Protonierung der $\text{Ga}(\text{CH}_3)\text{Cp}^*$ -Gruppe von **1** unter bevorzugter Freisetzung von Cp^*H gegenüber CH_4 könnte innerhalb dieser Verbindungsklasse allgemein anwendbar sein. Dies verdeutlicht die einzigartigen Eigenschaften von Cp^* -Gruppen im Vergleich zu anderen Substituenten R, die zur Stabilisierung von niedervalenten Gruppe-13-Verbindungen notwendig sind, insbesondere zu den N,N-chelatisierenden Bisketiminaten und analogen Verbindungen.^[1a] Das funktionale Verhalten an Hauptgruppenelementen^[18] koordinierter Cp^* -Einheiten sowie die vergleichsweise schwache Bindung zwischen Cp^* und dem Gruppe-13-Zentrum ermöglichen den Einsatz als Schutzgruppen, die unter geeigneten Bedingungen entfernt werden können. Daher könnten unsere Ergebnisse für die Chemie von Clustern und Nanopartikeln aus Übergangsmetallen und Gruppe-13-Elementen relevant sein.^[1d]

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Verwendung von Standard-Schlenk- und Gloveboxtechniken in einer Argonatmosphäre ausgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor Verwendung getrocknet und mit Argon gesättigt.

1: $[\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{cod})(\text{py})]$ (0.3 g, 0.98 mmol) wurde in *n*-Hexan (5 mL) gelöst und mit 6 Äquivalenten GaCp^* (1.209 g, 5.90 mmol) versetzt. Dabei trat ein sofortiger Farbwechsel von Orange nach Rot ein. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Isopentan extrahiert. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf ca. 3 mL reduziert. Die Lösung wurde 16 h auf -40°C gekühlt, wobei ein roter mikrokristalliner Niederschlag entstand. Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse wurden durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhalten. Ausbeute: 0.896 g (89%).
 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.92$ (75H, C_5Me_5), 0.34 ppm (3H, GaMe). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -100°C): $\delta = 2.21$ (15H, $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$) 1.93 (60H, C_5Me_5), -0.05 ppm (3H, GaMe). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 113.83$ (C_5Me_5), 11.75 (C_5Me_5), 10.48 ppm (GaMe). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{78}\text{Ga}_5\text{Rh}$: C 53.61, H 6.88; gef.: C 53.29, H 6.70.

2: Zu einer Lösung von **1** (0.500 g, 0.44 mmol) in Fluorbenzol (4 mL) wurde unter starkem Rühren bei -30°C eine Lösung von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAr}^F_4$ (0.443 g, 0.44 mmol) in Fluorbenzol (4 mL) über eine Kanüle zugegeben. Nach dem langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der feste Rückstand mit Hexan gewaschen (3×3 mL) und anschließend im Vakuum getrocknet. Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Fluorbenzol-Lösung erhalten. Ausbeute: 0.638 g (78%). $^1\text{H-NMR}$ (Fluorbenzol/ C_6D_6 , 25°C): $\delta = 8.27$ (8H, BAr^F_4), 7.56 (4H, BAr^F_4), 1.64 (60H, C_5Me_5), 0.54 ppm (3H, GaMe). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25°C): $\delta = 162.5$ (q, $J = 49.8$ Hz, BAr^F_4), 135.4 (BAr^F_4), 129.8 (q, $J = 31.6$ Hz, BAr^F_4), 125.2 (q, $J = 272.2$ Hz, BAr^F_4), 117.8 (BAr^F_4), 114.7 (C_5Me_5), 15.4 (C_5Me_5), 9.8 ppm (GaMe). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{73}\text{H}_{75}\text{BF}_2\text{Ga}_5\text{Rh}$: C 46.87, H 4.04; gef.: C 46.37, H 3.65.

3: Zu einer Lösung von **2** (0.200 g, 0.11 mmol) in Fluorbenzol (4 mL) wurde Pyridin (10 μL , 0.128 mmol) bei -30°C zugegeben. Nach Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur und 30 Minuten Rühren wurden alle flüchtigen Substanzen im Vakuum entfernt. Der hellorange gefärbene Niederschlag wurde in Fluorbenzol gelöst (ca. 4 mL). Die Kristallisation erfolgte durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in diese Lösung. Ausbeute: 0.175 g (84%). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 8.80$ (3H, Pyridin), 8.19 (2H, Pyridin), 7.80 (8H, BAr^F_4), 7.58 (4H, BAr^F_4), 1.86 (60H, C_5Me_5), 0.70 ppm (3H,

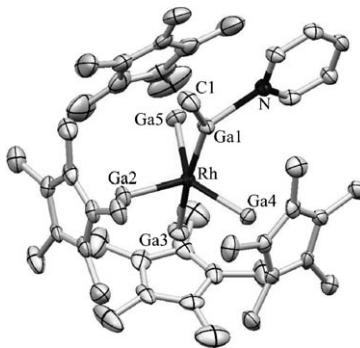


Abbildung 2. Struktur des Kations von **3** (ohne Wasserstoffatome, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Rh-Ga1 233.41(6), Rh-Ga2 234.56(6), Rh-Ga4 233.30(7), Rh-Ga5 233.35(7), Rh-Ga3 236.27(7), Ga1-C1 196.5(5), Ga1-N 212.6(4); Ga1-Rh-Ga3 172.46(3), Ga4-Rh-Ga2 110.85(3), N-Ga1-Rh 117.75(10), Cl-Ga1-Rh 143.69(15).

dungslänge von 212.6(4) pm liegt im Bereich von Gallium-Pyridin-Addukten, während die $\text{Ga}-\text{CH}_3$ -Bindungslänge unverändert bleibt. Erwartungsgemäß führt die Koordination von Pyridin zu der Verkürzung der Rh-Ga1-Bindung von 247.11(10) pm in **2** auf 233.41(6) pm in **3**, sodass nun alle Rh-Ga-Bindungen im Rahmen der Strukturverfeinerung gleich lang sind! Die Tatsache, dass eine Addition eines neutralen σ -Donors an die GaCH_3 -Gruppe zu einer Verkürzung der Rh-Ga-Bindung führt, zeigt eindeutig, dass die π -Rückbindung vom Rh zum elektrophilen GaCH_3 -Liganden in **2** schwach ist. Diese Ergebnisse belegen die Schlussfolgerungen der theoretischen Arbeiten^[13] darin, dass eine vergleichbar kurze M-ER-Bindung nicht einfach mit einer kovalenten M-E-Mehrfachbindung gleichzusetzen ist.

Das Kation $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaCH}_3)]^+$ ist einer von wenigen pseudo-homoleptischen Komplexen mit einer hohen Koordinationszahl ($n > 4$) und Liganden, die über Metallatome an das Zentralmetall binden. Dies ist nicht nur aus struktureller und bindungstheoretischer Sicht interessant. Die

GaMe). ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = 163.0$ (q, $J = 49.8$ Hz, BAr^{F}_4), 149.3 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 135.8 (BAr^{F}_4), 130.2 (q, $J = 28.7$ Hz, BAr^{F}_4), 127.1 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 125.7 (q, $J = 272.2$ Hz, BAr^{F}_4), 118.4 (BAr^{F}_4), 115.9 (C_5Me_5), 115.4 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 10.6 (C_5Me_5), 10.3 ppm (GaMe). C,H,N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{73}\text{H}_{75}\text{BF}_{24}\text{Ga}_5\text{Rh}$: C 47.83, H 3.96, N 0.72; gef.: C 46.99, H 4.04, N 0.98.

eingegangen am 30. Oktober 2007,
veränderte Fassung am 19. Dezember 2007
Online veröffentlicht am 2. April 2008

Stichwörter: Carbenoide · Gallium · Metall-Liganden ·
Oxidationsstufen · Rhodium

- [1] a) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem. 2007*, **119**, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, **46**, 3979–3982; b) H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. 2007*, **119**, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, **46**, 7785–7787; c) C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, **128**, 2206–2207; d) R. J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, **249**, 1857–1869; e) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, **125**, 2667–2679; f) N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992.
- [2] a) T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, **127**, 17068–17078; b) T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kempfer, A. Krapp, G. Frenking, U. Zenneck, R. A. Fischer, *Angew. Chem. 2005*, **117**, 3003–3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**, 2943–2946; c) T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem. 2004*, **116**, 2349–2352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, **43**, 2299–2302.
- [3] a) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernandez, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem. 2006*, **118**, 5331–5334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, **45**, 5207–5210; b) S. Aldridge, *Angew. Chem. 2006*, **118**, 8275–8277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, **45**, 8097–8099.
- [4] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. 2002*, **114**, 3682–3704; *Angew. Chem. 2002*, **41**, 3532–3552.
- [5] a) H. J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Andrews, *Chem. Commun.* **1999**, 2243–2244; b) H. J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Andrews, *Organometallics* **2000**, **19**, 1060–1070.
- [6] R. A. Fischer, M. M. Schulte, E. Herdtweck, M. R. Mattner, *Inorg. Chem.* **1997**, **36**, 2010–2017.
- [7] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, **120**, 223–224.
- [8] a) A. Kempfer, C. Gemel, N. J. Hardman, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2006**, **45**, 3133–3138; b) T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 55–62.
- [9] a) Kristallstrukturanalyse von **2**: Kristallgröße: $0.15 \times 0.10 \times 0.10$ mm³, monoklin, $P2_1/n$, $a = 15.8518(10)$, $b = 12.8256(8)$, $c = 19.4342(6)$ Å, $\beta = 98.661(4)^\circ$, $V = 3906.1(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.590$ mg m⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 55.20$, $\lambda(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 113(2)$ K. An einem Oxford-Excalibur-2-Diffraktometer wurden insgesamt 39237 Reflexe (9036 einzigartig) gemessen [$R(\text{int.}) = 0.0651$]. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet.^[19] Die abschließenden Werte für $R1$ und $wR2(F^2)$ waren 0.0536 und 0.1348 (alle Daten). b) CCDC-670890 (**2**) und CCDC-670890 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] B. Beagley, D. G. Schmidli, I. A. Steer, *J. Mol. Struct.* **1974**, **21**, 437–444.
- [11] a) J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method*, Internal Report, Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, **1984** (Holländisch). Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des Programm pakets ADF ausgeführt; b) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 15 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 1; c) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, **22**, 931–967. Die Partialadditionen der Atome wurden nach der Hirshfeld-Methode berechnet: F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, **44**, 129; d) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, **46**, 1–10; e) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, **55**, 1236–1244; f) EDA teilt die Bindungsenergie zwischen Fragmenten ΔE_{int} auf drei Beiträge auf: die Pauli-Abstoßung ΔE_{pauli} , die quasi-klassische elektrostatische Wechselwirkung ΔE_{elstat} und den kovalenten (Orbital-)Beitrag ΔE_{orb} . Dieser letzte Term setzt sich zusammen aus den Beiträgen ΔE_{σ} und ΔE_{π} für Orbitale mit σ - bzw. π -Symmetrie.
- [12] Wir möchten in diesem Zusammenhang auf einen Artikel über „valence“ und „oxidation numbers“ aufmerksam machen: G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **2006**, **83**, 791–799.
- [13] a) F. A. Cotton, X. J. Feng, *Organometallics* **1998**, **17**, 128–130; b) C. Boehme, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, **5**, 2184–2190; c) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, **19**, 571–582; d) R. A. Fischer, M. M. Schulte, J. Weiss, L. Zsolnai, A. Jacobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehme, S. F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, **120**, 1237–1248; e) C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, **121**, 12113–12126.
- [14] 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.
- [15] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, **584**, 94–97.
- [16] M. Cokoja, T. Steinke, C. Gemel, T. Welzel, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2003**, **684**, 277–286.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **3**: Kristallgröße: $0.15 \times 0.15 \times 0.10$ mm³, monoklin, $P2_1(1)/c$, $a = 20.9830(16)$, $b = 20.522(2)$, $c = 20.064(2)$ Å, $\beta = 107.195(11)^\circ$, $V = 8254.0(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.569$ mg m⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 55.26$, $\lambda(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 113(2)$ K. An einem Oxford-Excalibur-2-Diffraktometer wurden insgesamt 70713 Reflexe (19130 einzigartig) gemessen [$R(\text{int.}) = 0.0740$]. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet.^[19] Die abschließenden Werte für $R1$ und $wR2(F^2)$ waren 0.0416 und 0.1048 (alle Daten).^[19b]
- [18] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237–2244.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.