

Lösung von **1b** (17.52 g, 125 mmol) und Chloramin-T-Trihydrat (35.2 g, 125 mmol) in *t*BuOH/Wasser (1/1; 130 mL) wurde $K_2OsO_2(OH)_4$ (73.7 mg, 0.20 mmol, 0.20 Mol-%) gegeben. Der Katalysator war nach 20–30 min vollständig gelöst; die überstehende Lösung wird dabei zunächst orangefarben und später, sobald das Reaktionsgemisch homogen ist, tieforangerot. Man rührte 14 h bei Raumtemperatur, wobei sich ein feiner Niederschlag bildete. Wie dünn-schichtchromatographisch (Silica, $R_f(1b)$ = 0.20, R_f (Produkte) = 0.15, EtOAc/Hexan (1/1), zweifach entwickelt) nachgewiesen wurde, war der Umsatz des Olefins zu diesem Zeitpunkt vollständig. Der Endpunkt der Reaktion ist auch durch einen Farbwechsel nach Gelborange zu erkennen. Es wurde Wasser (50 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 0°C 1 h gerührt. Das feste Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit Wasser (2 × 50 mL) gewaschen. Nach 14 h Trocknen im Luftstrom wurde das Produkt (34.0 g, 94%) als 3.0:1-Gemisch aus **2b** und **3b** erhalten. Umkristallisation eines Aliquots aus MeOH lieferte analysenreines **2b** als farblose Würfel: Schmp. 176–177°C (geschlossenes Röhrchen); 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.56–7.53 (m, 2H), 7.24–7.20 (m, 5H), 7.16–7.13 (m, 2H), 5.52 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 4.46 (dd, J = 6.9, 4.4 Hz, 1H), 4.42 (dd, J = 6.1, 4.4 Hz, 1H), 4.02 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 2.84 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 2.36 (s, 3H); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₈H₂₂N₂O₃S: C 59.65, H 6.12, N 7.73; gef.: C 59.68, H 5.99, N 7.76.

Aminohydroxylierungsvorschrift B (für im Reaktionsmedium lösliche Produkte) am Beispiel der Aminohydroxylierung von *N,N*-Dimethylacrylamid **1i**: Zu einer Lösung von **1i** (5.0 mL, 4.81 g, 48.5 mmol) und Chloramin-T-Trihydrat (14.0 g, 49.7 mmol) in einem Gemisch aus MeCN (50 mL) und Wasser (50 mL) wurde unter Röhren $K_2OsO_2(OH)_4$ (89.3 mg, 0.24 mmol, 0.50 Mol-%) zugegeben. Es wurden die gleichen Farbänderungen wie bei Vorschrift A beobachtet. Wie dünn-schichtchromatographisch (Silica, $R_f(1i)$ = 0.27, R_f (Produkte) = 0.40, EtOAc) nachgewiesen wurde, war das Olefin nach 14 h Röhren bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt. Man gab Na₂SO₃ (10 g) und AcOEt (50 mL) hinzu und rührte die dreiphasige Mischung 1 h kräftig, wobei die Feststoffe in Lösung gingen. Nach Phasentrennung und Extraktion der Wasserphase mit EtOAc (2 × 50 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das erhaltene Öl wurde mit Diethylether (ca. 30 mL) verrieben. Das verfestigte Produkt (13.8 g, 99%) wurde nach Filtration als 10:1-Gemisch aus **2i** und **3i** erhalten. Umkristallisation eines Aliquots aus MeOH lieferte analysenreines **2i** als farblose Nadeln: Schmp. 123–124°C (geschlossenes Röhrchen); 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.76–7.72 (m, 2H), 7.33–7.30 (m, 2H), 5.24–5.21 (m, 1H), 4.47–4.42 (m, 1H), 3.84 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 3.28 (ddd, J = 13.2, 8.2, 3.2 Hz, 1H), 3.00 (s, 3H), 2.97 (s, 3H), 2.89 (ddd, J = 13.2, 7.4, 4.4 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₂H₁₈N₂O₃S: C 50.34, H 6.34, N 9.78; gef.: C 50.34, H 6.25, N 9.79.

Herstellung der Aziridine **4** am Beispiel der Synthese von *rac*-**4b**: Zu einer bei 0°C gerührten Lösung des Rohproduktgemisches aus **2b** und **3b** (2.10 g, 5.8 mmol) sowie Et₃N (1.1 mL, 7.9 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL) wurde unter Stickstoff Methansulfonsäurechlorid (0.58 mL, 7.5 mmol) in 30 min zugetropft. Man rührte noch 30 min bei 0°C, und nach Zugabe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU; 2.6 mL, 17.4 mmol) ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen. Nach 15 min war die Aziridinbildung vollständig, wie dünn-schichtchromatographisch (Silica, $R_f(4b)$ = 0.44, EtOAc/Hexan 4/1) nachgewiesen wurde. Die Reaktionsmischung wurde zunächst mit 2 N wäßriger HCl (30 mL) und anschließend mit gesättigter wäßriger NaHCO₃ (30 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Flashchromatographic an Silicagel mit EtOAc/Hexan (3/1) als Eluens lieferte **4b** (1.90 g, 95%) als farblosen Feststoff: Schmp. 130–131°C (geschlossenes Röhrchen); 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.98–7.95 (m, 2H), 7.35–7.33 (m, 2H), 7.30–7.26 (m, 5H), 4.14 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 3.79 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 2.90 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), 2.42 (s, 3H); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₈H₂₆N₂O₃S: C 62.77, H 5.85, N 8.13; gef.: C 62.61, H 5.69, N 8.24.

Eingegangen am 20. Mai 1997 [Z10458]

Stichwörter: Aminoalkohole · Aziridine · Chloramin T · Homogene Katalyse · Osmium

- [1] a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483–2547; b) H. Becker, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 447–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 448–451.
- [2] a) J. K. Cha, N.-S. Kim, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1761–1795; b) T. K. M. Shing, E. K. W. Tam, V. W.-F. Tai, I. H. F. Chung, Q. Jiang, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 50–57.
- [3] a) K. B. Sharpless, A. O. Chong, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 177–179; b) E. Herranz, K. B. Sharpless, *ibid.* **1978**, 43, 2544–2548; c) *Org. Synth.* **1983**, 61, 85–93; d) E. Herranz, S. A. Biller, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3596–3598; e) E. Herranz, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2710–2713; f) *Org. Synth.* **1983**, 61, 93–97.
- [4] a) G. Li, H.-T. Chang, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 449–452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 451–454; b) G. Li, K. B. Sharpless,

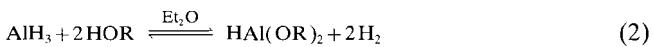
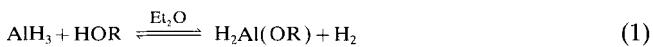
Acta Chem. Scand. **1996**, 50, 649–651; c) K. B. Sharpless, J. R. Rudolph, P. C. Sennhenn, C. P. Vlaar, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2991–2995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2810–2813; d) G. Li, H. H. Angert, K. B. Sharpless, *ibid.* **1996**, 108, 2995–2999 bzw. **1996**, 35, 2813–2817; e) M. Bruncko, G. Schlingloff, K. B. Sharpless, *ibid.* **1997**, 109, 1580–1583 bzw. **1997**, 36, 1483–1486.

- [5] a) D. J. Ager, I. Prakash, D. R. Schaad, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 835–875; b) A. Studer, *Synthesis* **1996**, 793–815; c) G. Cardillo, C. Tomasini, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 117–128.
- [6] H.-T. Chang, Dissertation, The Scripps Research Institute, La Jolla, CA (USA), **1996**.
- [7] Das Fehlen asymmetrischer Induktion in der AA tertärer α,β -un gesättigter Amide ist besonders überraschend, da diese Olefine ausgezeichnete Substrate in der AD sind: Y. L. Bennani, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2079–2082.
- [8] Die Standardbedingungen für die AA sind: 4 Mol-% $K_2OsO_2(OH)_4$, 5 Mol-% Alkaloidligand, 3 Äquiv. Chloraminsalz, 0.07 M Olefin in MeCN/H₂O (1/1) oder *n*PrOH/H₂O (1/1)[5a–d]. Bei der Acetamid-AA-Variante werden die gleichen Bedingungen verwendet, allerdings wird AcNLiBr (1.1 Äquiv.) statt des Chloraminsalzes eingesetzt [5e].
- [9] Ein Teil des reinen Hauptprodukts aus der Aminohydroxylierung von **1b** wurde zum Methylester umgesetzt [1] 3 N HCl (wäbr.), Δ , 93%; 2) 2.2 Äquiv. Me₃SiCl, MeOH, RT, 91%; M. A. Brook, T. H. Chan, *Synthesis* **1983**, 201–203] und war mit einer authentischen Probe Methyl-(R^*,S^*)-2-hydroxy-3-phenyl-3-(*p*-toluolsulfonamido)propanoat identisch (¹H- und ¹³C-NMR)[3a].
- [10] Übersicht über Weinreb-(*N*-Methoxy-*N*-methyl-)Amide: M. P. Sibi, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, 25, 15–40.
- [11] Die Regioselektivitäten bei der Aminohydroxylierung der Alkene **1a**, **1b** und **1i**–**1k** nach den Vorschriften A und B (siehe Tabelle 2) waren identisch mit denen für diese Substrate angewendeten Bedingungen in Tabelle 1. Wurde die Konzentration von **1b** von 0.5 auf 0.8 M erhöht und die Katalysatormenge von 0.25 auf 0.20 Mol-% erniedrigt, war die Regioselektivität etwas niedriger (3.0:1 gegenüber 5.0:1; Tabelle 2, Nr. 2 und 3).
- [12] J.-E. Bäckvall, K. Oshima, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1953–1957.
- [13] a) D. Tanner, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 625–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 599–619; b) W. H. Pearson, B. W. Lian, S. C. Bergmeier in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 1A (Hrsg.: A. Padwa), Pergamon, New York, **1996**, S. 1–60; c) H. M. I. Osborn, J. Sweeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1693–1715.
- [14] F. Balkenhol, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2436–2487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2288–2337.
- [15] Ein Gutachter wies darauf hin, daß ein weiter Vorzug von Racematen darin besteht, daß durch moderne präparative chirale HPLC beide Enantiomere zugänglich sind. Die pharmazeutische Industrie bevorzugt neuerdings diese Methode für die rasche Enantio-Dekonvolution biologischer Aktivität.

Zwei-, drei- und vierkernige Alkoxyalane

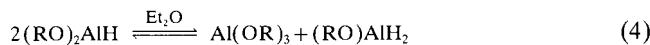
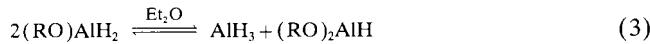
Heinrich Nöth,* Andreas Schlegel, Jörg Knizek und Holger Schwenk

Über den Assoziationsgrad der Alkoxyalane im festen Zustand und in Lösung ist wenig bekannt. In ersten Arbeiten wurde in den sechziger Jahren das Verhalten niedermolekularer Alkohole gegenüber AlH₃ beschrieben.^[1] Durch Molekülmassenbestimmungen konnte gezeigt werden, daß *t*BuOAlH₂ und (*t*BuO)₂AlH in Benzol dimer vorliegen. Dies wurde in jüngster Zeit durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt: Die Monomeren assoziieren unter Bildung eines Al₂O₂-Vierrings.^[2] Die Synthesen der Alkoxyalane werden durch die Gleichungen (1) und (2) beschrieben.



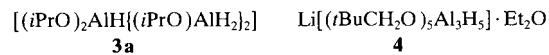
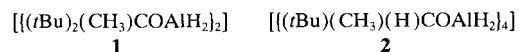
[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. A. Schlegel, Dipl.-Chem. J. Knizek, Dr. H. Schwenk
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/590-2451

Dabei wird eine der Alkoholmenge äquivalente Menge an Wasserstoff freigesetzt. Die Produktzusammensetzung hängt von der Größe und Verzweigung der Alkylgruppe R ab: Bei kleinen *n*-Alkylresten R dismutieren sowohl monosubstituierte als auch disubstituierte Alkoxyalane gemäß den Gleichungen (3) und (4), wobei die Aggregation zu höhermolekularen Assoziaten umso mehr zunimmt, je kleiner der Alkylrest ist.^[1]



Die elektronisch ungesättigten Alkoxyalane $(\text{RO})_{3-n}\text{AlH}_n$ werden dabei intermolekular stabilisiert, und zwar durch Di-, Oligo- oder Polymerisierung unter Bildung von Oxo- und/oder Hydridbrücken und Erhöhung der Koordinationszahl der Al-Zentren auf 4 oder 5. Dabei können Mischpolymersate entstehen, was in früheren Arbeiten bereits vermutet, aber nicht belegt wurde.^[1] Dismutation und Aggregation sind zwei unabhängige Phänomene, die jedoch zusammenwirken und so die Isolierung einfach zusammengesetzter Verbindungen erschweren. Bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Alkohole verringert sich die Tendenz der gebildeten Alkoxyalane zur Dismutation und Oligomerisierung, wie für *t*BuOAlH₂ und (*t*BuO)₂AlH gezeigt wurde.^[2] Im Gegensatz dazu liegt die Verbindung ROAlH₂ mit R = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol in Form seines NMe₃-Addukts sowohl als monomere wie auch als dimere, H-verbrückte Verbindung vor.^[3]

Wie wir hier zeigen, treten außer den erwähnten Strukturelementen weitere auf, die vom Raumanspruch der Alkylgruppe R bestimmt werden. Dies belegen die Produkte **1–4** der Reaktion von AlH₃ mit den entsprechenden Alkoholen in Diethylether gemäß den Gleichungen (1) und (2).



Die Umsetzung von *t*Bu₂(Me)COH mit AlH₃ in Diethylether liefert nach Gleichung (1) das entsprechende Monoalkoxyalan, das dem Massenspektrum und der Röntgenstrukturanalyse zufolge als das Dimer **1** vorliegt (Abb. 1). Obwohl

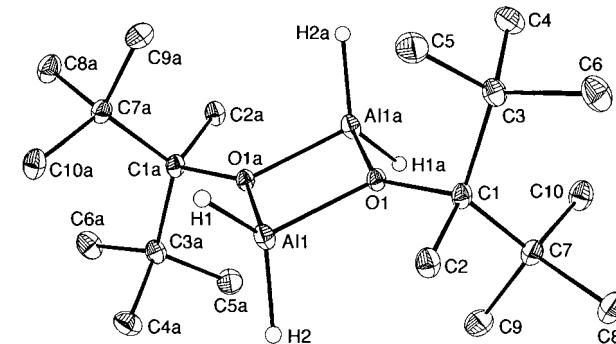


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Al1-H1 1.49(2), Al1-H2 1.45(2), Al1···Al1a 2.774(1), Al1-O1a 1.841(1), Al1a-O1 1.841(1), Al1-O1 1.854(1). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O1-Al1-O1 82.73(6), Al1a-O1-Al1 97.27(6), H1-Al1-H2 119(1), Al1a-O1-C1 138.6(1), Al1-O1-C1 123.7(1).

auch bei der entsprechenden Reaktion von (*t*Bu)(Me)(H)-COH mit AlH₃ das Massenspektrum auf ein dimeres Molekül hindeutet, weist die Röntgenstrukturanalyse die Verbindung **2** als eine über zwei Hydridbrücken verbundene tetramere Einheit aus (siehe Abb. 2).

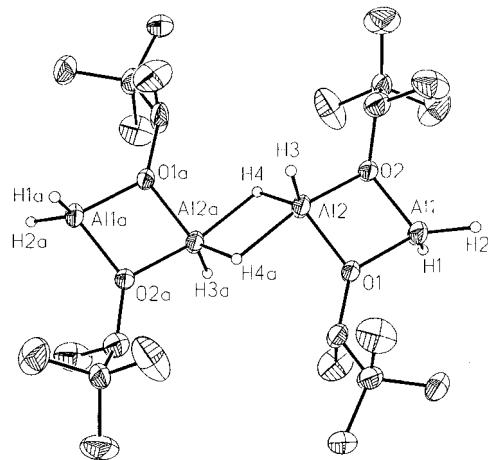
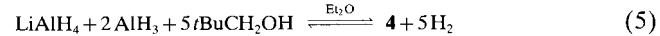


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Al1-H1 1.38(7), Al1-H2 1.57(5), Al2-H3 1.49(5), Al2-H1 1.60(4), Al2-H4a 1.85(4), Al2···Al2a 2.731(3), Al1-O1 1.837(3), Al2-O1 1.819(3), Al1-O2 1.808(3), Al2-O2 1.864(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O1-Al1-O2 80.9(1), O1-Al2-O2 79.9(1), Al1-O1-Al2 99.7(2), Al1-O2-Al2 99.1(2), H1-Al1-H2 123(2), H3-Al2-H4 116(2), H4-Al2-O2 97(2), H4-Al2-O1 120(2), H3-Al2-O1 123(2), H4a-Al2-O2 161(2).

Bei der analogen Reaktion mit Isopropanol erhält man kein dimeres Isopropoxyalan. Das Produkt ist nur zum Teil im Vakuum sublimierbar; die Sublimation liefert als flüchtigste Komponente den Dreikernkomplex **3a** (siehe Abb. 3), den man als Mischoligomeres von zwei Molekülen iPrOAlH₂ mit einem Molekül (*i*PrO)₂AlH auffassen kann. Er entsteht durch Teildismutation von iPrOAlH₂ in Lösung nach Gleichung (3). Das Sublimat liefert sowohl Einkristalle der Verbindung **3a** als auch der H-verbrückten Spezies **3b** (siehe Abb. 4). Die ²⁷Al-NMR-Spektren von **3a** bzw. **3b** enthielten zwei Signale, die tetra- und pentakoordinierten Aluminiumatomen zuzuordnen sind, d.h., in Lösung liegt nur **3a** vor. Den IR-Spektren ist das Vorliegen von terminalen (Banden bei 1845 und 1824 cm⁻¹) sowie brückenständigen H-Atomen (Banden bei 1785 und 1665 cm⁻¹) zu entnehmen. Die Synthese von **3a** gelingt in Ausbeuten > 90 % bei der Umsetzung von 3 Äquivalenten AlH₃ mit 4 Äquivalenten Isopropanol.^[4]

Bei den SolvolySEN wurde festgestellt, daß die Löslichkeit von ROAlH₂- und (RO)₂AlH-Verbindungen zunimmt, wenn ein geringer LiAlH₄-Überschuß bei der Herstellung von AlH₃ eingesetzt wird, vor allem bei der Umsetzung von Neopentylalkohol mit AlH₃ in Diethylether nach Gleichung (2). Unter diesen Bedingungen bildet sich – formal nach Gleichung (5) – Verbindung **4**, die man auch als Li[AlH₃(OCH₂*t*Bu)] · [(*t*BuCH₂O)₂AlH]₂] · Et₂O formulieren kann.



Die Strukturen der neuen Alkoxyalane wurden röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt. Die Struktur von **1** (siehe Abb. 1) gleicht danach derjenigen des *tert*-Butoxyalans.^[2] Das Molekül hat im Kristall ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum. Erwähnenswert ist der kleine O-Al-O-

Bindungswinkel von $82.73(6)^\circ$, dem ein Winkel von $81.0(2)^\circ$ im *tert*-Butoxyalan gegenübersteht.^[2] Die Summe der Bindungswinkel an den O-Atomen beträgt 359.6° , daher kann man die O-Atome als sp^2 -hybridisiert auffassen. Der große Al1-a-O1-C1-Bindungswinkel von $138.6(1)^\circ$ ist sterisch bedingt, da die beiden *tert*-Butylgruppen an C1 in Richtung Al1 a weisen, wobei der Al1-O1-C1-Bindungswinkel aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen CH_3 -Gruppe an C1 nur $123.7(1)^\circ$ beträgt. Während im Gitter von **1** keine intermolekularen Wechselwirkungen auftreten, die über van-der-Waals-Kräfte hinausgehen, sind bei **2** zwei $[(\text{iBu})(\text{Me})(\text{H})\text{COAlH}_2]_2$ -Moleküle über AlH-Brückenbindungen zu einem Doppelmolekül assoziiert (siehe Abb. 2). Eine analoge Struktur wurde von Raston et al. bei $[(\text{iBu}_2(\text{H})\text{COAlH}_2)_4]$ festgestellt.^[5]

In **2** liegen zwei Al-Atome der Koordinationszahl 4 und zwei der Koordinationszahl 5 vor. Die Bindungsparameter der Al_2O_2 -Vierringe entsprechen weitgehend denen von **1**; die Al-O-Bindungen zu den pentakoordinierten Al-Atomen sind nicht merklich länger. Deren Umgebung ist verzerrt trigonal-bipyramidal. In den äquatorialen Positionen befinden sich die Atome H3, H4 und O1 mit Bindungswinkeln von ca. 120° , während O2 und H4a die apicalen Positionen besetzen. Die H-Brückenbindungen sind schwach und unsymmetrisch, ähnlich wie im dimeren $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$.^[6] In Übereinstimmung damit enthält das ^{27}Al -NMR-Spektrum in Benzol- und Diethylether-Lösung nur ein Signal für tetrakoordiniertes Aluminium ($\delta^{27}\text{Al} = 121$). Die *tert*-Butylgruppen stehen antiperiplanar bezüglich der Al_2O_2 -Ringebene. Innerhalb der dimeren Einheiten hat jedes asymmetrisch substituierte C-Atom dieselbe absolute Konfiguration, (*S*) in der einen und (*R*) in der anderen Einheit. Dementsprechend gibt es einen doppelten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalsatz.

Das Isopropoxyalan $\text{Al}_3(\text{O}i\text{Pr})_4\text{H}_5$ wurde in zwei verschiedenen Strukturvarianten, **3a** und **3b**, erhalten (Abb. 3 bzw. 4). In **3a** beträgt die Winkelsumme der Bindungen an Al1 zu O1, O4 und H2 360° und der Bindungswinkel O2-Al1-O3 168° , es liegt also ein verzerrt trigonal-bipyramidal konfiguriertes Al1-Zentrum vor. Übereinstimmend damit sind die Abstände zu den apicalen O-Atomen etwas größer. Die Al_2O_2 -Vierringe sind zwar planar, aber deutlich unsymmetrisch. Da auch die H-Al-H-Bindungswinkel durchschnittlich 118.4° betragen, weicht die Geometrie an den Al-Atomen erheblich von der Tetraedergeometrie ab. Die Bindungsverhältnisse bei der H-verbrückten Spezies **3b** (Abb. 4) sind analog denen bei **3a**. Die Bindungswinkel der trigonal-bipyramidal konfigurierten Atome Al2 und Al3 sind denen der entsprechenden Koordinationssphäre des Al2-Atoms in Verbindung **2** ähnlich.

Der Zusammensetzung sowie den beiden ^{27}Al -NMR-Signalen bei $\delta = 125$ und 81 nach ist **4** eine ungewöhnliche Verbindung (siehe Abb. 5): Im Gegensatz zu den anderen Alkoxyalanan sind in **4** sämtliche Al-Atome pentakoordiniert. Diese Verbindung kann man formal als Mischoligomeres von einem Molekül H_2AlOR mit zwei Molekülen $\text{HAL}(\text{OR})_2$ ansehen, die sich zu einem über Brückensauerstoffatome assoziierten Al_3O_3 -Sechsring in einer Sesselkon-

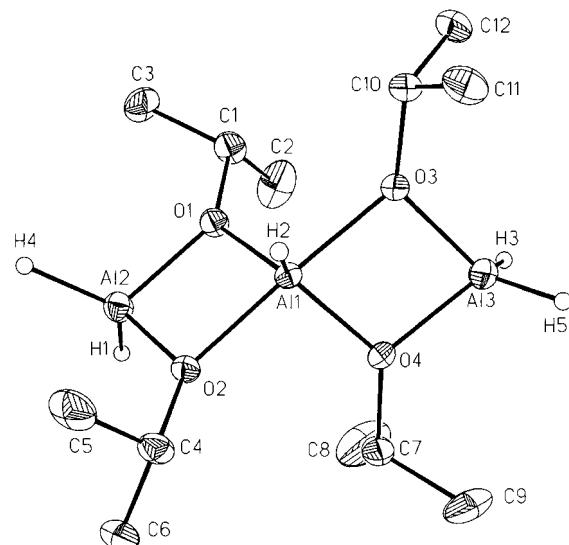


Abb. 3. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [\AA]: Al1-H2 1.52(4), Al2-H1 1.54(4), Al2-H4 1.50(4), Al3-H3 1.52(5), Al3-H5 1.44(5), Al1-O1 1.832(3), Al2-O1 1.832(3), Al1-O4 1.839(3), Al3-O4 1.833(3), Al1-O2 1.918(3), Al2-O2 1.802(3), Al1-O3 1.925(3), Al3-O3 1.801(3), Al1-...Al2 2.842(2), Al1-...Al3 2.846(2). Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: Al1-O1-Al2 101.7(1), Al1-O2-Al1 99.5(1), Al1-O3-Al3 99.6(1), Al1-O4-Al3 101.6(1), O1-Al1-O4 115.4(1), O1-Al1-O2 77.8(1), O1-Al2-O2 80.8(1), O3-Al1-O4 77.6(1), O3-Al3-O4 81.0(1), O1-Al1-O3 96.2(1), O2-Al1-O3 168.1(1), O2-Al1-O4 95.6(1), H1-Al2-H4 118(2), H3-Al3-H5 119(3), H2-Al1-O1 124(2), H2-Al1-O2 99(2), H2-Al1-O3 93(2), H2-Al1-O4 121(2).

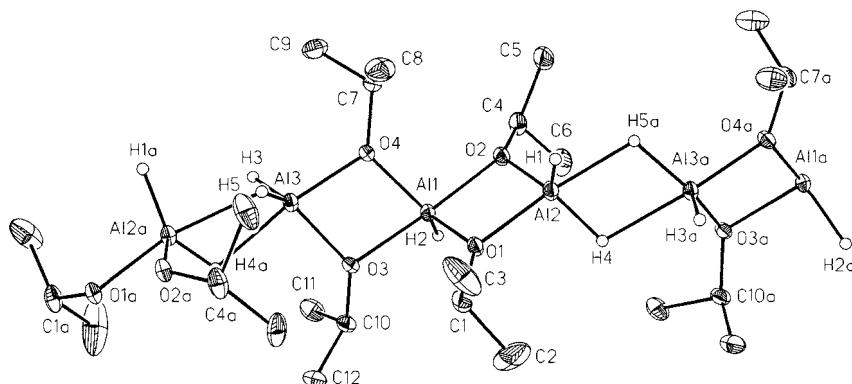


Abb. 4. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [\AA]: Al1-H2 1.52(4), Al2-H1 1.47(4), Al2-H4 1.51(5), Al2-H5a 2.04(4), Al3-H3 1.50(4), Al3-H5 1.55(4), Al3-H4a 2.04(4), Al1-O1 1.830(3), Al2-O1 1.885(3), Al1-O4 1.827(3), Al3-O4 1.877(3), Al1-O2 1.938(3), Al2-O2 1.808(3), Al1-O3 1.952(3), Al3-O3 1.815(3), Al1-...Al2 2.885(2), Al1-...Al3 2.881(2). Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: Al1-O1-Al2 101.9(1), Al1-O2-Al1 100.7(1), Al1-O3-Al3 99.7(1), Al1-O4-Al3 102.1(1), O1-Al1-O2 77.7(1), O1-Al2-O2 79.7(1), O3-Al1-O4 77.8(1), O3-Al3-O4 80.0(1), O1-Al1-O3 97.8(1), O1-Al1-O4 114.7(1), O2-Al1-O3 171.0(1), O2-Al1-O4 96.8(1), H1-Al2-H4 119(2), H3-Al3-H5 117(2), H2-Al1-O1 122(2), H2-Al1-O2 97(1), H2-Al1-O3 92(1), H2-Al1-O4 124(2), H5a-Al2-O1 168(1), H4-Al2-O2 118(2), H1-Al2-O2 121(2), H5-Al3-H4a 72(2), H5a-Al2-H4 73(2), Al3-H5-Al2a 103(2), Al2-H4-Al3a 103(2).

formation zusammenlagern. Die Al-O-Brückenbindungen sind nahezu gleich lang. Erwartungsgemäß sind die Ring-Innenwinkel in der Größenordnung des Tetraederwinkels. Ferner sind zwei exocyclische Alkoxyliganden zum Lithiumatom eines Lithiumhydridmoleküls koordiniert. Das Hydridion der LiH-Komponente liegt oberhalb der Al-Atome des Al_3O_3 -Sessels. Es koordiniert nicht nur an das Li-Zentrum, sondern auch an alle drei Al-Atome. Unseres Wissens ist **4** die erste Molekülverbindung, in der ein Hydridwasserstoffatom tetrakoordiniert vorliegt; die Verzerrung seiner tetraedrischen Umgebung ist gering. Die Al-H-Bin-

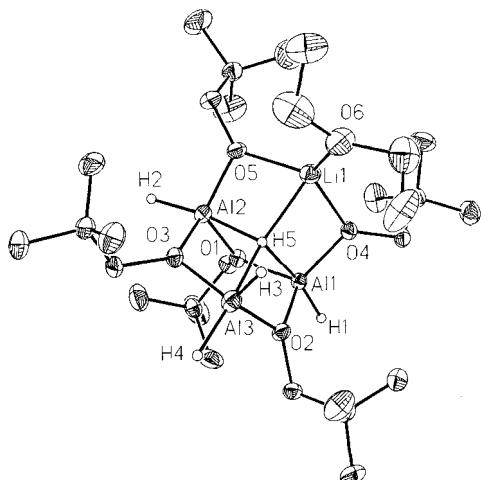


Abb. 5. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Al1-H1 1.48(3), Al2-H2 1.53(3), Al3-H3 1.48(3), Al3-H4 1.51(4), Al1-H5 1.83(3), Al2-H5 1.85(3), Al3-H5 2.02(3), Li1-H5 2.00(3), Al1-O1 1.841(2), Al2-O1 1.840(2), Al1-O2 1.841(2), Al2-O3 1.844(2), Al3-O2 1.859(2), Al3-O3 1.855(2), Al1-O4 1.774(2), Al2-O5 1.777(2). Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: Al1-O1-Al2 105.5(1), Al1-O2-Al3 111.2(1), Al2-O3-Al3 112.9(1), O1-Al1-O2 108.8(1), O1-Al2-O3 107.9(1), O2-Al3-O3 114.5(1), O4-Li1-O5 120.5(3), O4-Li1-O6 122.2(3), O5-Li1-O6 117.1(3), Al1-H5-Al2 106(1), Al1-H5-Al3 105(1), Al2-H5-Al3 106(1), Al2-H5-Li1 99(1), Al1-H5-Li1 98(1), Al3-H5-Li1 140(1).

dungen zum zentralen Hydridion sind um etwa 0.5 \AA länger als die terminalen Al-H-Bindungen, es liegen also nur schwache Bindungen vor. Offenbar sind die beiden Al-H(OR)₃-Gruppen stärkere Hydridacceptoren als die Al-H₂(OR)₂-Gruppe. Deren Al-H-Abstand zum zentralen Hydridion (2.02 \AA) ist deutlich größer als der der AlH(OR)₃-Gruppen (durchschnittlich 1.84 \AA), denen wir das ²⁷Al-NMR-Signal bei $\delta = 81$ zuordnen.

Die vorgestellten Ergebnisse belegen, daß die Chemie und Strukturremie der Alkoxyalane ungleich variabler sind, als bisher angenommen wurde. Die durch Mischoligomerisierung gebildeten Verbindungen der allgemeinen Formel Al_n(OR)_{3n-m}H_m, die LiH zu komplexieren vermögen, könnten zur Entwicklung neuer selektiver Reduktionsmittel führen.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden in Schlenk-Gefäßen mit wasserfreien Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. ²⁷Al-NMR-Spektren: 70 MHz, 25 °C, C₆D₆; IR-Spektren: Nujol/Hostaflon. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, Al).

1: Eine Lösung von 0.49 g LiAlH₄ (12.9 mmol) in 10 mL Et₂O versetzt man unter Röhren bei 0 °C mit einer Lösung von 0.57 g AlCl₃ (4.3 mmol) in 10 mL Et₂O [7]. Zu der entstandenen Suspension gibt man tropfenweise bei 0 °C eine Lösung von 2.71 g (17.1 mmol) tBu₂(Me)COH in 15 mL Et₂O. Die H₂-Entwicklung klingt rasch ab. Nach 2 h Röhren bei Raumtemperatur (RT) wird ungelöstes LiCl über eine G4-Glasfritte abgetrennt, das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt, und der farblose Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt kristallisiert aus einem Gemisch aus 20 mL Et₂O und 5 mL Pentan bei –20 °C in Form farbloser Prismen [8]. Ausbeute: 2.38 g (74.3%). Schmp.: 160 °C (Zers.); ²⁷Al-NMR: $\delta = 117$ ($h_{1/2} = 3834$ Hz); IR: $\tilde{\nu} = 1872 \text{ cm}^{-1}$ (vs), 1849 (vs; $\nu_{\text{ass}}(\text{AlH}_2)$); MS (70 eV): $m/z: 372 [M^+]$, 315 [$M^+ - t\text{Bu}$].

2: Eine Lösung von 1.42 g LiAlH₄ (37.4 mmol) in 20 mL Et₂O versetzt man unter Röhren bei 0 °C mit einer Lösung von 1.66 g AlCl₃ (12.5 mmol) in 40 mL Et₂O [7]. Zu dieser Suspension gibt man tropfenweise bei 0 °C eine Lösung von 5.09 g (6.2 mL, 49.8 mmol) (tBu)(Me)(H)COH in 20 mL Et₂O, wobei H₂ entwickelt wird. Nach 5 h Röhren bei RT arbeitet man wie für **1** beschrieben auf. Die Sublimation des Rohprodukts bei 3×10^{-9} bar und 45 °C Badtemperatur liefert farblose Kristalle von **2** (5.12 g, 78.6%) [8]. Schmp.: 72–75 °C; ²⁷Al-NMR: $\delta = 121$ ($h_{1/2} = 3695$ Hz); IR: $\tilde{\nu} = 1854 \text{ cm}^{-1}$ (sh), 1841 (vs; $\nu_{\text{ass}}(\text{AlH}_2)$); 1645 (w,

br.), 1578 (w, br), 1531 (w, br; $\nu(\text{AlH}_b)$); MS (70 eV): $m/z: 260 [M^+]$, 259 [$M^+ - \text{H}$], 203 [$M^+ - t\text{Bu}$], 175 [$M^+ - t\text{BuCHCH}_3$], 159 [203 – CH₃CHO], 117 [161 – CH₃CHO].

3a und **3b:** Eine Lösung von 1.39 g LiAlH₄ (36.5 mmol) in 20 mL Et₂O versetzt man unter Röhren bei 0 °C mit einer Lösung von 1.62 g AlCl₃ (12.2 mmol) in 30 mL Et₂O [7]. Zu dieser Suspension gibt man tropfenweise bei 10 °C eine Lösung von 2.92 g (3.72 mL, 48.6 mmol) iPrOH in 20 mL Et₂O. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung röhrt man weitere 3 h bei RT (Aufarbeitung wie für **1** beschrieben). Das Produkt **3a** erhält man durch Sublimation bei 1×10^{-3} bar und 35 °C Badtemperatur [8]. Eine weitere Fraktion, bei 5×10^{-4} bar und 40 °C sublimiert, liefert **3b** [8]. Gesamtausbeute: 1.22 g (15.5%). Erweichungsbereich von **3a** und **3b:** 49–61 °C; ²⁷Al-NMR: $\delta = 126$ ($h_{1/2} = 2118$ Hz); 60 ($h_{1/2} = 1283$ Hz); IR: $\tilde{\nu} = 1842 \text{ cm}^{-1}$ (vs), 1825 (vs), 1785 (s, br; $\nu_{\text{ass}}(\text{AlH}_a)$), 1665 (m, br; $\nu(\text{AlH}_b)$).

4: Eine Lösung von 1.57 g LiAlH₄ (41.4 mmol) in 20 mL Et₂O versetzt man unter Röhren bei 10 °C mit einer Lösung von 1.59 g AlCl₃ (11.9 mmol) in 25 mL Et₂O [7]. Zu der entstandenen Suspension gibt man tropfenweise bei RT eine Lösung von 8.41 g (95.4 mmol) tBuCH₂OH in 30 mL Et₂O. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung röhrt man weitere 4 h bei RT und trennt ungelöste Bestandteile über eine G4-Fritte ab. Der Niederschlag wird zweimal mit je 20 mL Pentan gewaschen. Durch fraktionierende Kristallisation bei 2 °C erhält man **4** aus der Diethylether-Pentan-Lösung des Filtrats in Form farbloser Nadeln [8]. Ausbeute: 2.48 g (72.5%). Schmp.: 104 °C (Zers.); ²⁷Al-NMR: $\delta = 125$ (br), 81 (br); ¹³C-NMR (105 MHz, 25 °C, C₆D₆): $\delta = 1.09$; IR: $\tilde{\nu} = 1839 \text{ cm}^{-1}$ (sh), 1821 (vs; $\nu_{\text{ass}}(\text{AlH}_c)$), 1797 (m), 1739 (w; $\nu_{\text{ass}}(\text{AlH}_b)$).

Eingegangen am 9. April,
veränderte Fassung am 24. Juli 1997 [Z10327]

Stichwörter: Alkohole • Aluminium • Hydride • Mehrkernkomplexe • Strukturaufklärung

- [1] H. Nöth, H. Suchy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 358, 44.
- [2] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 381.
- [3] M. D. Healy, M. R. Mason, P. W. Gravelle, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 441.
- [4] H. Nöth, D. Hauk, P. Rittmeyer, U. Wietelmann, A. Schlegel, Patent beantragt.
- [5] G. A. Koutsantonis, F. C. Lee, C. L. Raston, *Main Group Chem.* **1995**, I, 21. Wir konnten die Struktur von $[(t\text{Bu}_2\text{H})\text{COAlH}_2]_4$ bestätigen.
- [6] I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 189.
- [7] D. L. Schmidt, C. B. Roberts, P. F. Reigler, M. F. Lemanski, Jr., E. P. Schram, *Inorg. Synth.* **1973**, 14, 47.
- [8] Die Daten für die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor gesammelt (MoK_α, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), der Abtastbereich umfaßte stets 1200 frames mit $\Delta\varphi = 0.3^\circ$. Die Strukturen wurden mit dem Programm XS (Siemens) und Direkten Methoden gelöst. Die Strukturmodelle wurden nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert (Programm SHELLXL93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993). Die C-gebundenen Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell mit isotropem Temperaturparameter in die Verfeinerung einbezogen. Thermische Ellipsoide in den Abbildungen stehen für 25 % Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als supplementary publication no. CCDC-100400 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 CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemistry.cam.ac.uk). – 1: C₂₀H₄₄Al₄O₂, farbloses Prisma, $0.5 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe P₂/*c*, $a = 8.3389(2)$, $b = 12.1377(2)$, $c = 11.7629(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.908(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1139.12(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.086 \text{ Mg cm}^{-3}$, $\mu = 0.137 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 416$, $T = 193(2) \text{ K}$, $2\theta = 4.94\text{--}58.40^\circ$, Reflexe: 6394 gemessene, 2233 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.0585$) und 1242 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Verfeinerte Parameter: 124, $R = 0.0372$, $R_2 = 0.0858$, GOF = 1.125, $\Delta\rho = 0.201 \text{ e \AA}^{-3}$. – 2: C₂₄H₆₀Al₄O₄, farbloser Quader, $0.45 \times 0.35 \times 0.3 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe P₂/*n*, $a = 11.6718(4)$, $b = 12.2962(4)$, $c = 12.1433(4) \text{ \AA}$, $\beta = 101.291(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1709.1(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.012 \text{ Mg cm}^{-3}$, $\mu = 0.159 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 576$, $T = 233 \text{ K}$, $2\theta = 4.42\text{--}57.76^\circ$, Reflexe: 8992 gemessen, 3185 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.0767$) und 1495 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Verfeinerte Parameter: 169, $R = 0.0811$, $R_2 = 0.1842$, GOF = 1.099, $\Delta\rho = 0.391 \text{ e \AA}^{-3}$. – 3a: C₁₂H₃₃Al₃O₄, farbloser Quader, $0.37 \times 0.22 \times 0.2 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe P₂/*2*/*2*, $a = 9.405(1)$, $b = 11.492(1)$, $c = 18.845(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 2036.8(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.051 \text{ Mg cm}^{-3}$, $\mu = 0.192 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 704$, $T = 213(3) \text{ K}$, $2\theta = 4.16\text{--}54.76^\circ$, Reflexe: 6858 gemessen, 3788 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.0518$) und

3391 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Verfeinerte Parameter: 200, $R = 0.0537$, $R_2 = 0.1144$, GOF = 1.180. $\Delta\rho = 0.317 \text{ e \AA}^{-3}$. - **3b:** $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{Al}_3\text{O}_4$, farbloses Prisma, $0.4 \times 0.27 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.7180(7)$, $b = 8.3793(4)$, $c = 15.0832(6) \text{ \AA}$, $\beta = 110.625(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1977.5(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.083 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.197 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 704$, $T = 193 \text{ K}$, $\theta = 2.60\text{--}54.94^\circ$, Reflexe: 10011 gemessen, 3625 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.1147$) und 2296 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Verfeinerte Parameter: 199, $R = 0.0723$, $R_2 = 0.1267$, GOF = 1.203. $\Delta\rho = 0.382 \text{ e \AA}^{-3}$. - **4:** $\text{C}_{29}\text{H}_{70}\text{Al}_3\text{LiO}_6$, farblose Nadeln, $0.4 \times 0.24 \times 0.2 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 20.447(3)$, $b = 18.1972(1)$, $c = 21.833(6) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 8123(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 0.986 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.124 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2672$, $T = 203(3) \text{ K}$, $\theta = 3.52\text{--}58.28^\circ$, Reflexe: 38008 gemessen, 8395 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.0765$) und 4558 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Verfeinerte Parameter: 400, $R = 0.0655$, $R_2 = 0.1399$, GOF = 1.143. $\Delta\rho = 0.543 \text{ e \AA}^{-3}$.

Synthese und Struktur eines Tetragallans [R₄Ga₄I₃]⁻ und eines polyedrischen Nonagallans [R₆Ga₉]^{-**}

Wolfgang Köstler und Gerald Linti*

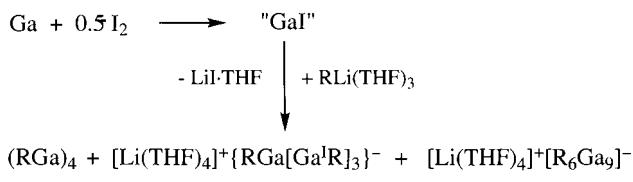
Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen üben eine besondere Faszination aus und geben mit wachsender Zahl an Atomen Einblicke in den Übergang vom Molekül zum Metall. Beim Gallium sind hier als strukturell untersuchte elektronenpräzise Oligogallane die Digallane(4) $R_4Ga_2^{[1]}$ sowie ein Cyclotrigallan $R_3Ga_3M_2$ ($R = 2,6\text{-Mes}_2C_6H_3$, $M = Na, K$),^[2] ein Pentagallan $[Cl_2Ga(OEt_2)]_3[ClGa(OEt_2)]-Ga^{[3]}$ und ein Cyclooctagallan $Ga_8(PEt_3)_6^{[4]}$ zu nennen. Die Tetragallane(4) $\mathbf{1}^{[5]}$ mit einem tetraedrischen Gerüst aus Galliumatomen sind die bislang einzigen polyedrischen Molekülverbindungen des Galliums, die als Elektronenmangelverbindungen zu verstehen sind. Ebenfalls hier einzureihen ist das durch Reduktion von $(\text{Neopentyl})_2GaCl$ erhältliche Gemisch $(\text{NeopentylGa})_n$ ($n = 8.9 - 10.5$).^[6]

(RGa)₄ **1a**: R = C(SiMe₃)₃, **1b**: R = Si(SiMe₃)₃

1a und **1b** sind durch Umsetzung von Gallium(II)-halogeniden $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2$ Dioxan mit drei Äquivalenten RLi zugänglich, wobei aber maximal ein Drittel des Restes R und die Hälfte des eingesetzten Galliums in den gewünschten Verbindungen auftauchen können. Eine ökonomischere Synthese sollte von Gallium(I)-Derivaten ausgehen. Wir beschreiben im folgenden die Umsetzung des aus Gallium und Iod zugänglichen „ $\text{GaI}^{[7]}$ mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium (= Hypersilyllithium).^[8] Ersteres war bereits Gallium(I)-Quelle bei der Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Bu}^2}]_{\text{Ga}}$ (Tp^{Bu^2} = Tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolyl)hydroborat).^[9]

Wird frisch bereitetes „GaI“ bei -78°C in Toluol mit $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ (Schema 1) zur Reaktion gebracht, bildet sich eine dunkelrote Lösung. Nach Einengen der Reaktionslösung zur Trockne kristallisiert **1b** aus dem typisch violett gefärbten Pentanextrakt. Zuvor kann noch gelbes **2**



Schema. 1. R = Si(SiMe₃)₂

isoliert werden. Dieses bildet sich bevorzugt, wenn das Ga:I:Hypersilyl-Verhältnis von 1:1:1 auf 2:1:0,7 verändert wird. Diese reproduzierbare Variation im Produktverhältnis zeigt das Problem mit dem verwendeten „GaI“ auf. Es handelt sich hier mit Sicherheit um ein Gemisch von Galliumsubiodiden, dessen weitere Aufklärung sehr wichtig wäre. Erste Hinweise mag hier die genauere Betrachtung der Reaktionsprodukte liefern. Wird der schwarze Filterkuchen nach Pentanextraktion mit Toluol extrahiert, bildet sich eine dunkelrote Lösung, aus der nach der Abtrennung von Lithiumiodid · THF schwarze Kristalle von diamagnetischem 3 wachsen.

Die Röntgenstrukturanalyse des Tetragallan-Derivates **2**,^[10] das monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, kristallisiert, zeigt eine Cuban-artige Anordnung von vier Ga-Atomen und drei Iodatomen (Abb. 1). Eine Würfecke bleibt unbesetzt. Die

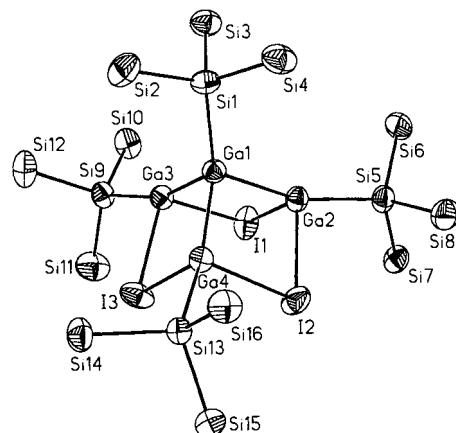


Abb. 1. Struktur des Anions in **2** im Kristall. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga1-Ga2 253.51(7), Ga1-Ga3 253.56(7), Ga1-Ga4 252.88(8), I1-Ga2 285.70(7), I1-Ga3 287.35(7), I2-Ga4 283.23(7), I2-Ga2 285.99(8), I3-Ga3 285.43(8), I3-Ga4 285.94(7), Ga1-Si1 242.23(14), Ga2-Si5 246.83(14), Ga3-Si9 246.90(14), Ga4-Si13 245.70(13), Si-Si 232.8–236.0; Ga4-Ga1-Ga2 94.05(3), Ga4-Ga1-Ga3 94.28(2), Ga2-Ga1-Ga3 94.52(2), Ga1-I-Ga 81.04(2)–81.22(2), Ga1-Ga1-I 91.90(2)–92.75(2), I-Ga1 96.85(2)–99.39(3).

drei Ga-Ga-Kanten sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich lang (mittlerer Ga-Ga-Abstand: 253.3 pm). Dies liegt im üblichen Bereich für Ga-Ga-Bindungen in Digallanen, z.B. $[Ga_2Cl_2(\text{Hypersilyl})_2]_2$ ($d_{\text{Ga-Ga}} = 250.5 \text{ pm}$).^[11] Die Iodbrücken sind nahezu symmetrisch [$d_{\text{Ga-I}} = 283.2(1) - 287.4(1) \text{ pm}$]. Die Ga-I-Abstände sind um rund 30 pm länger als terminale Ga-I-Bindungen in $[\text{GaI}_4]^-$.^[12] Sie sind aber ähnlich den verbrückenden in $\text{Ga}_8\text{I}_8(\text{PEt}_3)_6$.^[4] Der Ga1-Si1-Abstand ist mit 242.4(1) pm kürzer als die übrigen Ga-Si-Bindungen (Mittelwert: 246.6 pm). Dieser Unterschied, der mit einer leichten Verkleinerung der

[*] Dr. G. Linti, Dipl.-Chem. W. Köstler
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
 Telefax: Int. +72/608-4854
 E-mail: linti@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Zur Chemie des Galliums, 11. Mitteilung. Wir danken Prof. D. Fenske und Herrn Prof. P. Klüfers für die Mithilfe bei den Röntgenstrukturanalysen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. – 10. Mitteilung: G. Linti, R. Frey, Z. Anorg. Allg. Chem. **1997**, *623*, 531–538.