

Metallcluster aus ecken- und flächenverknüpften adamantanartigen Einheiten: eine neue Topologie bei Mehrkernkomplexen**

Euan K. Brechin, Steven G. Harris, Simon Parsons
und Richard E. P. Winpenny*

Die Entdeckung neuartiger Metallpolyeder ist eines der Hauptziele der Synthese von Mehrkernkomplexen, da solche Polyeder möglicherweise ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen. Adamantanähnliche M_4O_6 -Einheiten sind zwar von den 3d-Metallen Ti bis Fe bekannt,^[1–9] doch gibt es nur etwa ein Dutzend Beispiele. Über entsprechende Verbindungen der späten 3d-Metalle wurde bislang nicht berichtet, und es gibt nur ein Beispiel für die Aggregation von adamantanartigen Einheiten zu größeren Clustern: den von Nair und Hagen^[10] vorgestellten Hexaeisenkomplex aus zwei kantenverknüpften adamantanartigen Einheiten. Wir berichten hier über die ersten Nickel- und Cobaltkomplexe aus ecken- und flächenverknüpften adamantanartigen M_4O_6 -Einheiten.

Bei der Reaktion von „Ni(OH)₂“ mit 2.1 Äquivalenten 6-Chlor-2-hydroxypyridin (Hchp) bei 130 °C unter N₂ erhält man eine grüne Paste. Aus dieser werden nach dem Trocknen im Vakuum durch Kristallisation aus MeCN/MeOH grüne Kristalle des siebenkernigen Nickelkomplexes [Ni₇(chp)₁₂Cl₂(MeOH)₆] **1** erhalten. Laut Kristallstrukturanalyse^[11] (Abb. 1) liegt das zentrale Nickelatom, Ni1, auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist die gemeinsame Ecke zweier adamantanartiger Ni₄O₆-Einheiten, wobei die O-Atome von den chp-Liganden stammen. Das zentrale Ni-Atom wird koordiniert durch die sechs O-Atome der chp-Liganden, die darüber hinaus die übrigen „basalen“ Ni-Atome chelatisieren. Jedes dieser Atome wird von einem weiteren chp-Molekül chelatisiert und ist an ein verbrückendes O-Atom des chp-Liganden gebun-

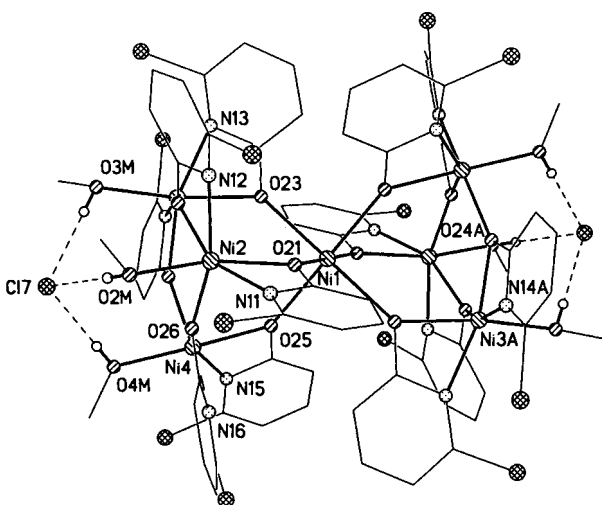


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die Struktur von **2** im Kristall ist sehr ähnlich (Angaben in eckigen Klammern). Bindungslängen [Å]: Ni1–O 2.337–2.369, andere Ni–O 2.002–2.145 [Ni–O 1.976–2.165], Ni–N 2.066–2.105 [2.050–2.116] (Standardabweichung 0.007 [0.010]); Bindungswinkel [°]: *cis* an Ni1 89.4–90.6 [85.8–94.2], *cis* an anderen Ni 63.2–108.5 [62.5–109.7], *trans* an anderen Ni 152.6–169.3 [157.0–171.0] (Standardabweichung 0.3 [0.4]).

[*] Dr. R. E. P. Winpenny, E. K. Brechin, S. G. Harris, Dr. S. Parsons
Department of Chemistry, The University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +131/667-4743
E-mail: repw01@tattoo.ed.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (Großbritannien) gefördert.

den, der ein benachbartes Ni-Atom chelatisiert. Diese drei chp-Chelatliganden sind nahezu coplanar zur Ni₃-Grundfläche. Die chp-Donoratome besetzen also fünf Koordinationsstellen jedes basalen Ni-Atoms; an der sechsten befindet sich jeweils ein Molekül MeOH. Diese terminalen MeOH-Liganden bilden starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloridionen ($d(O\cdots Cl) = 3.11(4)$ Å), die aus dem Nickelchlorid stammen, das zur Herstellung von „Ni(OH)₂“ verwendet worden war.

Setzt man das Nickelchlorid vor der Reaktion nach ansonsten gleicher Vorschrift mit Natriummethanolat zu „Ni(OMe)₂“ um, erhält man den ebenfalls siebenkernigen Komplex [Ni₇(chp)₁₂(OH)₂(MeOH)₆] **2** in kristalliner Form. Nach der Kristallstrukturanalyse^[11] ist dieser Cluster ähnlich aufgebaut wie **1**: Das zentrale Ni-Atom, das auf einem Inversionszentrum liegt und von den sechs O-Atomen der chp-Liganden koordiniert wird, ist auch in **2** die gemeinsame Ecke zweier Ni₄-Käfige. Allerdings weisen diese Käfige nicht mehr die ideale Adamantanstruktur auf, sondern sind durch den Hydroxyliganden verzerrt, der drei Ni-Atome in der basalen Ebene μ_3 -verbrückt. Die Koordinationsumgebungen dieser Ni-Atome sind nicht äquivalent: Ni2 ist an zwei chelatisierende chp-Liganden, an den μ_3 -Hydroxyliganden und an ein chp-O-Atom gebunden, das Ni2 und Ni3 μ_2 -verbrückt, während das Ring-N-Atom eine Wasserstoffbrückenbindung zum MeOH-Liganden bildet. Ni3 und Ni4 sind jeweils an ein chelatisierendes chp-Molekül und an den μ_3 -Hydroxyliganden sowie an zwei bzw. ein μ_2 -verbrückendes chp-O-Atom und an ein bzw. zwei terminale MeOH-Moleküle gebunden. Um den Einfluß von MeOH in diesen Aggregaten zu eliminieren, wurde das Rohprodukt aus reinem MeCN kristallisiert. Laut Kristallstrukturanalyse^[11] liegt die neunkernige Käfigverbindung [Ni₉(chp)₁₆(OH)₂(MeCN)₂] **3** vor (Abb. 2),

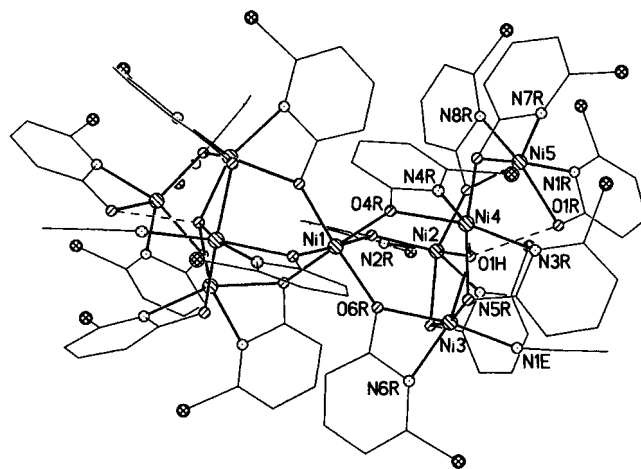


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Bindungslängen [Å]: Ni–O 2.011–2.198, Ni–N 2.053–2.109 (Standardabweichung 0.005); Bindungswinkel [°]: *cis* an Ni1 85.1–95.3, *trans* an Ni1 175.8–177.7, *cis* an anderen Ni 62.7–109.4, *trans* an anderen Ni 148.8–169.6 (Standardabweichung 0.2).

ebenfalls mit einem zentralen, sechsfach koordinierten Ni-Atom, Ni1, auf einem Symmetrieelement, einer zweizähligen Achse. Der Cluster **3** enthält als Teilstruktur einen siebenkernigen Käfig ähnlich dem in **2**, mit einem μ_3 -Hydroxyliganden, der die drei basalen Ni-Atome Ni2, Ni3 und Ni4 verbrückt. Da MeOH-Liganden fehlen, ist der Käfig von **3** etwas größer als der von **2**. Eine zusätzliche [Ni(chp)₃]-Einheit, die Ni5 enthält, überbrückt eine Kante der dreieckigen Grundfläche.

Die Koordinationsumgebungen der drei Ni-Atome der Basis sind unterschiedlich: Ni2 und Ni4 sind an zwei chelatisierende

chp-Liganden, an den μ_3 -Hydroxo- und an den μ_2 -Oxoliganden gebunden, der die $[\text{Ni}(\text{chp})_3]^-$ -Einheit und den siebenkernigen Käfig verbrückt. Ni3 ist hingegen an ein chelatisierendes chp-Molekül, an den μ_3 -Hydroxoliganden, an zwei μ_2 -O-Atome der chp-Liganden, die Ni2 und Ni4 chelatisieren, und an einen terminalen MeCN-Liganden gebunden.

Die Reaktion zu **3** wurde mit Cobalt- statt mit Nickelchlorid wiederholt. Aus EtOAc wurden für eine Röntgenstrukturanalyse^[11] geeignete Kristalle der Neunkern-Käfigverbindung $[\text{Co}_9(\text{chp})_{18}]$ **4** erhalten (Abb. 3). Der Käfig ist kristallogra-

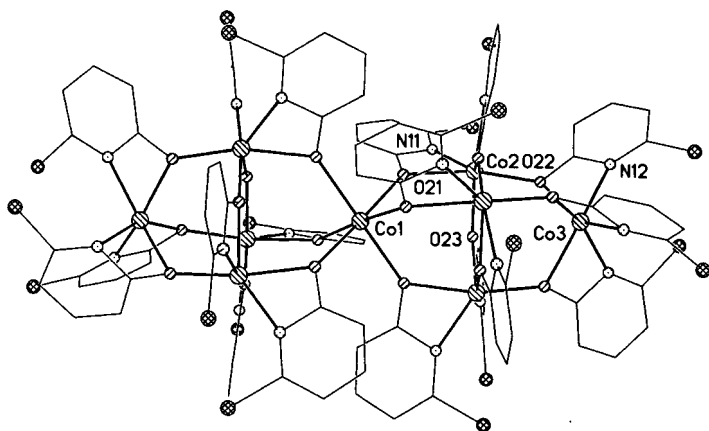


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall. Bindungslängen [Å]: Co1-O 2.316, Co2-O 2.026–2.211, Co2-N 2.122–2.126, Co3-O 2.185, Co3-N 2.126 (Standardabweichung 0.007); Bindungswinkel [°]: *trans* an Co1 175.6, *cis* an Co1 85.3 und 91.6, *trans* an Co2 165.3 und 167.2, *cis* 61.4–132.3, *trans* an Co3 151.9, *cis* an Co3 62.1–104.3 (Standardabweichung 0.3).

phisch D_{3d} -symmetrisch, wobei das zentrale Co-Atom, Co1, sowohl auf einer dreizähligen Achse (die auch durch Co3 geht) als auch auf einer zweizähligen Achse liegt. Der Co-Käfig ist den Ni-Käfigen in **1–3** sehr ähnlich und besteht aus vier adamantanartigen Einheiten. Davon haben zwei Co1 als gemeinsame Ecke, und zwei teilen sich die basalen Ebenen aus Co2 und den symmetrieäquivalenten Co-Atomen. Die drei kristallographisch unterscheidbaren Co-Atome sind auch chemisch verschieden. Co1 ist genauso an sechs O-Donoratome gebunden wie die zentralen Metallatome in **1–3**. Co2 wird von zwei chp-Liganden chelatisiert und von dem μ_2 -O-Atom eines weiteren chp-Liganden in der basalen Ebene sowie einem μ_2 -O-Atom koordiniert, das Co3 mit dem Käfig verbindet. Dieses Co-Zentrum ist von drei chp-Liganden facial chelatisiert, wobei die O-Atome Co3 und die Co-Atome der basalen Ebene verbrücken. Ein Vergleich der Strukturen von **4** und **1** verdeutlicht, daß die drei terminalen MeOH-Moleküle und der wasserstoffbrückengebundene Chloridligand in **1** formal durch eine $[\text{Co}(\text{chp})_3]^-$ -Gruppe ersetzt worden sind, ohne daß die Konnektivität des siebenkernigen Käfigs verändert wurde.

Die Koordinationsgeometrien der Metallatome in **1–4** können bis auf eine Ausnahme als oktaedrisch bezeichnet werden. In jedem Käfig ist die Geometrie am zentralen Metallatom regulär (*trans*-Winkel 175.8–160.0, *cis*-Winkel 85.1–95.3°), an den anderen Metallatomen aber durch den kleinen Bißwinkel der chelatisierenden chp-Liganden verzerrt (Ni-Käfige: *trans*-Winkel 148.8–171.0, *cis*-Winkel 62.5–109.7°). In **4** ist die Verzerrung an Co2 so groß, daß die Koordinationsgeometrie als irregulär bezeichnet werden muß, da nur zwei Winkel einen für *trans*-Winkel typischen Wert von ca. 166° aufweisen.

Die Metall-Metall-Abstände in den adamantanartigen Einheiten reichen von 3.808 bis 4.143 Å bei den Ni-Käfigen und von

3.742 bis 4.116 Å bei **4**. Die Metall-Ligand-Bindungslängen variieren je nach Lage des Metallatoms stark. Die Abstände zwischen den zentralen Metallatomen und den O-Atomen in **1** und **4** sind auffallend groß (2.316–2.369 Å). Wegen der Länge dieser Bindungen haben wir untersucht, ob diese Lage von Na- statt von Ni- oder Co-Atomen besetzt sein könnte. Die Verfeinerung der Struktur mit Na statt Ni1 oder Co1 ergab aber physikalisch sinnlose Resultate. Die elementaranalytischen sowie die massenspektrometrischen Befunde stützen die angegebene Summenformel. Die FAB-Massenspektren von **1–3** zeigen Signale bei Massen, die der des Moleküls sehr nahe kommen. Bei **4** treten Signale für Fragmentationen mit fünf Co-Zentren auf. Dies wäre nicht möglich, wenn die zentrale Metallposition nicht von einem Co-Atom besetzt wäre. Eine einfache Erklärung für die hier beobachteten Bindungslängen ist nicht möglich. Sterische Hinderung kann als Grund ausgeschlossen werden, da die entsprechenden M-O-Bindungen in **2** und **3**, wie auch alle übrigen Metall-Donoratom-Bindungen in den vier Verbindungen, übliche Längen aufweisen (Ni-N 2.050–2.116, Ni-O 1.976–2.198, Co-O 2.026–2.211, Co-N 2.122–2.245 Å). Die koordinative Flexibilität von Pyridonaten und die Gegenwart unterschiedlicher Liganden sind wichtige Faktoren für die Bildung größerer Aggregate mit diesen Liganden.^[12] Allerdings ist **4** eine faszinierende Ausnahme von dieser Regel, da es homoleptisch ist und jeder Pyridonatligand im Cluster auf gleiche Weise koordiniert. Über den homoleptischen chp-Komplex des schwereren Metalls Rhodium berichteten Cotton et al.;^[13] dieser Komplex, das Dimer $[\text{Rh}_2(\text{chp})_4]$, enthält eine Rh-Rh-Einfachbindung. Der Cluster **4** ist ein schönes Beispiel für die komplizierten Strukturen, die 3d-Metall-Komplexe einnehmen, um die Bildung von Metall-Metall-Bindungen zu vermeiden. Gerade dies ist sicher ein weiterer Faktor, der zur Bildung der neuartigen Käfige aus 3d-Metallen und einfachen Brückenliganden beiträgt.

Experimentelles

1: Aus wasserhaltigem Nickelchlorid (1 g, 4.2 mmol) und zwei Äquivalenten NaOH in Wasser (20 mL) erhielt man einen grünen Niederschlag von Nickelhydroxid, der im Vakuum getrocknet wurde. Hchp (1.088 g, 8.4 mmol) wurde zugegeben und die Mischung unter N_2 2 h auf 130 °C erhitzt. Man erhielt eine Paste, die im Vakuum 1 h getrocknet und dann in MeCN/MeOH (1/1) gelöst wurde. In 2 d wuchsen grüne Kristalle (Ausbeute 30%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{Cl}_{14}\text{Ni}_3\text{O}_{18}$: C 35.7, H 2.71, N 7.58, Ni 18.5; gef.: C 35.6, H 2.50, N 7.40, Ni 17.8; FAB-MS: m/z : 2181 $[\text{Ni}_7(\text{chp})_{12}\text{Cl}(\text{MeOH})_6]^+$, 1921 $[\text{Ni}_7(\text{chp})_{11}(\text{MeOH})_3]^+$, 1862 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_{11}(\text{MeOH})_3]^+$, 1830 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_{10}(\text{MeOH})_6]^+$, 1734 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_9(\text{MeOH})_4]^+$, 1605 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_8(\text{MeOH})_3]^+$, 1509 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_7(\text{MeOH})_4]^+$, 1477 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_6(\text{MeOH})_3]^+$, 1413 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_5(\text{MeOH})_4]^+$, 1348 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_4(\text{MeOH})_3]^+$, 1284 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_3(\text{MeOH})_4]^+$, 1205 $[\text{Ni}_5(\text{chp})_3]^+$, 889 $[\text{Ni}_2(\text{chp})_6]^+$, 573 $[\text{Ni}(\text{chp})_4]^+$, 503 $[\text{Ni}_2(\text{chp})_3]^+$, 375 $[\text{Ni}_2(\text{chp})_2]^+$.

2: Synthese wie für **1** beschrieben mit NaOMe statt NaOH und MeOH statt H_2O . Die Kristalle bildeten sich nach 2 d (Ausbeute 25%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{Cl}_{14}\text{Ni}_3\text{O}_{20}$: C 36.3, H 2.84, N 7.71; gef.: C 36.0, H 2.71, N 7.63; FAB-MS: wie bei **1** bis auf die Zuordnung des Signals bei m/z 2181: $[\text{Ni}_7(\text{chp})_{12}(\text{OH})_2(\text{MeOH})_6]^+$.

3: Synthese wie für **1** beschrieben, außer daß nur MeCN bei der Kristallisation verwendet wurde. Die Kristalle bildeten sich nach 1 d (Ausbeute 80%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{Cl}_{16}\text{Ni}_9\text{O}_{18}$: C 37.3, H 2.07, N 9.33; gef.: C 37.3, H 2.00, N 9.30; FAB-MS: m/z : 2490 $[\text{Ni}_9(\text{OH})_2(\text{chp})_{13}]^+$, 2174 $[\text{Ni}_8(\text{chp})_{13}(\text{OH})_2]^+$, 1602 $[\text{Ni}_7(\text{chp})_9(\text{OH})_2]^+$, 1526 $[\text{Ni}_6(\text{chp})_9(\text{OH})]^+$, 1288 $[\text{Ni}_4(\text{chp})_8(\text{OH})]^+$, 1205 $[\text{Ni}_3(\text{chp})_8]^+$, 889 $[\text{Ni}_2(\text{chp})_6]^+$, 572 $[\text{Ni}(\text{chp})_4]^+$.

4: Synthese wie für **1** beschrieben, allerdings mit Cobalt- statt Nickelchlorid. Die Kristallisation aus EtOAc gab nach einer Woche rosafarbene Kristalle (Ausbeute 9%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{90}\text{H}_{54}\text{Cl}_{18}\text{Co}_9\text{N}_{18}\text{O}_{18}$: C 38.0, H 1.90, N 8.86, Co 18.7; gef.: C 37.7, H 1.89, N 8.80, Co 17.8; FAB-MS: m/z : 1522 $[\text{Co}_4(\text{chp})_{10}]^+$, 1323 $[\text{Co}_3(\text{chp})_8]^+$, 1264 $[\text{Co}_2(\text{chp})_6]^+$, 1195 $[\text{Co}_2(\text{chp})_5]^+$, 1136 $[\text{Co}_2(\text{chp})_4]^+$, 820 $[\text{Co}_2(\text{chp})_3]^+$, 632 $[\text{Co}_2(\text{chp})_2]^+$, 573 $[\text{Co}(\text{chp})_4]^+$, 504 $[\text{Co}_2(\text{chp})_3]^+$, 445 $[\text{Co}(\text{chp})_3]^+$, 316 $[\text{Co}(\text{chp})_2]^+$.

Eingegangen am 3. März 1997 [Z 10189]

Stichworte: Cluster • Cobalt • Mehrkernkomplexe • Nickel

- [1] K. Wieghardt, D. Ventur, Y. H. Tsai, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *99*, L25.
- [2] L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 858.
- [3] F. Bottomley, C. P. Magill, B. Zhao, *Organometallics* **1990**, *9*, 1700.
- [4] D. Wormsbacher, K. M. Nicholas, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 721.
- [5] J. Glerup, H. Weihe, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 281.
- [6] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398.
- [7] K. S. Hagen, T. D. Westmoreland, W. J. Scott, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1907.
- [8] B. P. Murch, F. C. Bradley, P. D. Boyle, V. Papefthymiou, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7993.
- [9] S. Drüeke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, E. L. Bominaar, A. Sawaryn, H. Winkler, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4477.
- [10] V. S. Nair, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4048.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **1** $\cdot 1.7\text{MeCN}$: $\text{C}_{71.4}\text{H}_{65.1}\text{Cl}_{14}\text{Ni}_{13.7}\text{O}_{18}$, $M_r = 2310$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.706(7)$, $b = 15.216(9)$, $c = 15.431(8)$ Å, $\alpha = 60.68(5)$, $\beta = 67.15(4)$, $\gamma = 69.33(4)^\circ$, $V = 2532$ Å³, $Z = 1$ (das Molekül liegt auf einem Inversionszentrum), $\rho_{\text{ber.}} = 1.515$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.51 \times 0.19 \times 0.16$ mm³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 5.33$ mm⁻¹, $T = 220.0(2)$ K. – Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{Cl}_{12}\text{Ni}_7\text{O}_{20}$, $M_r = 2180$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.502(4)$, $b = 19.917(6)$, $c = 17.601(4)$ Å, $\beta = 106.23(2)^\circ$, $V = 4208$ Å³, $Z = 2$ (das Molekül liegt auf einem Inversionszentrum), $\rho_{\text{ber.}} = 1.720$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.31 \times 0.27 \times 0.19$ mm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.99$ mm⁻¹, $T = 220.0(2)$ K. – Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{Cl}_{16}\text{Ni}_{18}\text{O}_{18}$, $M_r = 2701$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 31.570(3)$, $b = 12.784(2)$, $c = 25.371(3)$ Å, $\beta = 101.160(10)^\circ$, $V = 10046$ Å³, $Z = 4$ (das Molekül liegt auf einer zweizähligen Achse), $\rho_{\text{ber.}} = 1.786$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.23 \times 0.16 \times 0.16$ mm³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 6.33$ mm⁻¹, $T = 220.0(2)$ K. – Kristallstrukturanalyse von **4** $\cdot 3\text{EtOAc}$: $\text{C}_{102}\text{H}_{78}\text{Cl}_{18}\text{Co}_9\text{Ni}_{10}\text{O}_{24}$, $M_r = 3108$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = 18.298(2)$, $c = 67.570(8)$ Å, $V = 19593$ Å³, $Z = 6$ (das Molekül liegt auf einer 32-Lage), $\rho_{\text{ber.}} = 1.581$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.16 \times 0.16 \times 0.04$ mm³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 12.695$ mm⁻¹, $T = 220.0(2)$ K. Wegen der schwachen Beugung des Kristalls wurde $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet. – Die Daten wurden auf einem Stoe-Stadi-4-Diffraktometer mit einer Oxford-Cryosystems-Tiefemperatur-Vorrichtung gesammelt. Absorptionskorrekturen wurden mit Ψ -Scan-Daten für **2** und **3** (min./max. Transmission 0.413/0.594 bzw. 0.193/0.343), mit SHELXA für **1** (min./max. Transmission 0.165/0.637) und mit DIFABS (N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158) für **4** (min./max. Transmission 0.176/0.604) durchgeführt. Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**) gelöst und durch iterative Cycles der Differenz-Fourier-Synthesen und Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL) vervollständigt. Die Wasserstoffatome wurden an den C-Atomen mit $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für chp-H-Atome und $U(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für Methyl-H-Atome in allen Strukturen auf berechneten Positionen eingeführt und in die Verfeinerung einbezogen (Riding-Modell). Bei **1** ergaben sich teilweise besetzte, diffuse Bereiche für das Lösungsmittel, die wie von van der Sluis und Spek beschrieben (*Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194) modelliert wurden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert: **1**: 529 Parameter, $wR2 = 0.2729$ für 7366 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 120^\circ$), $R1 = 0.0890$ für 4284 beobachtete Reflexe ($F_o > 4\sigma(F)$), max./min. Restelektronendichte $0.984/-1.437$ e Å⁻³; **2**: 535 Parameter, $wR2 = 0.2220$ für 5474 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 45^\circ$), $R1 = 0.0827$ für 2899 beobachtete Reflexe ($F_o > 4\sigma(F)$), max./min. Restelektronendichte $0.612/-0.899$ e Å⁻³; **3**: 655 Parameter, $wR2 = 0.1524$ für 7213 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 120^\circ$), $R1 = 0.0602$ für 4810 beobachtete Reflexe ($F_o > 4\sigma(F)$), max./min. Restelektronendichte $0.496/-0.504$ e Å⁻³; **4**: 285 Parameter, $wR2 = 0.2496$ für 2729 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 120^\circ$) und 305 Restraints, $R1 = 0.0771$ für 1404 beobachtete Reflexe ($F_o > 4\sigma(F)$), max./min. Restelektronendichte $0.700/-1.317$ e Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100219“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt werden. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 89.
- [13] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 584.

Herstellung, Struktur und Oxidation von donorstabilisiertem Gallium(II)-iodid: $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{PET}_3$ **

Clemens U. Doriát, Markus Friesen, Elke Baum, Achim Ecker und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Galliumhalogenide mit niedervalentem Gallium sind seit einiger Zeit sowohl in der Festkörperchemie als auch bei Molekülverbindungen Gegenstand intensiver Untersuchungen.^[1] Die leicht verfügbaren Gallium(II)-halogenide, die sowohl als Festkörper^[2] als auch in donorfreien Lösungsmitteln^[3] als Gallium(I/III)-halogenide, in donorhaltigen Solventien D aber als echte Gallium(II)-Spezies^[4] mit Ga-Ga-Bindungen ($\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{D}$) vorliegen, nehmen unter den Galliumhalogeniden eine Sonderstellung ein, da sie z. B. als Ausgangsverbindungen für die Synthese Gallium(I)-organischer Verbindungen^[5] eingesetzt werden können. Eine Besonderheit ist die gemischtvalente Verbindung $\text{Ga}_5\text{Cl}_7 \cdot 5\text{OEt}_2$, in der die Ga-Zentren formal in der Oxidationsstufe 1.5 vorliegen.^[6]

Ein binäres Ga^{I} -Halogenid, also eine Verbindung, die keine Ga^{III} -Ionen enthält, wurde strukturell bisher nicht charakterisiert. Zwar konnte vor einigen Jahren festes GaI hergestellt und dessen stöchiometrische Zusammensetzung durch Folgereaktionen wahrscheinlich gemacht werden,^[7] die Strukturbestimmung einer festen GaX-Verbindung stand allerdings bisher noch aus. Da wir seit längerer Zeit durch Cokondensationsmethoden hergestellte, donorstabilisierte AlX-Spezies^[8] untersucht und dabei sowohl AlBr^{I} ^[9] als auch AlI^{I} ^[10] mit dem Strukturelement eines planaren Al_4 -Rings ($\text{Al}_4\text{X}_4 \cdot 4\text{NEt}_3$) nachgewiesen haben, lagen Experimente zu analogen GaX-Systemen nahe. Hier berichten wir über die Herstellung und Strukturbestimmung der ersten donorstabilisierten GaI-Verbindung.

Wird gasförmiges GaI (31 mmol), das bei ca. 900 °C aus Ga und HI hergestellt wird,^[11] mit PET_3 (48 mmol) und Toluol (1,05 mol) bei –196 °C kondensiert, so erhält man beim Auftauen der Matrix eine orangefarbene Lösung, aus der sich bei –50 °C ein orangefarbener Feststoff abscheidet. Im ³¹P-NMR-Spektrum (300 MHz, externer Standard 85% H_3PO_4) der Lösung tritt neben dem Signal für freies PET_3 ($\delta = -19.7$)^[12] ein weiteres, tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = -7.2$ auf. Die Analyse des Feststoffs (Ausbeute ca. 65%), der sich erst ab 133 °C unter Disproportionierung zu metallischem Gallium und $\text{GaI}_3 \cdot \text{PET}_3$ ^[13] zersetzt, ergibt für das Ga:I:PET₃-Verhältnis annähernd 1:1:0.75. Durch Umkristallisieren aus Benzol werden gelbe, hexagonale Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 1 wiedergegeben.^[14] Die Verbindung, $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{PET}_3$ **1**, weist einen planaren, achtgliedrigen Ring aus Ga-Atomen auf, der von zwei I-Atomen unter Bildung eines Ga_2I_2 -Vierrings zweifach transannular verbrückt ist. So erreichen zwei der acht Ga-Atome die Koordinationszahl 4, für die restlichen sechs Ga-Atome wird diese Koordinationsphäre durch Bindung jeweils eines Donorligandmoleküls PET_3 er-

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. C. U. Doriát, Dipl.-Chem. M. Friesen, Dr. E. Baum, Dr. A. Ecker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Besonderer Dank gilt Frau E. Möllhausen für die Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente.