

Die katalytische Aktivität der Polyethylenglykolverbindung **4** ähnelt der von **2**. Mit beiden Katalysatoren verlaufen die Reaktionen ohne ausgeprägte Induktionsphase. Der ähnliche Reaktionsverlauf deutet darauf hin, daß sich der Mechanismus der katalytischen Reaktionen nur geringfügig unterscheidet. Die Bildung von Clustereinheiten unter Hydroformylierungsbedingungen kann nicht ausgeschlossen werden.

Die hydrophile Polyethylenglykolverbindung **4** kann nach der Reaktion durch einfache Phasentrennung zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden. Über die aktive Katalysatorkomponente kann keine Aussage gemacht werden. Die dunkelviolette Farbe von **4** verändert sich während der Reaktion zu tiefblau. Diese Farbe ist auch nach mehreren Katalysezyklen stabil. Wahrscheinlich erfolgt eine reversible Koordination von Polyethergruppen an den Cobaltzentren unter teilweiser Verdrängung von CO-Molekülen.

Im Gegensatz zu den bekannten wasserlöslichen Katalysatoren auf Phosphanbasis konnten wir einen Katalysator synthetisieren, der die Eigenschaften eines Zweiphasenkatalysators über σ -gebundene Molekülfragmente enthält. Durch Veränderungen des Katalysators an der Silanoleinheit sollten auch andere gewünschte Eigenschaften modifiziert oder mehrere Eigenschaften miteinander verknüpft werden können. Die Einführung von chiralen Substituenten wird zur Zeit untersucht.

Experimentelles

Reaktion von **1** mit Alkoholen zu **3a–c**: 0.574 g (1 mmol) **1** werden in 10 mL des Alkohols aufgenommen und 48 h unter CO-Atmosphäre bei 25 °C gerührt. Anschließend wird der überschüssige Alkohol im Hochvakuum abdestilliert. Die Verbindungen **3a–c** können in Form violetter Öle isoliert werden und sind nicht mit Wasser mischbar; sie zeigen im IR-Spektrum die für Tris(tricarbonylcobalto)methylidinderbindungen typischen Banden ($\bar{\nu}$: 2025(w), 2037(s), 2055(ss) cm^{-1}).

Reaktion von **1** mit Polyethylenglykol 400 zu **4**: 0.574 g (1 mmol) [Tris(tricarbonylcobalto)methylid]trichlorsilan **1** werden in 10 mL Polyethylenglykol 400 aufgenommen und 24 h lang unter CO-Atmosphäre auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird vom Bodensatz filtriert. Der Co-Gehalt beträgt 13.75 g/L (ermittelt durch Atomabsorptionsspektroskopie).

Hydroformylierung von 1-Hexen: Die Katalysatortests werden in einem 100-mL-Laborautoklaven durchgeführt. Bei einer typischen Reaktion werden unter Stickstoff 2 mL der Verbindung **4**, die in Polyethylenglykol gelöst ist (Co-Gehalt siehe Tabelle 1), vorgelegt und mit 2 mL (16 mmol) 1-Hexen versetzt. Der Autoklav wird dann mit 70 bar eines Gemisches (1/1) aus CO und H_2 befüllt. Der Ansatz wird unter Rühren für 8 h auf 120 °C erwärmt. Nach der Reaktion trennen sich die Phasen innerhalb von etwa 2 h. Durch Zugabe von Pentan kann die Phasentrennung beschleunigt werden. Die Produktphase wird abgetrennt und die Produkte werden gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben und durch GC-MS analysiert. Die Ausbeute an Aldehyden wird gaschromatographisch (DB-5, 30 m) bestimmt, wobei Heptan als interner Standard verwendet wird. Die Polyethylenglykolphase, die den Katalysator enthält, kann für weitere Katalysezyklen eingesetzt werden. Katalysatortests mit **2** werden analog durchgeführt, wobei die in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Eingegangen am 19. Oktober 1995 [Z 8486]

Stichworte: Carbonylkomplexe · Cobaltverbindungen · Hydroformylierungen · Siliciumverbindungen · Zweiphasenkatalyse

- [1] a) E. G. Kuntz, Fr. Patent 2314910 (20. Juni 1975) Rhône Poulenc; b) B. Cornils, EP-B 0107006 (2. Mai 1984), Ruhrchemie AG.
- [2] a) W. Keim, T. M. Shryne, R. S. Bauer, H. Chung, P. W. Glockner, H. van Zwet, DE-P 2054009 (1969), SHELL Int. Res.; b) W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **1984**, 56, 850–853.
- [3] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588–1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524–1544; b) P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 219–284.
- [4] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72.
- [5] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1709–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1574–1577.
- [6] D. Seyferth, C. Nivert Rudie, M. Ozolins Nestle, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 178, 227–247.

- [7] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{80}\text{H}_{24}\text{Co}_{24}\text{O}_{96}\text{Si}_8$, $M_r = 4160.03$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1568.9(3)$, $b = 1585.8(3)$, $c = 1591.8(3)$ pm, $\alpha = 117.960(10)^\circ$, $\beta = 103.050(10)^\circ$, $\gamma = 90.490(10)^\circ$, $V = 3.3775(11)$ nm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.045$ Mg/m³, $F(000) = 2032$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 293(2)$ K, Absorptionskoeffizient = 3.043 mm⁻¹, Kristallabmessungen: $0.50 \times 0.40 \times 0.20$ mm³, gemessener θ -Bereich 2.56 bis 22.51°, von den 17384 Reflexen sind 8820 unabhängig; endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0506$, $wR2 = 0.1333$, R -Werte (sämtliche Daten): $R1 = 0.0582$, $wR2 = 0.1440$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] H. Ishida, J. L. Koenig, K. C. Gardner, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 5748–5751.
- [9] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670–671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 599–601.
- [10] S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, R. I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 287–295.
- [11] P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 240–248.
- [12] N. W. Duffy, B. H. Robinson, K. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2821–2825.
- [13] Y. Amrani, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **1984**, 24, 231–233.
- [14] R. C. Ryan, C. U. Pittman, Jr., J. P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1986–1988.
- [15] G. Balavoine, J. Collin, J. J. Bonnet, G. Lavigne, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, 429–439.
- [16] J. Collin, C. Jossart, G. Balavoine, *Organometallics* **1986**, 5, 203–208.
- [17] H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2931–2936.
- [18] M.-J. Don, H.-Y. Chien, M. G. Richmond, *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 133–140.
- [19] K. Yang, H.-Y. Chien, M. G. Richmond, *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 159–166.
- [20] G. Süß-Fink, G. Meister, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 41–134.
- [21] Als Hauptprodukte wurden 1-Heptanal, 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal nachgewiesen. Eine Hydrierung von 1-Hexen und den Aldehyden zu Alkoholen war unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu beobachten. Bei längeren Reaktionszeiten konnten geringe Mengen Aldehydkondensationsprodukte und Oxidationsprodukte nachgewiesen werden (< 6%).

Synthese und Struktur eines Digallans mit Tris(trimethylsilyl)silyl- und Chlorsubstituenten**

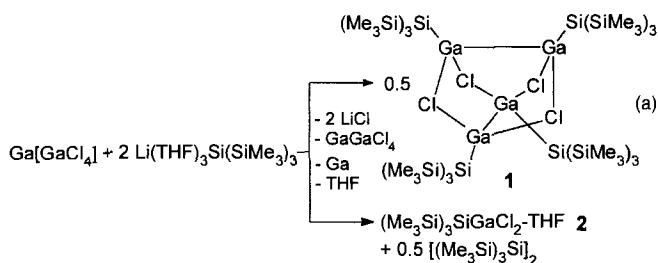
Gerald Linti* und Wolfgang Köstler

Elementorganische Verbindungen des zweiwertigen Galliums mit Gallium-Gallium-Bindung sind vor allem in Form von Tetraorgano-Derivaten $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Ga}_2\}_2^{[1]}$ und $[\text{Aren}_2\text{Ga}]_2^{[2,3]}$ ($\text{Aren} = 2,4,6$ -Triisopropylphenyl, 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl) strukturell untersucht. Bereits länger bekannt sind Gallium(II)-halogenide mit Metall-Metall-Bindung als Donor-Addukte wie $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan^[4] oder als Hexahalogenodigallate $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6]_2^{[5]}$. Bislang wurden noch keine gemischt substituierten Digallane $\text{R}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_2$ isoliert. Diese wären aber, wie ein Blick auf die entsprechenden Borverbindungen^[6] zeigt, ideale Edukte für die Synthese neuartiger Gallium(II)-Derivate. Verbindungen mit Gallium-Silicium-Bindung sind wenig untersucht worden^[7–9]; mit raumfüllenden Silylsubstituenten konnten einige Metall(i)- und -(II)-Derivate von Elementen der 13. Gruppe stabilisiert und isoliert werden: $[\text{MSiR}_3]_4$ ($M = \text{Al}$, $R = t\text{Bu}^{[10]}$; $M = \text{Ga}$, $R = \text{SiMe}_3^{[11]}$), $\{[(\text{SiMe}_3\text{Si})_2\text{Ti}]_2\}^{[12]}$. Wir berichten hier über die Verwendung des Tris(trimethylsilyl)silyl(Hyper-silyl)-Restes zur Darstellung silylsubstituierter Digallane.

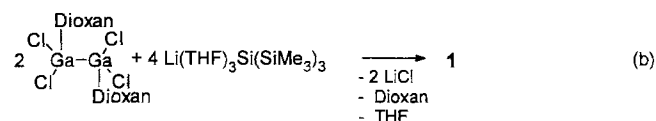
[*] Dr. G. Linti, Dipl.-Chem. W. Köstler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/608-4854
E-mail: linti@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Zur Chemie des Galliums, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Schnöckel für seine Unterstützung sowie Prof. Dr. D. Fenske und Prof. Dr. P. Klüfers für die Sammlung der Diffraktometer-Datensätze. – 6. Mitteilung: [11].

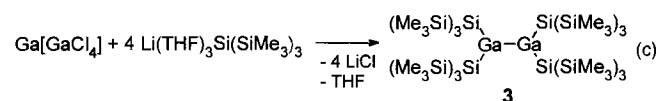
Bei der Umsetzung von Gallium(I,III)-chlorid mit Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid \cdot 3 THF^[13] [Gl. (a)] im Molverhältnis 1:1 werden unter anderem farblose Kristalle des dimeren



Dichlorbis(hypersilyl)digallans **1** erhalten. Die Bildung dieser Verbindung des Typs $\text{R}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_2$ ist überraschend, da diese als instabil gegenüber einer Disproportionierung in Gallium und Gallium(III)-Derivate galten^[1]. $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}]_4$ konnte weder isoliert noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Weitere Produkte dieser Umsetzung sind **2**, auf das nicht näher eingegangen werden soll, sowie elementares Gallium und das Disilan $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2$ [Mol-Verhältnis Disilan zu **2** = 1:2]. Das Verhältnis, in dem die Verbindungen **1** und **2** gebildet werden, ist ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen zufolge sehr von den genauen Reaktionsbedingungen abhängig und variiert zwischen 1:1 und 1:3 (gemäß Verhältnis der Integrale im ^1H -NMR-Spektrum). Dies deutet auf eine mit der Substitution konkurrierende Redoxreaktion hin. **1** dürfte sich aber über intermediär gebildetes $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{THF}$ bilden, da es bei der Umsetzung von zwei Moläquivalenten Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid \cdot 3 THF mit $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan in hohen Ausbeuten entsteht [Gl. (b)]. Bei Verwendung von zwei oder mehr



Moläquivalenten Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid \cdot 3 THF in einer zu Gleichung (a) analogen Umsetzung [Gl. (c)] konnte **1** nicht nachgewiesen werden; in diesem Fall ist **3** das galliumhal-



tige Hauptprodukt. **3** bildet sich als Nebenprodukt auch bei der Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}]_4$ **4**, aus drei Äquivalenten Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid \cdot 3 THF und $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan.

Die Analyse der Kristallstruktur^[14] von **1** (Abb. 1) zeigt einen Käfig aus vier Gallium- und vier Chloratomen, in dem die vier Galliumatome auf den Ecken eines Bisphenoids liegen (Abb. 2). Jeweils zwei Galliumatome sind aneinander gebunden ($d_{\text{Ga,Ga}} = 250.5 \text{ pm}$ (Mittelwert)). Die Bindungslängen sind für Digallane mit vier sperrigen Organosubstituenten ($d_{\text{Ga,Ga}} = 247\text{--}255 \text{ pm}$)^[1–3] typisch. **3** hat nach einer ersten Kristallstrukturuntersuchung bei fast orthogonaler Anordnung der Si_2Ga -Ebenen (Interplanarwinkel 80°) eine um 10 pm längere Ga-Ga-Bindung ($d_{\text{Ga,Ga}} = 259.9(4) \text{ pm}$). Auch **4** hat längere Ga-Ga-Abstände ($d_{\text{Ga,Ga}} = 258.4(2) \text{ pm}$)^[11]. Dies ist mit der Raumerfüllung der Hypersilylreste zu erklären. Die übrigen vier Kan-

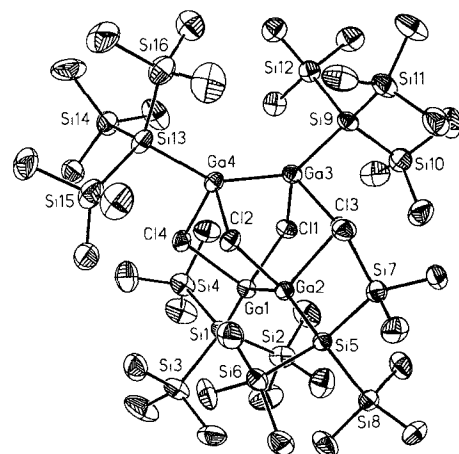


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome in der Zeichnung weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Ga1-Ga2 250.14(10), Ga3-Ga4 250.93(12), Ga-Cl 238.9(2)–240.1(2), Ga-Si 239.0(2)–240.2(2); Si-Ga-Ga 145.02(7)–146.76(7), Ga-Cl-Ga 99.85(6)–100.54(7), Cl-Ga-Cl 91.02(7)–92.28(7), Cl-Ga-Ga 100.31(6)–102.33(6), Cl-Ga-Si 100.79(9)–103.71(7).

ten des Bisphenoids sind zu lang ($d_{\text{Ga,Ga}} = 365\text{--}369 \text{ pm}$) für Ga-Ga-Wechselwirkungen. Diese vier Kanten werden von vier Chloratomen überbrückt, die ein Quadrat bilden ($d_{\text{Cl,Cl}} = 345 \text{ pm}$). Die nahezu symmetrischen GaClGa-Brücken ($d_{\text{Ga,Cl}} = 240.1 \text{ pm}$ (Mittelwert)) sind ähnlich lang wie die Ga-Cl-Abstände, z.B. in dimerem Me_2GaCl ($d_{\text{Ga,Cl}} = 240.7(1)$, $238.4(1) \text{ pm}$)^[15], aber kürzer als in $[(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{GaCl}]_2$ ($d_{\text{Ga,Cl}} = 243.2(7)$, $249.9(8) \text{ pm}$)^[16]. Im Ga_2Cl_6 werden erheblich kürzere Abstände der Ga-Cl-Brücken gefunden ($d_{\text{Ga,Cl,verbr.}} = 229 \text{ pm}$)^[17].

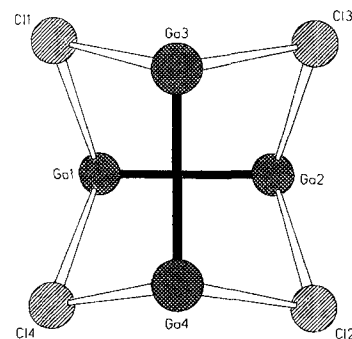
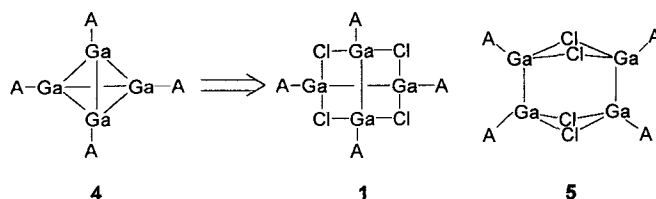


Abb. 2. Gerüst der Gallium- und Chloratome in **1**.

Die Ga-Si-Abstände ($d_{\text{Ga,Si}} = 239.8 \text{ pm}$ (Mittelwert)) liegen im erwarteten Bereich und entsprechen der Summe der Kovalenzradien der beteiligten Elemente. Sie sind deutlich kürzer als der Ga-Si-Abstand im sterisch überfrachteten $\text{tmp}_2\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ($d_{\text{Ga,Si}} = 246.8(2) \text{ pm}$)^[9] ($\text{tmp} = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidino) und ähneln denen in $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}]_4$ ^[11] ($d_{\text{Ga,Si}} = 240.6(2) \text{ pm}$). Die Bindungswinkel der Gallium-gebundenen Siliciumatome liegen nahe am Tetraederwinkel. Auffällig sind die mit 145° sehr weiten GaGaSi-Winkel. Bei dem planaren Bau der Ga_2Si_2 -Einheiten (Torsionswinkel $\text{Si}(1)\text{Ga}(1)\text{---Ga}(2)\text{Si}(5) = 1.3^\circ$), entspricht dies den geringsten sterischen Spannungen zwischen den Hypersilylresten. **1** kann man sich als partielles Oxidationsprodukt vom tetraedrisch gebauten **4** (Schema 1) denken, wobei die vorgegebene Struktur des Galliumgerüsts weitgehend erhalten



Schema 1. A = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$.

bleibt. Für eine isomere Anordnung **5** mit der für dimere Diorganogalliumchloride üblichen doppelten Chlorverbrückung wären nach einfachen MM + -Kraftfeldrechnungen kurze (kleiner als 300 pm) Cl-Cl-Abstände zwischen den parallelen, nicht-planaren Ga₂Cl₂-Ringene sowie eine hohe Ringspannung zu erwarten.

Das Dichlorbis(hypersilyl)digallan eröffnet vielfältige Möglichkeiten der Synthese neuer Gallium(II)-Verbindungen, insbesondere von Heterocyclen mit einer Ga₂-Einheit.

Experimentelles

1: Eine Suspension von 0.48 g (1.68 mmol) Ga[GaCl₄] in 10 mL Pentan wurde bei -78 °C mit einer Lösung von 0.79 g (1.68 mmol) Li(THF)₃Si(SiMe₃)₃ in 15 mL Pentan versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und 12 h Rühren wurde von der roten Lösung im Vakuum alles Flüchtige abkondensiert, der Rückstand erneut in 10 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Aus der Lösung kristallisierten bei -30 °C zuerst farblose Platten von **2** (0.20 g, 24%), dann nach Einengen farblose Prismen von **1**; Ausbeute: 0.21 g (35% bezogen auf Li(THF)₃Si(SiMe₃)₃); Schmp. > 180 °C (Zers.). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.44, ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 3.5. MS (70 eV, EI, ⁶⁹Ga): m/z (%) 1053 (4) [Ga₃[Si(SiMe₃)₃]₃Cl]⁺, 667 (11) [Ga₂[Si(SiMe₃)₃]₂Cl]⁺, 598 (1) [Ga[Si(SiMe₃)₃]₂Cl]⁺, 583 (12) [Ga[Si(SiMe₃)₃]₂Cl - Me]⁺, 563 (6) [Ga[Si(SiMe₃)₃]₂]⁺, 351 (1) [GaSi(SiMe₃)₃Cl]⁺, 316 (80) [GaSi(SiMe₃)₃]⁺, 73 (100) [SiMe₃]⁺. - **2:** ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.72 (m, 4H, OCH₂), 1.10 (m, 4H, CH₂), 0.38 (s, 27H, SiMe₃); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 69.1 (OCH₂), 25.8 (CH₂), 2.8 (SiMe₃). MS (70 eV, EI, ⁶⁹Ga): m/z (%) 386 (0.5) [M - THF]⁺, 371 (0.5) [M - THF - Me]⁺, 351 (15) [M - THF - Cl]⁺, 274 (90) [Si(SiMe₃)₃]⁺, 73 (100) [SiMe₃]⁺.

3: Analog **1** aus 0.25 g (0.88 mmol) Ga[GaCl₄] und 0.83 g (1.75 mmol) Li(THF)₃Si(SiMe₃)₃. Ausbeute: 0.22 g **3** (49%). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.35; ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 3.1. MS (70 eV, EI, ⁶⁹Ga): m/z (%) 563 (10) [Ga[Si(SiMe₃)₃]₂]⁺, 73 (100) [SiMe₃]⁺.

Eingegangen am 8. November 1995 [Z 8534]

Stichworte: Digallane · Galliumverbindungen

- [1] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386; b) W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [2] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717.
- [3] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070.
- [4] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220.
- [5] K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843.
- [6] Siehe z.B. H. Fußstetter, H. Nöth, W. Winterstein, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1931.
- [7] L. Rösch, H. Neumann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 55.
- [8] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1776.
- [9] R. Frey, G. Linti, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 101.
- [10] a) N. Wiberg in *Frontiers in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. B. Bassingdale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263; b) U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 353.
- [11] G. Linti, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [12] S. Henkel, K.-W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681.
- [13] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *ibid.* **1982**, *225*, 1. c) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694.
- [14] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallgröße: 0.30 × 0.15 × 0.15 mm, orthorhombisch, Raumgruppe *Pca*2₁, *a* = 3606.3(6), *b* = 1472.6(1), *c* = 3253.7(3) pm, *V* = 17.279(6) nm³, *Z* = 8, ρ_{ber.} = 1.085 g cm⁻³, μ = 1.60 mm⁻¹, 64 041 gemessene Reflexe in 2θ = 4–52°, STOE IPDS, MoK_α-Strahlung, Strukturlösung mit Direkten Methoden, 28 580 (23 486 mit *F* > 4σ(*F*)) unabhängige Reflexe wurden zur Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung von 1172 Parametern gegen *F*² verwendet. *R*₁ = 0.057, *wR*₂ = 0.186 (alle Daten), Wasserstoffatome als riding model, max. Rosteletronendichte 0.725 e Å⁻³, TWIN-Parameter für racemische Verzwillingung gesetzt. In einem der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit ist eine Hypersilylgruppe derart fehlgeordnet, daß für jede der drei Trimethylsilylgruppen zwei Siliciumlagen beobachtet werden, die Kohlenstoffatome, aber keine gesplitteten Lagen zeigen. Die beiden Moleküle unterscheiden sich sonst nur unmerklich in ihren Bindungslängen und -winkeln. Beide Moleküle (ohne Berücksichtigung der Fehlordnung) sind über ein Pseudoinversionszentrum in (0, 0.25,

-0.14) verknüpft. Strukturverfeinerung in *Pcab* (Nr. 61: *Pbca*) ergab aber nur einen *R*₁-Wert von 0.20. Wir danken Prof. Dr. H. Bärnighausen für einen entsprechenden Hinweis. - Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3**: Da die untersuchten Kristalle von sehr geringer Streukraft waren, läßt die Qualität der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse außer der Bestätigung der Konstitution keine genaue Diskussion der Struktur zu. Kristallgröße: 0.20 × 0.20 × 0.04 mm, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 2324.6(10), *b* = 1285.6(2), *c* = 2304.9(5) pm, β = 101.69(3)°, *V* = 6.745(3) nm³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.11 g cm⁻³, μ = 1.11 mm⁻¹. - Verwendet wurden die Programme Siemens SHELXTL Plus (PC) und SHELXL93 (PC). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **1** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404582 angefordert werden.

- [15] M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. R. Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086.
- [16] O. T. Beachley, Jr., R. B. Hallcock, H. M. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 1675.
- [17] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**.

Na₁₄Ba₁₄CaN₆ – ein nanodisperses System von Salz in Metall**

Ulrich Steinbrenner und Arndt Simon*

In jüngster Zeit sind Barium-Natrium-Subnitride bekannt geworden. Diese enthalten in Na₁₆Ba₆N^[1] diskrete Ba₆N-Oktäeder sowie in NaBa₃N^[2] und Na₅Ba₃N^[3] Ketten flächenkondensierter Ba_{6/2}N-Oktäeder. Die Bindung zwischen Barium und Stickstoff ist ionisch, die zwischen Barium und Natrium metallisch.

Der naheliegende Versuch eines Ersatzes der Natriumatome oder einer Aufweitung der Alkalimetallsubstruktur durch Kalium führte zu einem überraschenden Ergebnis: Bei der Reaktion eines Eduktes der Bruttozusammensetzung „Ba₃N“ mit Na-K-Legierung der Zusammensetzung Na₃K entstanden einige spröde Kristalle, deren Strukturanalyse die Zusammensetzung „Na₁₄Ba₁₄KN₆“ ergab. Der in der Struktur enthaltene Cluster ist in Abbildung 1a wiedergegeben. Er enthält im Zentrum ein Atom, das sich problemlos als Kaliumatom verfeinern läßt. Da Kaliumnitride unbekannt sind, ist die im Cluster gefundene Koordination der Stickstoffatome an Kalium ungewöhnlich^[4]. Versuche einer Darstellung der Verbindung Na₁₄Ba₁₄KN₆ in hoher Ausbeute blieben erfolglos.

Eine Verfeinerungsrechnung mit Calcium anstelle von Kalium ergibt geringfügig verbesserte Zuverlässigkeitswerte^[5]. Entsprechende Versuche der Darstellung von Na₁₄Ba₁₄CaN₆ bei gezielter Zugabe von Calcium waren erfolgreich^[6]. Die Zielverbindung bildete sich in etwa 65% Ausbeute neben NaBa₃N und Ba₂N. Eine quantitative Synthese gelang auf dem Weg einer Zugabe von Calciummetall, vermutlich wegen dessen geringer Löslichkeit in Na-K-Legierung und wegen der allgemein langsamen Gleichgewichtseinstellung, bislang nicht^[7].

Für die spurenweise Bildung der Verbindung bei der oben beschriebenen Umsetzung ohne Calciumzugabe ergibt sich eine interessante Deutung. Das eingesetzte, im Hochvakuum destillierte Barium enthält nach AAS Analyse (AAS = Atomabsorptionsspektroskopie) 0.3 (1) Gew.-% Calcium. Diese Verunreinigung wird nahezu vollständig von dem sich bildenden festen Na₁₄Ba₁₄CaN₆ aufgenommen. Diese Anreicherung des Cal-

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dipl.-Chem. U. Steinbrenner
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 0711/689-1642

[**] Dr. T. P. Braun, O. Buresch, Dr. J. Köhler, Dr. R. Pöttgen und Dr. R. Ramlau danken wir für experimentelle Hilfen und Diskussionen.