

- [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. Glérup, 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. Papefthymou, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7993.
- [9] S. Drücke, 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**: 7.7MeCN: $C_{21.4}H_{65.1}Cl_{14}N_{13.7}Ni_2O_{18}$, $M_r = 2310$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.706(7)$, $b = 15.216(9)$, $c = 15.431(8)$ Å, $\alpha = 60.68(5)$, $\beta = 67.15(4)$, $\gamma = 69.33(4)$ °, $V = 2532$ Å³, $Z = 1$ (das Molekül liegt auf einem Inversionszentrum), $\rho_{ber.} = 1.515$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.51 \times 0.19 \times 0.16$ mm³, $\mu(Cu_K) = 5.33$ mm⁻¹, $T = 220.0(2)$ K. – Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{66}H_{62}Cl_{12}N_{12}Ni_2O_{20}$, $M_r = 2180$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.502(4)$, $b = 19.917(6)$, $c = 17.601(4)$ Å, $\beta = 106.23(2)$ °, $V = 4208$ Å³, $Z = 2$ (das Molekül liegt auf einem Inversionszentrum), $\rho_{ber.} = 1.720$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.31 \times 0.27 \times 0.19$ mm³, $\mu(Mo_K) = 1.99$ mm⁻¹, $T = 220.0(2)$ K. – Kristallstrukturanalyse von **3**: $C_{84}H_{56}Cl_{16}N_{18}Ni_2O_{18}$, $M_r = 2701$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 31.570(3)$, $b = 12.784(2)$, $c = 25.371(3)$ Å, $\beta = 101.160(10)$ °, $V = 10046$ Å³, $Z = 4$ (das Molekül liegt auf einer zweizähligen Achse), $\rho_{ber.} = 1.786$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.23 \times 0.16 \times 0.16$ mm³, $\mu(Cu_K) = 6.33$ mm⁻¹, $T = 220.0(2)$ K. – Kristallstrukturanalyse von **4** · 3EtOAc: $C_{102}H_{78}Cl_{18}Co_9N_{18}O_{24}$, $M_r = 3108$, 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), $\rho_{ber.} = 1.581$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.16 \times 0.16 \times 0.04$ mm³, $\mu(Cu_K) = 12.695$ mm⁻¹, $T = 220.0(2)$ K. Wegen der schwachen Beugung des Kristalls wurde Cu₂-Strahlung verwendet. – Die Daten wurden auf einem Stoe-Stadi-4-Diffraktometer mit einer Oxford-Cryosystems-Tiefen temperatur-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 Cyclen der Differenz-Fourier-Synthesen und Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL) vervollständigt. Die Wasserstoffatome wurden an den C-Atomen mit $U(H) = 1.2$ $U_{eq}(C)$ für chp-H-Atome und $U(H) = 1.5$ $U_{eq}(C)$ für Methyl-H-Atome in allen Strukturen auf berechneten Positionen eingeführt und in die Verfeinerung einbezogen (Riding-Modell). Bei **1** ergaben sich teilweise besetzte, diffusen 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 ($2\theta \leq 120$ °), $R1 = 0.0890$ 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 ($2\theta \leq 45$ °), $R1 = 0.0827$ 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 ($2\theta \leq 120$ °), $R1 = 0.0602$ 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 ($2\theta \leq 120$ °) 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 Strukturfaktoren) 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@chemcrys.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(I)-iodid: $Ga_8I_8 \cdot 6 PEt_3$ **

Clemens U. Doriat, 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 ($Ga_2X_4 \cdot 2 D$) 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 gemischvalente Verbindung $Ga_5Cl_7 \cdot 5 OEt_2$, in der die Ga-Zentren formal in der Oxidationsstufe 1.5 vorliegen.^[6]

Ein binäres Ga^1 -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 $AlBr$ ^[9] als auch AlI ^[10] mit dem Strukturelement eines planaren Al_4 -Rings ($Al_4X_4 \cdot 4 NEt_3$) nachgewiesen haben, lagen Experimente zu analogen GaX -Systemen nahe. Hier berichten wir über die Herstellung und Strukturbestimmung der ersten donorstabilisierten GaI -Verbindungen.

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 ^{31}P -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 $Al_3I_3 \cdot PEt_3$ ^[13] zersetzt, ergibt für das $Ga:I:PEt_3$ -Verhältnis an nähernd 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, $Ga_8I_8 \cdot 6 PEt_3$ **1**, weist einen planaren, achtgliedrigen Ring aus Ga-Atomen auf, der von zwei I-Atomen unter Bildung eines Ga_2I_2 -Vierrings zweifach transanular verbrückt ist. So erreichen zwei der acht Ga-Atome die Koordinationszahl 4, für die restlichen sechs Ga-Atome wird diese Koordinationssphäre durch Bindung jeweils eines Donorligandmoleküls PEt_3 er-

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. C. U. Doriat, 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.

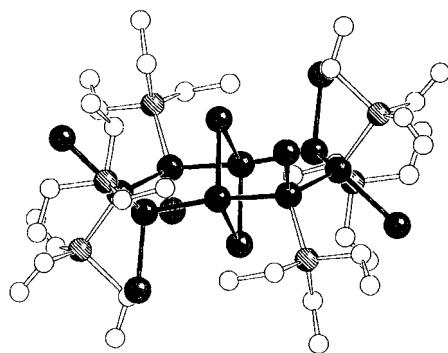


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] ($d_{\min}/d_{\max}/\bar{d}$): Ga-Ga 2.4584(11)/2.4726(11)/2.4656, Ga-I_{ter} 2.6483(9)/2.6757(10)/2.6648, Ga-I_{br} 2.8522(9)/2.8922(9)/2.8722, Ga-P 2.412(3)/2.428(2)/2.422.

reicht. Die acht Ga-Ga-Abstände sind mit 2.47 Å fast gleich groß. Im Vergleich zu bisher bekannten Ga-Ga-Abständen in Verbindungen des Typs $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{D}$ (2.39–2.42 Å für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[4] erscheint dieser Wert vernünftig, da der Radius des Ga^I-Ions größer als der des Ga^{II}-Ions sein sollte. Die Ga-I-Abstände sind für eine Ga^I-Verbindung erwartungsgemäß groß: 2.65 und 2.87 Å für terminale bzw. verbrückende I-Atome. Auch die Ga-P-Abstände liegen mit 2.42 Å im erwarteten Bereich; sie sind allerdings nur unwesentlich größer als die Al-P-Abstände in $\text{Al}_4\text{I}_4 \cdot 4\text{PEt}_3$ (2.40 Å).^[15] Der I-Ga-I-Winkel im Vierring beträgt 98°. Weitgehend linear (168°) ist dagegen die Umgebung der Ga-Atome des Vierrings zu deren Nachbarn im Ga₈-Gerüst, während die übrigen Ga-Ga-Ga-Winkel etwa 115° betragen. Somit besteht der achtgliedrige Metallacyclus formal aus zwei aufgeweiteten, miteinander verknüpften Fünfringen, wobei die gemeinsame Ga-Ga-„Bindung“ nur durch die Iodbrücken^[16] vorgetäuscht wird, denn der Abstand zwischen diesen beiden Ga-Atomen (3.76 Å) deutet auf nichtbindende Wechselwirkungen hin.

Die Frage nach den Gründen für die Bildung eines Achtrings im Unterschied zu den bisher beobachteten Al-Vierringen in AlX-Spezies wird derzeit mit quantenchemischen Methoden untersucht.^[17] Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß außer elektronischen Effekten besonders sterische Einflüsse der Liganden für die Stabilisierung des Vierrings von Bedeutung sind. Deshalb entsteht statt einer hypothetischen Verbindung $\text{Ga}_4\text{I}_4 \cdot 4\text{PEt}_3$ das sterisch weniger belastete $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{PEt}_3$ **1**. Die Isolierung einer aminstabilisierten Spezies $(\text{GaI})_n(\text{NET}_3)_m$ gelang bisher nicht. Dieses System kann den elektronischen und sterischen Zwängen – stärkere Ga-Donor-Wechselwirkungen schwächen die Ga-Ga-Bindungen – auf zwei Arten ausweichen: durch die bereits bei tiefer Temperatur einsetzende Disproportionierung, die im Fall von $\text{Ga}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{NET}_3$ **2** zu einer neuen donorstabilisierten Ga_2I_4 -Spezies führt,^[18, 19] oder durch partielle Oxidation, die beim nicht nachgewiesenen $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{NET}_3$ zur Entspannung führt.

Diese Reaktion fand statt, als wir versuchten, $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{NET}_3$ bei tiefer Temperatur zu kristallisieren, um so die Disproportionierung zu verhindern; beim Lagern in der Kühtruhe (–78 °C) sind dabei unbeabsichtigt Spuren von Sauerstoff mit der GaI-Lösung in Berührung gekommen. Dies führte zu einer partiellen Oxidation, zu $\text{Ga}_8\text{I}_8\text{O}_2 \cdot 6\text{NET}_3$ **3**, einer Verbindung mit Ga-Ionen in der mittleren Oxidationsstufe 1.5. Leider waren die so zufällig erhaltenen Kristalle von **3** nur mäßig für eine Kristallstrukturanalyse geeignet. Die Synthese ließ sich bisher nicht wiederholen, da offensichtlich eine sehr geringe, definierte O₂-Dosierung über eine lange Kristallwachstumsperiode gewähr-

leistet sein muß. Die aus den Röntgenbeugungsdaten ermittelte Geometrie der $\text{Ga}_8\text{I}_8\text{O}_2$ -Spezies ist in Abbildung 2 wiedergegeben.^[20] Trotz des mäßigen *R*-Werts kann die Geometrie von **3** als gesichert gelten.^[21] Erwartungsgemäß sind die Ga-Ga-Abstände in **3** (248–252 pm) größer ab die in den nichtoxidierten

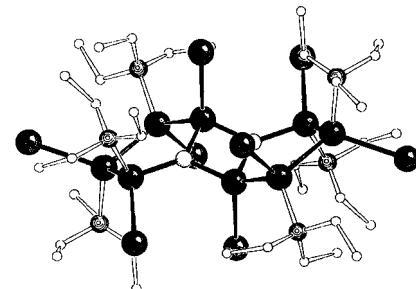


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] ($d_{\min}/d_{\max}/\bar{d}$): Ga-Ga 2.478(3)/2.518(3), Ga-O 1.874(11)/1.959(10), Ga-I 2.606(2)/2.670(2), Ga-N (2.12(2)/2.16(2)).

PEt₃-stabilisierten Spezies, da die relativ starken Ga-N-Wechselwirkungen ($d_{\text{Ga-P}} = 242$ pm, $d_{\text{Ga-N}} = 212$ pm) das Ga_x-System destabilisieren. Das Ga₈I₈O₂-Gerüst lässt sich beschreiben als zwei fast planare Ga₄O-Ringe, die über einen Ga₂O₂-Vierring ($d_{\text{Ga-Ga}} = 286$ pm) verknüpft sind, wobei die drei an ein O-Atom gebundenen Ga-Atome fast in einer Ebene liegen (Winkelsumme 355°).

Das cyclische GaI-Oligomer **1** ist das erste strukturell charakterisierte Gallium(I)-halogenid. Der Nachweis eines Primärprodukts der Oxidation von $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{D}$ mit O₂ gibt einen Hinweis auf die Spannungen in diesem ungewöhnlichen Ringsystem. Neben der Bedeutung für die Systematik der Strukturchemie dürfte die Synthese von **1** auch für weitere Reaktionen in der Ga^I-Chemie von Interesse sein.

Eingegangen am 19. März 1997 [Z 10262]

Stichworte: Gallium · Metallacylen · Niedervalente Verbindungen · P-Liganden

- [1] a) G. Gerlach, W. Höhne, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7–21; b) W. Höhne, G. Gerlach, W. Weppner, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1986**, *61*, 171–180; c) W. Frank, W. Höhne, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1–7; d) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449–1461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386–1397; e) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, *108*, 141–161 bzw. **1996**, *35*, 129–149.
- [2] a) G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 84–89; b) W. Höhne, A. Simon, G. Gerlach, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 546–552; c) H. Schmidbaur, R. Nowak, W. Bublak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **1987**, *42*, 553–556.
- [3] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893–904.
- [4] a) R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 86–87; b) *ibid.* **1982**, *38*, 250–251; c) J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220–223; d) J. C. Beamish, A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1985**, *4*, 983–987.
- [5] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1366; b) G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107–113.
- [6] Der Kristallstrukturanalyse nach gibt es drei verschiedene Galliumatome: je ein Ga⁰- und Ga^I- sowie drei Ga^{II}-Atome, d. h. es handelt sich um ein Zwischenprodukt auf dem Wege der Disproportionierung von Ga^I- zu Ga^{III}-Chlorid: D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124–1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059–1060.
- [7] a) M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763–2765; b) M. C. Kuchta, J. B. Bonanno, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10914–10915.
- [8] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895–2896.

- [9] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1860–1861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1754–1755.
- [10] A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 149–152.
- [11] Das analoge Verfahren für GaCl wurde bereits beschrieben: M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35–38.
- [12] E. Fluck, J. Lorenz, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 1095–1100.
- [13] Beim Erwärmen im Massenspektrometer (EI, 70 eV) wurden als Fragmente mit der höchsten Intensität $\text{GaI}_3 \cdot \text{PEt}_3$ und $\text{GaI}_2 \cdot \text{PEt}_3$ nachgewiesen.
- [14] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Ga}_8\text{I}_8\text{P}_6$ ($M_r = 2281.86$); Kristallabmessungen $0.7 \times 0.5 \times 0.5$ mm; $T = 200$ K; $a = 15.125(2)$, $b = 12.7919(7)$, $c = 19.1057(14)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108.765(7)^\circ$, $V = 3500.0(5)$ Å 3 , $Z = 2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ber.}} = 2.165$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.718$ mm $^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur; ω -Scan-Abtastmodus ($\Delta\omega = 1.4^\circ$), $5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 7967 Reflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI4) gemessen (MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator), 7886 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0677$), davon 6562 mit $E > 4\sigma(F)$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [22]), Volle-Matrix-Verfeinerung von 271 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F^2|$ (SHELXL-93 [23]), Wasserstoffatome nach dem Reiter-Modell mit festem isotropem U berechnet. Das Molekül ist inversionssymmetrisch. Gewichtungsschema: $w^{-1} = \sigma^2 F^2 + (0.0362 P)^2 + 28.4990 P$, mit $P = (F^2 + 2F_c^2)/3$; $R1 = 0.0489$ ($F > 4\sigma(F)$), gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR2 = 0.1199$, max./min. Restelektronendichte 2.312/–1.523 e Å $^{-3}$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100292“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.am.ac.uk).
- [15] A. Ecker, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1996**.
- [16] Versuche, die Iodbrücke durch Zugabe von PEt_3 in großem Überschuss aufzubrechen, ergaben keine Hinweise auf die Existenz von Spezies der Formel $(\text{GaI} \cdot \text{PEt}_3)_n$. Statt dessen wurde **1** · 2 Toluol in kristalliner Form isoliert. Die Molekülstrukturen von **1** und von **1** · 2 Toluol im Kristall unterscheiden sich nur unerheblich. **1** · 2 C_6H_6 : $a = 17.370(10)$, $b = 11.888(6)$, $c = 20.172(9)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.06(6)^\circ$, $V = 4164.7(37)$ Å 3 , $Z = 2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$.
- [17] Die bislang erzielten Ergebnisse für die Energiewerte (Programmpaket TURBOMOLE; DFT–RI/SVP; BP 86-Parametrisierung; K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290) bestätigen die experimentellen Befunde: Die Bildung eines zu **1** analogen Achtringsystems aus zwei Ga- oder Al-Vierringen nach Gleichung (a) ist für $2 \text{M}_4\text{I}_4 \cdot 4 \text{D} \rightleftharpoons \text{M}_8\text{I}_8 \cdot 6 \text{D} + 2 \text{D}$ (a)
- $\text{GaI} \cdot \text{PH}_3$ mit ca. 200 kJ mol $^{-1}$ exotherm, während für die entsprechenden $\text{AlI} \cdot \text{NH}_3$ -Oligomere die Energiebilanz nahezu ausgeglichen ist. Trotz des erheblichen Rechenaufwands handelt es sich allerdings nur um vorläufige Ergebnisse, da als Donoren nur die Grundkörper PH_3 und NH_3 eingesetzt wurden. Gerade für das „gedrungene“ Ga_8 -System ($d(\text{Ga-Ga}) = 247$ pm gegenüber $d(\text{Al-Al}) = 266$ pm in $\text{Al}_4 \cdot 4\text{D}$) dürften sperrige Substituenten einen entscheidenden Einfluß auf die Energiebilanz haben.
- [18] $\text{Ga}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{AsEt}_3$ war die erste strukturell charakterisierte Verbindung dieses Typs: B. Beagley, S. M. Godfrey, K. J. Kelly, S. Kungwankunakorn, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Commun.* **1996**, 2179–2180. Die Ga-Ga-Bindung in dieser Verbindung ist mit 242.8 pm deutlich kürzer als die in **2** (249 pm). Dieser Befund ist in Einklang mit der Stärkung der Ga-Donor-Wechselwirkung und der dadurch bedingten Schwächung der Ga-Ga-Bindung in **2**.
- [19] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Ga}_2\text{I}_4\text{N}_2$ ($M_r = 849.42$); $a = 7.888(2)$, $b = 14.906(3)$, $c = 19.554(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95.57(3)^\circ$, $V = 22883.8$ Å 3 , $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.0597$, gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR2 = 0.1150$ [14b].
- [20] Wegen der schlechten Kristallqualität ist die Güte der experimentellen Daten und somit auch die Strukturanalyse nur mäßig. (Ein im Kristall befindliches Lösungsmittelmolekül konnte nicht lokalisiert werden.) Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Ga}_8\text{I}_8\text{N}_6\text{O}_2$ ($M_r = 2212.13$); Kristallabmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm; $T = 200$ K; $a = 19.411(4)$, $b = 13.979(3)$, $c = 27.340(6)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 103.45(3)^\circ$, $V = 7215(3)$ Å 3 , $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.066$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.393$ mm $^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur; ω -Scan-Abtastmodus ($\Delta\omega = 1.5^\circ$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 6279 unabhängige Reflexe, davon 4783 mit $E > 4\sigma(E)$, wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI4) gemessen (MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [22]), Volle-Matrix-Verfeinerung von 302 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F^2|$ (SHELXL-93 [23]), Wasserstoffatome berechnet, das Molekül ist inversionssymmetrisch; Gewichtungsschema: $w^{-1} = \sigma^2 F^2 + (0.0561 P)^2 + 411.140 P$, mit $P = (F^2 + 2F_c^2)/3$; $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.0890$, gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR2 = 0.2047$, max./min. Restelektronendichte 2.185/–1.045 e Å $^{-3}$ [14b].
- [21] Die hier beschriebene Molekülgeometrie von **3** wurde auch bei $\text{Ga}_8\text{I}_8\text{O}_2 \cdot 6\text{PEt}_3$ **4** festgestellt. Kristalle dieser Verbindung wurden erhalten durch Behandeln eines Lösung von GaI in PEt_3 und Toluol mit einem N_2/O_2 -Gemisch bei 0 °C. Wegen der schlechten Qualität dieser Kristalle ist hier ebenfalls keine präzise Strukturanalyse möglich, die Gerüststruktur von **3** wird allerdings zweifelsfrei bestätigt. **4**: $a = 12.065(5)$, $b = 12.736(4)$, $c = 13.981(4)$ Å, $\alpha = 89.49(3)$, $\beta = 68.54(3)$, $\gamma = 70.32(3)^\circ$, $V = 1866.5(8)$ Å 3 , $Z = 1$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, das Molekül ist inversionssymmetrisch.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [23] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.

Bi₈RhBr₈: ein Subbromid mit molekularen $\{\text{RhBi}_7\}\text{Br}_8$ -Clustern **

Michael Ruck*

Professor Hans Georg von Schnerring gewidmet

Die jüngst entdeckten ternären Subhalogenide des Bismuts sind sowohl hinsichtlich ihrer Reaktivität als auch ihrer Strukturen bemerkenswerte Verbindungen.^[1] Ein Beispiel ist $\text{Bi}_{5.6}\text{Ni}_5\text{I}$, dessen ungewöhnliche Struktur dekagonale Röhren aus Bi- und Ni-Atomen aufweist, wobei die I-Atome zwischen den Röhren eingelagert sind.^[2] Zu diesem ternären System gehört auch $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$, das Stränge aus flächenverknüpften, trigonalen $\{\text{NiBi}_6\}$ -Prismen enthält, ähnlich denen in der intermetallischen Phase Bi_3Ni .^[3] Wiederum andere Bauprinzipien liegen $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und Bi_4RuI_2 zugrunde: In $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ wechseln sich Kagomé-Netze aus $\{\text{PtBi}_{8/2}\}$ -Würfeln mit Schichten aus I-Atomen und Tetraiodobismutat(III)-Ketten ab,^[4] während Bi_4RuI_2 eine Kolumnarstruktur mit flächenverknüpften quadratischen $\{\text{RuBi}_{8/2}\}$ -Antiprismen aufweist.^[5]

Im Unterschied zu diesen metallreichen Subbiodiden mit ein- oder zweidimensional ausgedehnten Intermetall-Teilstrukturen besteht das hier vorgestellte, deutlich halogenreichere Subbromid Bi_8RhBr_8 aus diskreten molekularen Einheiten mit gleicher Zusammensetzung (Abb. 1).^[6] In der monoklinen Kristallstruktur sind diese in einer kaum verzerrten hexagonal-dichten Kugelpackung angeordnet ($c/a = 1.739 \approx \sqrt{3}$ und $b/a = 1.613 \approx \sqrt{8/3}$) (Abb. 2).

In dem neuartigen $\{\text{RhBi}_7\}\text{Br}_8$ -Cluster umgeben sieben Bi-Atome ein Rh-Atom in Form einer pentagonalen Bipyramide. Die apicalen Bi-Atome sind quadratisch-planar von vier Br-Atomen umgeben. Diese koordinieren auch je ein Bi-Atom des zentralen Fünfrings, so daß zwei der fünf äquatorialen Bi-Atome nur einfach durch Br-Atome koordiniert werden. Die Quadrate sind gestaffelt angeordnet, so daß die $\{\text{RhBi}_7\}$ -Bipyramide von einem verzerrten quadratischen Br_8 -Antiprisma umhüllt ist. Das gesamte Molekül weist keine durch die Raumgruppe vorgegebene Eigensymmetrie auf, doch das innere $\{\text{RhBi}_7\}$ -Polyeder ist nahezu D_{5h} -symmetrisch. Die äquatorialen Bi-Atome und das zentrale Rh-Atom weichen maximal 1 pm von einer durch diese sechs Atome definierten, gemittelten Ebene ab. Werden auch die Br-Atome berücksichtigt, so ver-

[*] Dr. M. Ruck

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/661921
E-mail: ruck@achpc1.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Karlsruher Hochschulvereinigung und von der DEGUSSA AG, Hanau, gefördert.