

- [1] W. E. Hatfield in *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn) (NATO ASI Ser. Ser. C **1985**, 140, 555).
- [2] a) D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* **1975**, 19, 173; b) V. M. Crawford, M. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2107, zit. Lit.
- [3] R. J. Majeste, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 3497; J. A. Barnes, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 144; M. Toofan, A. Boushehri, Mazhar-Ul-Haque, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 217; K. T. McGregor, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 731; I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguer, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 170, 251; J. Sletten, A. Sørensen, M. Julve, Y. Jourmaux, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5054; I. Castro, J. Faus, M. Julve, J. A. Real, F. Lloret, C. Bois, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 47.
- [4] I. Castro, M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, J. A. Real, F. Lloret, J. Faus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1739.
- [5] a) G. De Munno, G. Bruno, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 2030; b) G. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4580; c) A. Real, J. Zarembowich, O. Kahn, X. Solans, *ibid.* **1987**, 26, 2939; d) M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdaguer, *ibid.* **1988**, 27, 3160; e) L. W. Morgan, K. V. Goodwin, W. T. Pennington, J. D. Petersen, *ibid.* **1992**, 31, 1103; f) M. Julve, M. Verdaguer, G. De Munno, J. A. Real, G. Bruno, *ibid.* **1993**, 32, 795.
- [6] H. J. M. De Groot, L. J. De Jongh, R. D. Willett, J. Reedijk, *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 8038; C. Benelli, D. Gatteschi, D. W. Carnegie, R. L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2560.
- [7] Röntgenstrukturanalysen: Siemens R3m/V-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 298 \text{ K}$, Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (ψ -Scan) [8]. Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung: ω -2 θ -Scan, Standard-Patterson-Methoden mit anschließenden Fourier-Synthesen, SHELXTL-PLUS [9]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden auf der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und mit Randbedingungen verfeinert. Die Wasserstoffatome der bpm-Liganden wurden in berechneten Lagen alle isotrop nach einem Reitermodell verfeinert. Abschließende Rechnungen zur Geometrie und graphische Manipulationen wurden mit PARST [10] bzw. dem XP-Hilfsprogramm von SHELXTL-PLUS durchgeführt. **1**: C₁₆H₂₆N₁₀Cu₂O₁₄ ($M_r = 709.5$), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.703(1)$, $b = 7.885(1)$, $c = 11.172(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.29(1)$, $\beta = 85.85(1)$, $\gamma = 78.17(1)^\circ$, $V = 662.7(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.778 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 16.9 \text{ cm}^{-1}$, 2 θ -Bereich $3-54^\circ$, Kristallgröße $0.21 \times 0.19 \times 0.45 \text{ mm}^3$, $F(000) = 362$; 2901 unabhängige Reflexe, davon 2673 beobachtete mit $I > 3\sigma(I)$, 211 Parameter, $R(F_o) = 0.030$, $R_w(F_o) = 0.035$ und $S = 1.10$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.002000(F_o)^2$. **2**: C₉H₁₂N₆Cu₂O₁₀ ($M_r = 479.3$), monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 33.619(7)$, $b = 13.040(3)$, $c = 7.040(1) \text{ \AA}$, $\beta = 101.90(3)^\circ$, $V = 3019.8(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.109 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 28.9 \text{ cm}^{-1}$, 2 θ -Bereich $2-55^\circ$, Kristallgröße $0.27 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}^3$, $F(000) = 1920$; 3476 unabhängige Reflexe, davon 2032 beobachtete mit $I > 3\sigma(I)$, 255 Parameter, $R(F_o) = 0.041$, $R_w(F_o) = 0.047$ und $S = 0.93$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.003359(F_o)^2$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57122, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. C. T. North, D. C. Philips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 351.
- [9] SHELXTL PLUS, Version 3.4, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1989**.
- [10] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1983**, 7, 95.
- [11] Bindungslängen und -winkel des bpm-Liganden sind mit Literaturangaben in Einklang. Die Pyrimidin-Ringe von bpm sind planar, schließen jedoch einen Diederwinkel von 1.4° ein. Der Diederwinkel zwischen der besten Äquatorebene N(1)N(2)O(1)O(1a) und der besten bpm-Ebene beträgt $5.5(1)^\circ$. Das Nitrat-Ion ist erwartungsgemäß planar. Die N-O-Bindungslängen und die intramolekularen Winkel dieses Anions betragen im Durchschnitt 1.255 \AA bzw. 120° . Zwei der Sauerstoffatome sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt; auf diese Weise trägt das Nitrat-Ion zur Kristallpackung bei.
- [12] Bindungslängen und -winkel des verbrückenden bpm-Liganden kommen denen der bpm-Liganden von **1** nahe. Die Pyrimidin-Ringe sind planar. Nur der bpm-Ligand, der Cu(2) und Cu(2a) verbrückt, ist planar; die Pyrimidin-Ringe N(1)C(1)C(2)C(1b)N(1b)C(3) und N(2)C(6)C(5)C(6b)N(2b)C(4) schließen einen Diederwinkel von $3.4(2)^\circ$ ein. Jedes Kristallwassermolekül ist über Wasserstoffbrücken mit zwei Hydroxogruppen, die zu unterschiedlichen Ketten gehören, verknüpft. Nur ein Nitrat-Sauerstoffatom (O(5)) ist am Netzwerk der Wasserstoffbrücken beteiligt.
- [13] J. J. Borrás, Dissertation, University of València, **1992**; J. J. Borrás, E. Coronado, J. Cury, J. C. Gianduzzo, R. Georges, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [14] **1** ist von der gleichen Größenordnung wie die bekannten Werte von bpm-verbrückten Cu^{II}-Komplexen (siehe Lit. [5d], zit. Lit.). Der Mechanismus der über bis(zweizählige) Brückenliganden vermittelten Wechselwirkung ist also nun gut dokumentiert.

[(Et₂O)₂ClGa}Ga{GaCl₂(Et₂O)}₃]: eine molekulare Verbindung mit tetraedrischer Ga₅-Einheit**

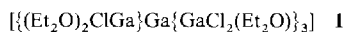
Von Dagmar Loos, Hansgeorg Schnöckel* und Dieter Fenske

In memoriam Harald Schäfer

Die Chemie von Elementen der dritten Hauptgruppe in niedrigen Oxidationsstufen hat in den letzten Jahren im Bereich der Festkörperchemie und neuerdings auch bei molekularen Verbindungen eine Renaissance erfahren^[1]. Bei den Festkörperverbindungen sind sowohl Halogenide der schwereren Elemente mit schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen wie In₇Cl₉^[2] als auch solche mit „echten“ Elektronenpaarbindungen bekannt. Zur letztgenannten Gruppe zählen In₅Br₇^[3], Ga₂I₃^[4] und Ga₂Br₃^[5], in denen isolierte M₂X₆²⁻-Einheiten vorliegen^[6]. Analoge solvensfreie Chloride mit Ga-Ga-Bindungen sind uns nicht bekannt^[7], denn das leicht herstellbare, seit langem bekannte Ga₂Cl₄^[9] muß im Kristall^[10] und auch in der Schmelze^[11] als Ga⁺GaCl₄⁻ formuliert werden^[12].

Ga₂Cl₄ hat sich als Ausgangsverbindung für die Herstellung von molekularen, niederwertigen Ga-Verbindungen als besonders geeignet erwiesen. So werden durch Zugabe von Arenen interessante Ga^I-Komplexe gebildet^[14], wohingegen stärkere Donoren wie Dioxan zu formal zweiwertigen Ga-Verbindungen mit Ga-Ga-Bindungen führen^[15,16]. [Ga₂Cl₄(OC₄H₈O)₂] war die erste molekulare Verbindung dieses Typs ($d(\text{Ga-Ga}) = 240.6 \text{ pm}$)^[17]. Aus dieser Substanz haben W. Uhl et al. vor wenigen Jahren die erste solvensfreie Organoelementverbindung mit Ga-Ga-Bindungen (254 pm) hergestellt: R₂Ga-GaR₂ (R = CH(SiMe₃)₂)^[18].

Ausgehend von [Ga₂Br₄(OC₄H₈O)₂] gelang denselben Autoren kürzlich die Synthese der ersten bei Raumtemperatur stabilen Ga^I-Verbindung, [Ga₄{C(SiMe₃)₃}₄]^[19], in der tetraedrische Ga₄-Cluster ($d(\text{Ga-Ga}) = 268.8 \text{ pm}$) vorliegen. Zeitgleich mit diesen Untersuchungen konnten wir zeigen, daß Ga^I-Verbindungen mit geeigneten Liganden wie Cyclopentadienyl auch monomer in Lösung und in der Gasphase (selbst bei ca. -70°C) erhalten werden können^[20]. Entscheidend für die Synthese von [GaCp] aus GaCl und [MgCp]₂ oder [LiCp] war die kryochemische Herstellung von GaCl^[21]. Durch Cokondensation von GaCl und einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/Diethylether (4:1) bei ca. -196°C erhält man bei Raumtemperatur metastabiles GaCl in Lösung. Die Struktur der in dieser Lösung befindlichen Spezies war bisher nicht bekannt. Durch geeignete Kristallisationsverfahren^[22] ist es uns nun gelungen, gelbe, luft- und temperaturempfindliche Kristalle von **1** zu isolieren und ihre Struktur mit Röntgenmethoden zu lösen^[23].



Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Das zentrale Ga1-Atom ist verzerrt tetraedrisch von vier weiteren Ga-Atomen (Ga2–5) umgeben. Jedes der letztgenannten Atome ist ebenfalls tetraedrisch koordiniert, wobei an Ga3–Ga5 jeweils zwei Cl-Atome und ein Ethermolekül gebunden sind, während Ga2

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. D. Loos
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-451
Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

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

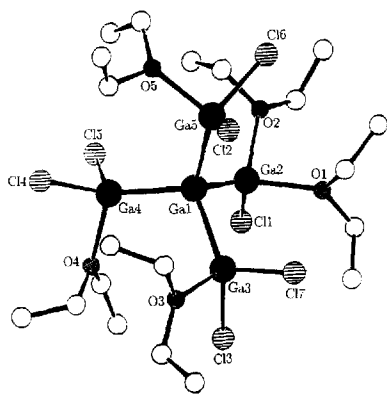


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichung in Klammern): Ga1–Ga2 245.0(2), Ga1–Ga3 242.6(2), Ga1–Ga4 241.7(2), Ga1–Ga5 242.6(2), $d_{\text{max}}/d_{\text{min}}/d$: Ga–Cl 222.4(3)/220.8(3)/221.7, Ga–O 205.8(7)/203.2(7)/205.0; Ga2–Ga1–Ga3 101.27(5), Ga2–Ga1–Ga4 102.45(5), Ga2–Ga1–Ga5 109.01(5), Ga3–Ga1–Ga4 113.05(5), Ga3–Ga1–Ga5 112.44(5), Ga4–Ga1–Ga5 116.81(5).

nur von einem Cl-Atom und dafür von zwei Ethermolekülen umgeben ist. Hieraus ergeben sich für die Ga-Atome folgende Oxidationszahlen: 0 für Ga1, +1 für Ga2 und +2 für Ga3, Ga4 und Ga5. Trotzdem variieren die Ga-Ga-Abstände nur sehr wenig zwischen 241.7(2) und 245.0(2) pm, wobei der längste Abstand zwischen Ga1 und Ga2 beobachtet wird. Dieser Befund erscheint plausibel aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszahlen der beteiligten Ga-Atome und der daraus resultierenden Größenverhältnisse. Auch im Vergleich zu den Abständen im Metall sind die in **1** ermittelten Ga-Ga-Bindungslängen stimmig, denn hier beobachtet man neben sechs langen Bindungen (270 pm–279 pm) auch eine kurze von 244 pm^[24]. Die Ga-Cl-Abstände liegen mit 220.8(2)–222.4(3) pm ebenfalls im erwarteten Bereich, denn in $[\text{Ga}_2\text{Cl}_4(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$ sind diese Bindungen 217 pm lang^[17]. Die Bindungsverkürzung gegenüber **1** ist plausibel, da in **1** aufgrund einer niedrigen mittleren Oxidationszahl größere Radien für die Ga-Atome zu erwarten sind. Deshalb ist in dimerem GaCl_3 – die Ga-Atome sind hier wie in **1** tetraedrisch koordiniert – der terminale Ga-Cl-Abstand aufgrund der höheren Oxidationszahl mit 206 pm auch besonders kurz^[25].

Die gemessenen Winkel im Ga_5 -Tetraeder können durch abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen erklärt werden. So sind Winkel, an denen zwei Ga^{II} -Ionen beteiligt sind größer als der Tetraederwinkel, während bei einer Beteiligung von Ga^{I} (z.B. $\text{Ga}^{\text{I}}-\text{Ga}^{\text{II}}-\text{Ga}^{\text{II}}$) aufgrund geringerer Abstoßung ein kleinerer Winkel resultiert^[26].

Verbindung **1**, in der die Ga-Atome in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen, entsteht aus GaCl_3 in Lösung, in der herstellungsbedingt immer ein kleiner Anteil von GaCl_3 (max. 5%) enthalten ist. Es müssen bei der Bildung von **1** also Disproportionierungen ($2\text{Ga}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ga}^0 + \text{Ga}^{\text{II}}$) und möglicherweise auch Komproportionierungen ($\text{Ga}^{\text{III}} + \text{Ga}^{\text{I}} \rightarrow 2\text{Ga}^{\text{II}}$) ablaufen. Der Mechanismus, der solchen Reaktionen zugrunde liegt, dürfte dem Halogenidtransfer, der bei analogen Reaktionen von Indiumverbindungen diskutiert wurde^[15], sehr ähnlich sein.

Durch die Isolierung von **1** ist es erstmals gelungen, ein Zwischenprodukt der Disproportionierung von GaCl_3 abzufangen und zu charakterisieren. Komplex **1** und ähnliche Verbindungen könnten – neben ihrer Bedeutung bei der Beurteilung ungewöhnlicher Strukturzusammenhänge – auch geeignete Ausgangsmaterialien für neue Festkörper sein, die mit den klassischen Hochtemperaturmethoden der Festkörperchemie nicht zugänglich sind.

Eingegangen am 25. Januar 1993 [Z 5825]

- [1] P. Pactzold, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 559–561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 544.
- [2] H. P. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 897–898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 824.
- [3] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 128.
- [4] G. Gerlach, W. Hönle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 7.
- [5] W. Hönle, G. Gerlach, W. Weppner, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1986**, 61, 171.
- [6] Die Ga-Ga-Abstände betragen in Ga_2Br_3 243.3 pm [5] und in Ga_2I_3 238.8 pm [4].
- [7] Isolierte $\text{Ga}_2\text{Cl}_6^{2-}$ -Einheiten mit kurzem Ga-Ga-Abstand von 239 pm liegen in festem $[\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2(\text{Ga}_2\text{Cl}_6)]$ vor [8].
- [8] K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843.
- [9] W. Klemm, W. Tilk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 207, 175; W. Klemm, F. Dierks, *ibid.* **1934**, 219, 42.
- [10] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, 4, 84.
- [11] J. W. Akitt, N. N. Greenwood, A. Storr, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4410.
- [12] In der Gasphase wurden jedoch Ga_2Cl_4 -Spezies nachgewiesen [13].
- [13] H. Schäfer, M. Binnewies, *Rev. Chim. Miner.* **1976**, 13, 24.
- [14] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893.
- [15] D. G. Tuck, *Polyhedron* **1990**, 9, 377.
- [16] F. M. Brewer, J. R. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 23, 45.
- [17] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 250.
- [18] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 289.
- [19] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364.
- [20] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1376–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1362.
- [21] M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 35.
- [22] Eine Lösung von GaCl_3 in Toluol/Diethylether (4:1) [21] wird bei -78°C mit Pentan überschichtet. Dabei entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der in Diethylether aufgenommen wird. Nach einigen Tagen bei -30°C kristallisiert **1** aus. Beim Erwärmen des Feststoffes auf Raumtemperatur setzt bei ca. 0°C während des Schmelzvorgangs die Disproportionierung ein.
- [23] Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Ga}_5\text{O}_8$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1142.5(5)$, $b = 1212.2(6)$, $c = 2823.9(10)$ pm, $V = 3910.6 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.55$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$, 200 K, ω -Scan, 2 θ -Bereich, 3–56°, Stoe StadiIV-Diffraktometer, 10405 gemessene Reflexe, davon sind 4465 symmetrieunabhängig. Verwendung der Rechenprogramme SHELX76, SHELX86, Schakal; 334 Parameter verfeinert, isotrope Verfeinerung für C, O und anisotrope Verfeinerung für Ga, Cl, $R_1 = 0.048$, $R_w = 0.046$. Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese $+0.77/-0.70 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57143, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [24] A. J. Bradley, *Z. Kristallogr.* **1935**, 91, 302.
- [25] S. C. Wallwork, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1816.
- [26] Deshalb sind auch die nichtbindenden Abstände beispielsweise zwischen Ga3 und Ga2 mit ca. 377 pm kleiner als zwischen Ga3 und Ga4 mit ca. 404 pm.

Wie die N_2 -Aktivierung durch den FeMo-Cofaktor der Nitrogenase vonstatten gehen könnte**

Von Haibin Deng und Roald Hoffmann*

Endlich gibt es ein Strukturmodell des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase; es beruht auf einer Kristallstrukturanalyse von J. Kim und D. C. Rees des FeMo-Proteins von *Azotobacter vinelandii* (Auflösung 2.7 Å)^[1]. Wir untersuchten nun die elektronische Struktur dieses Modells und seine möglichen N_2 -Anbindungsmodi.

Der FeMo-Cofaktor **1** enthält zwei Cluster der Zusammensetzung $4\text{Fe}:3\text{S}$ bzw. $1\text{Mo}:3\text{Fe}:3\text{S}$, die durch drei

* Prof. R. Hoffmann, Dr. H. Deng
Department of Chemistry, Cornell University
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unter CHE8912070 gefördert. Dr. Douglas Rees war so freundlich, uns seine Verfeinerung der FeMo-Proteinstruktur zur Verfügung zu stellen. Wir sind ihm auch für Diskussionen über die N_2 -Anbindung dankbar.