

- [3] Wenn die konjugierten Säuren HA keinen besonderen Wechselwirkungen unterliegen, können ihnen gleiche relative Gibbs-Energien bzw. relative Enthalpien zugeordnet werden.
- [4] G. L. J. van Vliet, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, G. W. Klumpp, A. L. Spek, M. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1091–1094.
- [5] G. L. J. van Vliet, unveröffentlichte Ergebnisse. „Asymmetrische“ Komplexierung wie in (3-Li)₂·THF wurde von G. Hilmersson, P. I. Arvidsson, Ö. Davidsson, *Organometallics* **1997**, *16*, 3352–3362, beschrieben.
- [6] In *Pentan* beträgt die Reaktionsordnung von THF, das dem System (2-*exo*-Bromnorboman + 3-Li) zugefügt wird, ungefähr 0.5. Dies zeigt, dass der Übergangszustand ein Molekül THF pro zwei Atome Lithium enthält (G. L. J. van Vliet, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [7] Ungefähr äquivalente Mengen von TPMH und LiA ([TPMH](=Q) ≈ [LiA](=R; formale, durch Titration ermittelte Konzentration) wurden in einer evakuierten (4 × 10⁻⁶ mbar) und abgeschmolzenen UV-Küvette gemischt. [Ph₃CLi] wurde bei λ = 500 nm, ε = 28 300 L mol⁻¹ cm⁻¹ [8] bestimmt, und Gleichgewichtskonstanten wurden als $K[\text{Gl. (1a)}] = [\text{Ph}_3\text{CLi}]^2(Q - [\text{Ph}_3\text{CLi}])^{-1}(R - [\text{Ph}_3\text{CLi}])^{-1}$ errechnet.
- [8] Siehe: I. S. Antipin, R. F. Gareev, A. N. Vedernikov, A. I. Konovalov, *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 1153–1160.
- [9] Während die Werte von ΔH[Gl. (1a)] und ΔS[Gl. (1a)] in den Einträgen 1–3 von Tabelle 1 für die Reaktion mit TPMH spezifisch sind, können die Werte von pK_{Li,THF,30°C} auf alle Reaktionen mit Substraten, deren pK_{Li,THF,30°C} auf den von TPMH bezogen ist, angewendet werden.
- [10] ΔpK_{Li,THF,30°C} zwischen Piperidin (30.7)^[2] und Morpholin (28.8)^[2] ist nahezu identisch mit dem zwischen Me₂NH und 3-H, was die gleichen Ursachen haben könnte.
- [11] Effekte intramolekularer Komplexierung auf Alkylolithiumverbindungen: R. F. Schmitz, M. Schakel, M. Vos, G. W. Klumpp, *Chem. Commun.* **1998**, 1099–1100, zit. Lit.
- [12] Wegen der Ähnlichkeit der Entropien in den Einträgen 1 und 2 mit der der Bildung eines anderen Lithiumsalzes in THF, für das wir – in Analogie zu anderen bekannten Strukturen THF-komplexierter Lithiumsalze – das Kation [Li(thf)₄]⁺ annahmen (siehe A. H. J. F. de Keijzer, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1183–1184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1127–1128), vermuten wir, dass in unseren Lösungen Ph₃C⁻[Li(thf)₄]⁺ gebildet wird, obwohl Ph₃CLi im Festzustand als Disolvat vorliegt. (Eine Diskussion der Ph₃CLi-Solvatation findet sich bei C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Vol. E19d, **1993**, S. 68).
- [13] Eine verfeinerte Analyse würde sich auf pK_{Li,THF,30°C}, ΔH[Gl. (1a)] und ΔS[Gl. (1a)] von 3-Li·2THF bzw. (3-Li)₂·THF beziehen. Dies erfordert die Kenntnis von ΔH[Gl. (3)] und ΔS[Gl. (3)], worüber sich jedoch nur Spekulationen anstellen lassen.
- $$0.5(3\text{-Li})_2 \cdot \text{THF} + 1.5\text{THF} \xrightleftharpoons{K} 3\text{-Li} \cdot 2\text{THF} \quad (3)$$
- [14] a) Kürzlich haben P. I. Arvidsson, G. Hilmersson, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1883–1887, gezeigt, dass Dimere von Lithiumamiden durch Chelatbildung mit sekundären Aminen vom Typ HN(R)CHR'CH₂NR₂ stärker stabilisiert werden als durch Me₂NCH₂CH₂NMe₂ (TMEDA), und wir gehen davon aus, dass unter den Bedingungen der Einträge 4 und 5 1-H mit einem Dimer von 1-Li ein analoges Chelat bildet. Erschöpfende Chelatbildung könnte schon beim Verhältnis 1:1 (Äquiv.) auftreten, die Unterschiede zwischen den Einträgen 4 und 5 könnten durch experimentelle Fehler verursacht sein. b) Es ist uns noch nicht gelungen, derartige Spezies durch ¹³C-NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Von einem 1:2-Gemisch aus (1-Li)₂ und 1-H registrierte man bei –106 °C getrennte Spektren der Komponenten. Bei Erwärmung verhinderten Signalkoaleszenzen das Erkennen neuer Spezies.
- [15] Unter den Bedingungen der Einträge 1–3 scheinen die in der gleichen (niedrigen) Konzentration wie Ph₃CLi vorliegenden Verbindungen 1-H–3-H nicht imstande, mit THF – dessen Konzentration 10⁵- bis 10⁶-mal höher ist – um Ph₃CLi zu konkurrieren.
- [16] In der asymmetrischen Synthese, die von intra-Aggregat-komplexiertem LiA' Gebrauch macht (z. B. D. Sato, H. Kawasaki, I. Shimada, Y. Arata, K. Okamura, T. Date, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 761–763), kann der Effekt der Zugabe von polydentatem HA' möglicherweise vorteilhaft genutzt werden.
- [17] Sowohl nach experimentellen wie nach theoretischen Befunden ist Lithium in dimeren Lithiumamiden trikoordiniert: F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2112–2121; B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9863–9874.
- [18] a) Mit Gleichung (2) berechnet man für (Et₂NLi)₂·2THF^[17] (pK_{Li,THF,30°C} = 31.7^[2]) eine enthalpische Stabilisierung gegenüber iPr₂NLi (pK_{Li,THF,30°C} = 34.4^[2]) von 15.6 kJ mol⁻¹. Dieser Wert liegt nur 0.8 kJ mol⁻¹ außerhalb der unteren Fehlergrenze der Stabilisierungsenthalpie, die sich aus der Differenz der Protonierungswärmen ergibt (iPrOH, 90/10 (v/v) Hexan/Ether, ΔΔH = (21.8 ± 5.4) kJ mol⁻¹, E. M. Arnett, K. D. Moe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7068–7069). b) Die (Beinahe-)Additivität des für eine Reihe von Lithiumdialkylamiden der (R₂NLi)₂·2THF-Familie^[17] gefundenen α-Methyleffekts auf pK_{Li,THF,30°C}^[2] stützt unsere Arbeitshypothese. In deren Licht betrachtet zeigt die pK_{Li,THF,30°C}-Differenz von 0.8 Einheiten^[2] zwischen (Et₂NLi)₂·2THF und (EtMeNLi)₂·2THF^[17] dass die Ligandänderung Methyl → Ethyl ΔH⁰ eines THF-solvatierten LiA-Dimers um ca. 5 kJ mol⁻¹ pro Lithiumzentrum erhöht.
- [19] Die Tetrakoordination, die man für Lithium in (1-Li)₂ und (2-Li)₂ berechnet^[5] und findet^[4] und für ein Lithiumatom von (3-Li)₂·THF berechnet,^[5] ist außergewöhnlich. Ungünstige Effekte sterischer Hinderung und des Verlusts an Entropie, deren Zusammenwirken die Komplexierung von zwei Molekülen THF pro Lithiumion in LiA-Dimeren verhindert, sind bei Intra-Aggregat-Komplexierung minimal.

[Li(thf)₄]₂[Ga₁₂(C₁₃H₉)₁₀]: die erste molekulare Verbindung mit ikosaedrischem Ga₁₂-Gerüst**

Andreas Schnepf, Gregor Stöber, Ralf Köppe und Hansgeorg Schnöckel*

Ausgehend von metastabilen AlX- und GaX-Lösungen (X = Cl, Br, I), die sich mit einer Cokondensationstechnik herstellen lassen,^[1] konnten in jüngster Zeit bei Metathesereaktionen metalloide Cluster wie Al₇R₆⁻,^[2] Al₁₂R₈⁻,^[3] Al₇₇R₂₀²⁻,^[4] (R = N(SiMe₃)₂) und Ga₂₂R₈^[5] (R = Si(SiMe₃)₃, Ge(SiMe₃)₃) synthetisiert werden. Demgegenüber gibt es bisher nur wenige Beispiele, in denen sich aus AlX/GaX-Lösungen oder auf ähnliche Weise polyedrische Spezies wie (AlR)_n^{x-}/(GaR)_n^{x-} (x = 0, 1, 2) herstellen lassen. Außer tetraedrischen (MR)₄-Verbindungen, z. B. B₄R₄,^[6] Al₄Cp₄^[7] und Ga₄[C(SiMe₃)₃]₄,^[8] konnten als ikosaedrische Spezies für die zwei leichtesten Elemente der dreizehnten Hauptgruppe neben zahlreichen Borverbindungen nur die folgenden Aluminiumspezies strukturell aufgeklärt werden: Al₁₂iBu₁₂²⁻,^[9] und Al₁₂(AlBr₁₀)·2THF.^[10, 11] Eine entsprechende molekulare Galliumverbindung ist bisher nicht bekannt,^[12] obwohl es für Gallium im Festkörperbereich zahlreiche Beispiele für ikosaedrische Partialstrukturen gibt.^[13] Wir berichten hier

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Schnepf, Dipl.-Chem. G. Stöber, Dr. R. Köppe
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 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.

über die erste molekulare Verbindung mit einer ikosaedrischen Ga_{12} -Einheit.

Eine durch gleichzeitige Kondensation des Hochtemperaturmoleküls GaBr mit einem Toluol/THF-Gemisch erhaltene metastabile GaBr -Lösung wird bei -78°C mit einer Fluorennyllithium/Toluol-Lösung umgesetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur und nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein dunkelrotes Öl, das anschließend in THF gelöst wird. Aus der so erhaltenen dunkelroten THF-Lösung bilden sich bei Raumtemperatur Kristalle von $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Ga}_{12}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_{10}]$ **1**. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse für die anionische Ga_{12} -Einheit ist in Abbildung 1 dargestellt.

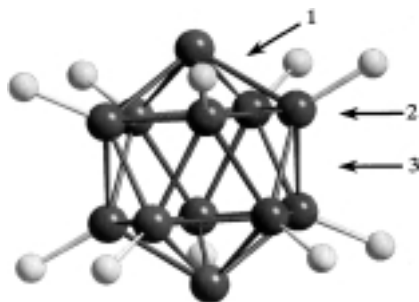


Abbildung 1. Molekülstruktur von $\text{Ga}_{12}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_{10}^{2-}$ in **1**: Der Übersichtlichkeit halber ist von den Fluorennylliganden nur das direkt an die Galliumatome gebundene Kohlenstoffatom dargestellt. Bindungslängen (min./Mittelwert/max.) [pm] in den verschiedenen, durch nummerierte Pfeile markierten Bereichen: $d(\text{Ga-Ga})_1 = 264.72(7)/265.3/265.87(7)$, $d(\text{Ga-Ga})_2 = 258.27(7)/258.9/259.14(6)$, $d(\text{Ga-Ga})_3 = 267.33(9)/268.4/269.69(8)$.

Man erkennt, dass nur an zehn der ikosaedrisch angeordneten zwölf Galliumatome Fluorennylliganden gebunden sind. In Richtung der „nackten“ Galliumatome ist das Ikosaeder leicht gestreckt, sodass zwischen den beiden Ga_5 -Ring mit 268.4 pm die längsten Ga-Ga-Kontakte gefunden werden. Nur wenig kürzer sind die Abstände zwischen den „nackten“ Ga-Atomen und den Ga-Atomen der jeweiligen Ga_5 -Ringe (265.3 pm). Innerhalb der Ga_5 -Ringe findet man mit 258.9 pm die kürzesten Ga-Ga-Abstände des Ga_{12} -Gerüsts. Die zehn Fluorennylliganden sind mit 205.9 pm σ -artig an je ein Galliumatom gebunden und gleichmäßig in eine Richtung verkippt, was besonders gut bei Betrachtung von **1** entlang einer Achse, die durch die beiden „nackten“ Ga-Atome führt, zu erkennen ist (Abbildung 2).

Da die Frage, ob die „nackten“ Ga-Atome durch je ein H-Atom abgesättigt sind, nicht eindeutig durch die Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte, haben wir von den Kristallen IR-Spektren aufgenommen, die keinen Hinweis auf eine Ga-H-Bindung liefern. Diese experimentellen Befunde wurden auch durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.^[14] Hierbei zeigte sich bei der Modellverbindung $\text{Ga}_{12}(\text{CH}_3)_{10}^{2-}$, dass die berechneten Ga-Ga- und Ga-C-Abstände mit den gemessenen in **1** gut übereinstimmen.^[12]

Um die Bindungsverhältnisse in **1** mit den Wade-ähnlichen Bindungsverhältnissen in polyedrischen Boranen anhand einfacher MO-Diagramme vergleichen zu können, haben wir zusätzlich Dichtfunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen für $\text{Ga}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (**1a**), $\text{Ga}_{12}\text{H}_{10}^{2-}$ (**1b**), $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (**1a'**) und $\text{B}_{12}\text{H}_{10}^{2-}$

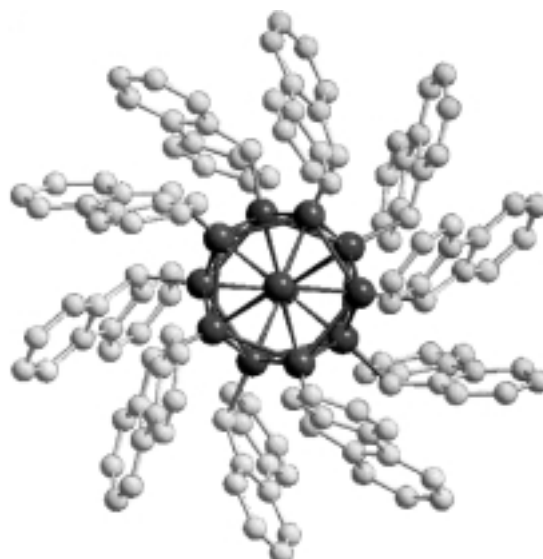


Abbildung 2. Molekülstruktur (ohne Wasserstoffatome) von $\text{Ga}_{12}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_{10}^{2-}$ in **1**. Blick entlang einer durch die beiden „nackten“ Ga-Atome verlaufenden Achse.

(**1b'**) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die M_{12}^{2-} -Gerüste in **1a** und **1a'** durch 26 Elektronen und die in **1b** und **1b'** durch 28 Elektronen gebunden werden. Der prinzipielle Unterschied zwischen den jeweiligen Bor- und Galliumspezies besteht darin, dass in den Borclustern vier (**1a'**) bzw. fünf MOs (**1b'**) oberhalb der MOs für die B-H-Bindungen liegen, während die Zahl der oberhalb der Ga-H-Bindungs-MOs liegenden Gerüst-MOs für die entsprechenden Galliumverbindungen acht (**1a**) bzw. neun (**1b**) beträgt. Dies bedeutet, dass man bei den Galliumverbindungen diffusere Gerüst-MOs findet, was ein deutlicher Hinweis auf einen mehr „metallischen“ Charakter der Galliumverbindungen (siehe unten) und deren erwarteten spontanen Zerfall unter Metallbildung ist.^[15] Die Begünstigung einer $\text{Ga}_{12}\text{R}_{10}^{2-}$ -gegenüber einer hypothetischen $\text{B}_{12}\text{H}_{10}^{2-}$ -Spezies (jeweils in D_{5d} -Symmetrie) wird ebenfalls durch die DFT-Rechnungen deutlich: Das HOMO (a_{2u}) in $\text{B}_{12}\text{H}_{10}^{2-}$ ist um ca. 3.8 eV gegenüber dem nächst tiefer gelegenen MO (e_{2u}) destabilisiert, während das HOMO (e_{2u}) für $\text{Ga}_{12}\text{H}_{10}^{2-}$ nur ca. 0.1 eV über dem darunter liegenden MO (e_{1u}) liegt. Das heißt, eine hypothetisch ikosaedrische $\text{B}_{12}\text{H}_{10}^{2-}$ -Spezies mit einer für ein *nido*-Gerüst erforderlichen Gerüstelektronenzahl von 28 und einem energetisch hoch liegenden HOMO (siehe oben) sollte sich durch Oxidation oder Verringerung der Symmetrie im Borgerüst stabilisieren. Demgegenüber ist die Beobachtung des verzerrt ikosaedrischen $\text{Ga}_{12}\text{R}_{10}^{2-}$ -Anions in **1** ein starker Beleg für die andersartigen Bindungsverhältnisse in solchen Ga_n -Polyedern. Ähnliche Bindungsverhältnisse wie in **1** dürften im kürzlich von uns vorgestellten $\text{Al}_{12}(\text{AlBr}_2)_{10}$ **2** vorliegen, obwohl hier eine im Vergleich zu **1** unterschiedliche Verzerrung im Al_{12} -Ikosaeder beobachtet wird ($d(\text{Al-Al})_1 = 265.0$, $d(\text{Al-Al})_2 = 276.7$, $d(\text{Al-Al})_3 = 269.2$ pm; Nummerierung wie in Abbildung 1). Ein „echter“ *closo*-Cluster im Sinne von Wade liegt im $\text{Al}_{12}i\text{Bu}_{12}^{2-}$ -Ikosaeder **3** vor,^[9] da hier alle Abstände nahezu gleich sind (267.9–269.6 pm). Erwartungsgemäß sind die mittleren Ga-Ga-Abstände in **1** deutlich

kürzer als die Al-Al-Abstände in **3**, denn auch Ga₂R₄-Spezies weisen eine ca. 3-proz. Verkürzung dieser Abstände gegenüber denen in Al₂R₄-Verbindungen auf.^[16]

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass im Unterschied zum Wade-ähnlichen Bindungssystem von **3**, für **1** eine andere Bindungsbeschreibung gewählt werden muss. Eine uns plausibel erscheinende Interpretation sei kurz vorgestellt: Bei einer hypothetischen Abspaltung von zwei R⁻-Resten entstünde aus Ga₁₂R₁₀²⁻ eine neutrale Ga₁₂R₈-Verbindung mit gleicher mittlerer Oxidationszahl der Ga-Atome wie in **1**. Die Beziehung zu den kürzlich publizierten metalloiden Clustern In₁₂R₈^[17] und Al₁₂R₈^[-3] ist damit offensichtlich. Während die beiden letztgenannten Verbindungen Intermediate auf dem Weg zum Metall mit „metallischen“ Partialstrukturen sind, wird für **1** eine ikosaedrische Struktur mit einer jedoch für Polyeder unerwarteten elektronischen Struktur beobachtet (siehe oben). Dieser Befund ist jedoch plausibel, da Gallium im Unterschied zu den mehr typischen Metallen Al und In auch als Element, und zwar in der δ-Modifikation, Ikosaeder-einheiten enthält.^[18] Das heißt, die Bildung elementähnlicher, metalloider Strukturen scheint in den hier betrachteten Fällen (Ga₁₂R₁₀²⁻, In₁₂R₈, Al₁₂R₈⁻) die wesentliche Triebkraft bei der Disproportionierung zu sein. Diese Schlussfolgerung bedeutet jedoch nicht, dass bei solchen Umsetzungen keine Wade-ähnliche Spezies als Vorstufen entstehen können, die bisher allerdings nur in wenigen Fällen isoliert werden konnten (z. B. Al₁₂iBu₁₂²⁻^[9]).

Experimentelles

225 mg (1.33 mmol) Fluorenyllithium werden in 15 mL Toluol vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Suspension werden über eine Stahlkanüle bei -78 °C 4.2 mL einer 0.3 M GaBr-Lösung (1.25 mmol) in Toluol/THF (3/1) langsam zugegeben. Das Gemisch wird anschließend unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine blassrote Lösung und ein schwarzer Rückstand erhalten werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein schwarzer Rückstand zurück. Dieser wird mit Pentan und Toluol gewaschen und danach in THF aufgenommen, wobei ein dunkelroter Extrakt und ein gelborangefarbener Rückstand erhalten werden. Der Rückstand lässt sich durch qualitative Methoden als LiBr identifizieren. Aus dem THF-Extrakt lässt sich das Produkt **1** durch Einkondensieren von Heptan in kristalliner Form erhalten. Ausbeute: 40 mg dunkelrote Kristalle, 0.013 mmol, 12.5 %.

Da die erhaltenen Kristalle sich weder in Benzol noch in THF wieder in Lösung bringen lassen, konnten bisher keine NMR-Daten erhalten werden. Im IR-Spektrum (KBr-Verreibung) sind neben den für die Fluorenylliganden typischen Absorptionabanden keine weiteren Banden zu erkennen.

Kristallstrukturdaten von **1**: [Li(thf)₄]₂[Ga₁₂(C₁₃H₉)₈], M_r = 3077.99, Kristallabmessungen 0.2 × 0.2 × 0.3 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 17.565(2), b = 17.694(2), c = 17.737(2) Å, α = 63.45(1), β = 85.54(1), γ = 62.71(1)°, V = 4325.8(8) Å³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.379 g cm⁻³, μ_{Mo} = 1.8976 mm⁻¹, 2θ_{max} = 51.74°, 33554 gemessene Reflexe, 15572 unabhängige Reflexe (R(int.) = 0.0416), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.527/0.709), R₁ = 0.0453, wR₂ = 0.1208. Stoe-IPDS-Diffraktometer (MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), 200 K). Die Struktur von **1** wurde mit Direkten Methoden

gelöst und gegen F² für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxtl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-138288“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 22. Dezember 1999 [Z14447]

- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [2] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [3] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933.
- [4] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [5] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381; G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 217.
- [6] a) T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173; b) C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666.
- [7] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [8] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [9] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [10] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740.
- [11] ESR-spektroskopisch ließ sich in Lösung eine verzerrt oktaedrische Al₆iBu₆⁻-Spezies nachweisen: C. Dohmeier, M. Mocker, H. Schnöckel, A. Löt, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1428.
- [12] Eine verzerrt pentagonal bipyramidale Ga₉R₆⁻-Spezies (R = Si(SiMe₃)₃; zweifach durch GaR überkappt) wurde von G. Linti beschrieben: W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644. Ein Ga₈(C₁₃H₉)₈²⁻-Cluster wurde kürzlich synthetisiert: A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [13] M. Charbonnel, C. Belin, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 210.
- [14] Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem RIDFT-Modul (Funktional- BP86) des Programmpakets TURBOMOLE mit SV(P)-Basissätzen durchgeführt; a) TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) Funktional-BP86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822; c) RIDFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [15] Ähnlich der Zersetzung von Ga₂H₆ bei Raumtemperatur: R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goede, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149.
- [16] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *Organometallics* **1999**, *584*, 94.
- [17] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839.
- [18] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 367.