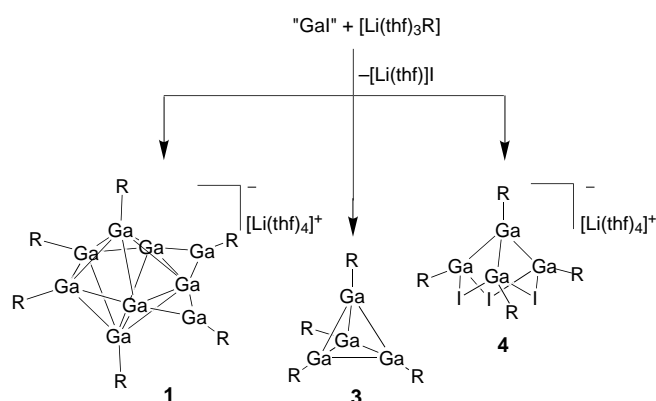


- [7] a) C. Schneider, M. Rehfeuter, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9–12; b) C. Schneider, M. Rehfeuter, *Chem. Eur. J.* **1999**, 2850–2858.
- [8] a) Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3240–3241; b) Y. Yamamoto, S. Yamamoto, H. Yatagai, Y. Ishihara, K. Maruyama, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 119–126.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden durch NMR, IR, UV, MS vollständig charakterisiert und ergaben korrekte Verbrennungsanalysen und/oder hochaufgelöste Massenspektren. Die Konfigurationszuordnung erfolgte auf der Basis von 2D- und NOE-NMR-Messungen (siehe Hintergrundinformation).
- [10] a) C. Schneider, O. Reese, *Synthesis* **2000**, im Druck; siehe auch b) W. Oppolzer, R. J. Mills, W. Pachinger, T. Stevenson, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1542–1545; c) D. R. Williams, W. S. Kissel, J. J. Li, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8593–8596.
- [11] a) D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1238–1256; b) S. Castellino, W. J. Dwight, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2986–2987; siehe auch: c) K. Rück, H. Kunz, *Synthesis* **1993**, 1018–1028.
- [12] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1737–1739.
- [13] Das Keton **2b** ist durch  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ -Addition und Swern-Oxidation aus dem Aldehyd **2a** zugänglich.
- [14] J. F. Normant, A. Alexakis, *Synthesis* **1981**, 841–870.
- [15] A. Itoh, S. Ozawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 274–278.
- [16] K. Maruoka, Y. Araki, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3101–3104.
- [17] Exzellente Übersicht: M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1096–1122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1044–1070.

## Herstellung und Struktur eines $\text{Ga}_{26}\text{R}_8$ -Clusteranions mit einem metalloiden Kern\*\*

Alexander Rodig und Gerald Linti\*

In Anionenteilstrukturen von Verbindungen des Galliums mit elektropositiveren Metallen findet man Galliumcluster wie das  $\text{Ga}_8$ -Dodekaeder in  $\text{RbGa}_3$ ,<sup>[1]</sup> das  $\text{Ga}_{12}$ -Ikosaeder in  $\text{RbGa}_4$ ,<sup>[2]</sup> und das  $\text{Ga}_{11}$ -Oktadekaeder in  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$ .<sup>[3]</sup> Das Nonagallan **1**<sup>[4]</sup> und die beiden  $\text{Ga}_{22}$ -Cluster **2a**, **b**<sup>[5, 6]</sup> sind bislang die ersten molekularen, metalloiden<sup>[7]</sup> Galliumcluster (Schema 1). Alle übrigen bekannten Galliumcluster wie die Tetragallane  $\text{R}_4\text{Ga}_4$ <sup>[8, 9]</sup> und **4**<sup>[4]</sup> weisen ein  $\text{R}:\text{Ga}$ -Verhältnis von mindestens eins auf. Diese neue Verbindungsklasse übt eine große Faszination aus. Man kann erwarten, dass bei steigender Zahl an Clusteratomen in Metallen gefundene Strukturen realisiert werden. Nach den Wade-Mingos-Regeln kann **1** als zweifach kantenüberbrücktes  $\text{Ga}_7$ -*closo*-Polyeder mit 8 Gerüstelektronenpaaren und **2** als achtfach überkappter – allerdings neuartiger, gefüllter –  $\text{Ga}_{14}$ -Cluster mit 15 Gerüst-

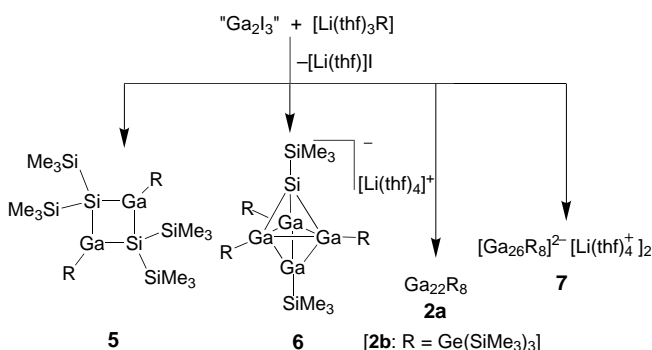


Schema 1.  $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ .

elektronenpaaren aufgefasst werden, doch scheint hier die Grenze dieser Abzählregeln erreicht.

Gerade zur Herstellung von **1** und **2b**, aber auch einer Reihe weiterer Clusterverbindungen des Galliums wie **3**<sup>[9]</sup> und **4**<sup>[4]</sup> (Schema 1) erwies sich ein sonochemisch aus Gallium und Iod im Verhältnis 1:1 zugängliches Galliumsubiodid-Gemisch „ $\text{GaI}$ “<sup>[10]</sup> als vielversprechendes Ausgangsmaterial. Im Weiteren wird nun die Reaktion dieses sowie ähnlicher Gemische aus Galliumsubiodiden mit Tris(trimethylsilyl)silyllithium<sup>[11]</sup> (= Hypersilyllithium) beschrieben.

Wird Gallium mit 1.5 Äquivalenten Iod in einer der „ $\text{GaI}$ “-Herstellung analogen Reaktion versetzt und dieses „ $\text{Ga}_2\text{I}_3$ “ mit Hypersilyllithium in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht (Schema 2), bildet sich eine dunkelgefärbte Lösung



Schema 2.  $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ .

wie bei der Reaktion von „ $\text{GaI}$ “. Aus Pentan sowie später Toluol lassen sich durch Kristallisation nacheinander  $[\text{Li}(\text{thf})]\text{I}$ , die Gallium(III)-Spezies **3**, **5**<sup>[12]</sup> und das Silagallan **6**<sup>[13]</sup> isolieren. Aus der stark eingeeengten, jetzt öligen Toluolfraction wachsen nach einiger Zeit schwarzblau glänzende, plättchenförmige Kristalle des  $[\text{Ga}_{22}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_8]$ -Clusters **2a**. Dieser wurde jüngst auch durch Umsetzung einer metastabilen  $\text{GaBr}$ -Lösung mit Lithiumhypersilyl hergestellt.<sup>[5]</sup>

Des Weiteren konnten aus der Mutterlauge schwarze, im Auflicht betrachtet silbrig schimmernde, würfelförmige Kristalle gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle belegt,<sup>[14]</sup> dass es sich hierbei um  $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2\text{-}[\text{Ga}_{26}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_8]$  **7** handelt, das monoklin (Raumgruppe  $P2_1/c$ ) kristallisiert (Abbildung 1). Acht Hypersilylreste an

[\*] Prof. Dr. G. Linti, Dipl.-Chem. A. Rodig  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6221-54-66-17  
E-mail: gerald.linti@urz.uni-heidelberg.de

[\*\*] Zur Chemie des Galliums, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau E. Möllhausen (Universität Karlsruhe) für die Messung des kristallographischen Datensatzes und Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Pilawa (Universität Karlsruhe) für eine ESR-Messung. – 16. Mitteilung: Lit. [6]

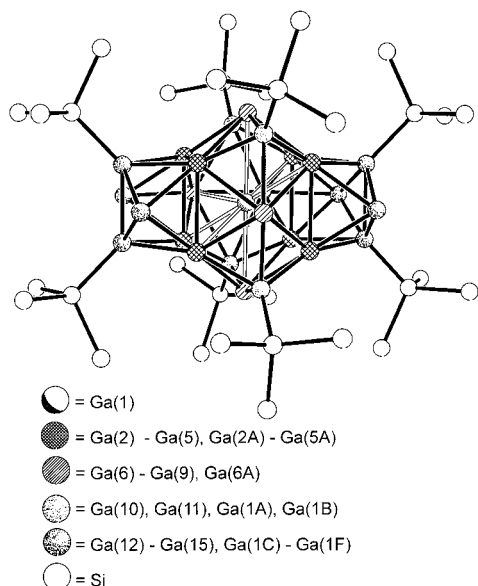


Abbildung 1. Ansicht des Clusterions **7**. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

den Ecken eines quadratischen Prismas schirmen einen Cluster aus 26 Galliumatomen effektiv ab. Die Ga-Si-Abstände liegen sämtlich mit durchschnittlich 243.9 pm im erwarteten Bereich. (Ga-Si-Abstände von Galliumhypersilylclustern: 237.6 (**6**), 240.6 (**3**), 242.6 (**2a**), 244.3 (**1**), 245.3 pm (**4**)). Ein zentrales Galliumatom (Ga(1)) ist verzerrt quadratisch-prismatisch von acht Nachbarn (Ga(2) bis Ga(5) und Ga(2a) bis Ga(5a)) umgeben ( $d_{\text{Ga(1)-Ga}} = 278.5\text{--}286.6$  pm). Die vier Seiten des Prismas sind überkappt, drei von jeweils einem weiteren Galliumatom (Ga(6), Ga(6a) und Ga(7));  $d_{\text{Ga(1)-Ga}} = 307.5\text{--}315.2$  pm) und eine von einer  $\text{Ga}_2$ -Einheit ( $d_{\text{Ga(8)-Ga(9)}} = 260.9$  pm,  $d_{\text{Ga(1)-Ga}} = 345.8$  pm (gemittelt)). Deren Mittelpunkt ist 320 pm von Ga(1) entfernt. Für das zentrale Galliumatom ergibt sich so eine „kuboktaedrische“ Umgebung aus 11 Galliumatomen und dem Schwerpunkt einer  $\text{Ga}_2$ -Einheit (Abbildung 2). Die Anordnung der Galliumatome des Clusteranions kann im Wesentlichen als Ausschnitt aus der raumzentrierten, tetragonalen Packung, die in einer GaIII-Hochdruckmodifikation<sup>[15]</sup> auftritt, beschrieben werden. Im Unterschied zur (8+3+2)-Koordination des zentralen Galliumatoms in **7** liegt in der Elementmodifikation aber eine (4+8)-Koordination ( $d_{\text{Ga-Ga}} = 281$  bzw. 299 pm) vor.

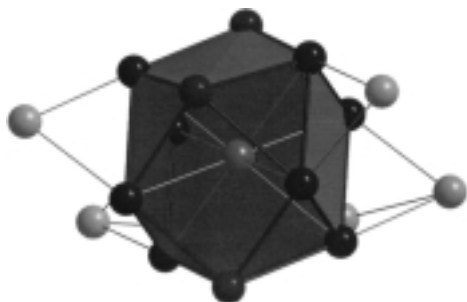


Abbildung 2. Ansicht des  $\text{Ga}_{18}$ -Clusterkerns von **7**. Hervorgehoben ist die pseudo-kuboktaedrische Umgebung des zentralen Galliumatoms.

Zwei kantenverknüpfte Fünfecksflächen und zwei punktverknüpfte Rautenflächen dieses ungewöhnlichen Dreizehnernpolyeders werden jeweils durch ein hypersilyltragendes Galliumatom in einem mittleren Abstand von 272.4 bzw. 259.8 pm und die Deckflächen des zentralen Prismas durch gefaltete  $\text{Ga}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ -Einheiten überkappt. In einer anderen Sichtweise findet man ein weiteres in der Clusterchemie der metallischen Elemente verbreitetes Strukturelement<sup>[16]</sup> wieder: Das zentrale Galliumatom, vier Galliumatome der ersten Sphäre und diese vier äußeren rautenförmig angeordneten Galliumatome bilden ein dreifach überkapptes Prisma.

Die  $\text{Ga}_{26}$ -Einheiten bilden im Kristall eine verzerrt-kubisch dichteste Kugelpackung (Packingfolge ABC). Der Ladungsausgleich des Dianions findet durch zwei  $[\text{Li}(\text{thf})_4]$ -Kationen statt, die alle Tetraederlücken in dieser Packung besetzen. Der Packungstyp entspricht somit dem „Antifluorit“-Typ.

Ergänzende Dichtefunktionaltheorie(RI-DFT)-Rechnungen<sup>[17]</sup> an  $[\text{Ga}_{26}(\text{SiH}_3)_8]^{2-}$  ergeben trotz der drastischen Verminderung des Raumanspruchs der Liganden eine gute Übereinstimmung der Struktur des  $\text{Ga}_{26}$ -Kerns mit der des Kerns von **7**. So ist das zentrale Ga(1) von acht nächsten Nachbarn im Abstand von 279.5 bis 285.2 pm und drei weiteren im Abstand von 308.5 bis 315.5 pm umgeben. Die 12. Koordinationsstelle ist von einer  $\text{Ga}_2$ -Einheit ( $d_{\text{Ga-Ga(4)}} = 269.8$  pm) besetzt. Die Ga-Si-Abstände betragen im Mittel 243.5 pm. Die zwei negativen Ladungen in diesem Modell sind nach Roby-Davidson-Populationsanalysen<sup>[18]</sup> hauptsächlich auf das zentrale Gallium und die äußeren silyltragenden Galliumatome verteilt.

Die Kombination aus Hypersilylrest als schützender Ligandenhülle und „GaI“ als einfacher Quelle für subvalentes Gallium hat bislang eine Reihe von neuartigen Galliumclustern zugänglich gemacht, die teils mit Hilfe der Wade-Regeln beschrieben werden können. Gerade mit **7**, aber auch mit **2** werden neuartige Clustertypen in der Hauptgruppenchemie zugänglich, für die diese bewährten Regeln nicht mehr anwendbar sind. Es muss daher das Ziel zukünftiger Arbeiten sein, nicht nur durch Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden weitere derartige Clusterspezies zu synthetisieren, sondern auch zu prüfen, ob mit den ungewöhnlichen Strukturen nicht auch spezielle elektrische oder magnetische Eigenschaften einhergehen. Mit einem Durchmesser der Cluster von fast 2 nm bei einem elliptischen Metallkern von 1 nm Länge wäre ja durchaus eine Nanostrukturierung auf molekularer Ebene vorgegeben.

### Experimentelles

Analog zur Herstellung von „GaI“ wurden 1.2 g Gallium (17.2 mmol) und 3.28 g Iod (25.8 mmol) in 40 mL Toluol im Ultraschallbad behandelt, bis das Gemisch eine gelbgrüne Farbe angenommen hatte. Zu diesem Gemisch wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise eine Lösung von 11.75 g (9.89 mmol)  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$  in 100 mL Toluol gegeben und nach dem Auftauen im Kältebad 12 h gerührt. Anschließend wurde alles Flüchtige im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt enthält hauptsächlich die sich zuerst abscheidenden, farblosen bis gelb kristallisierenden Produkte ( $[\text{Li}(\text{thf})]\text{I}$ ,  $[\text{Li}(\text{thf})_x][\text{I}_3\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ ) ( $x = 2, 3$ ) und das bekannte Gallatetrahedran **3**. Der dunkle Filterkuchen wurde nun mit 100 mL Toluol extrahiert. Aus dieser Lösung kristallisierten zuerst bei  $-10^\circ\text{C}$  1.28 g **6** (20% bezogen auf Ga) in Form schwarzer

Kristalle und 0.76 g dunkelorange-farbener, nadelförmiger Kristalle **5** (9 % bezogen auf Ga) aus. Aus der weiter eingeeengten Toluolfraction wurde nach einigen Wochen 0.09 g **2a** (3 % bezogen auf Ga) und 0.21 g **7** (7 % bezogen auf Ga) isoliert. Eine Steigerung der Ausbeuten an **2a** und **7** gelang auch bei geringen Veränderungen der Reaktionsbedingungen nicht. **2a** und **7** sind, einmal kristallisiert, in gängigen Lösungsmitteln unlöslich, weshalb sie nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden können. Ein ESR-Spektrum an den Kristallen von **7** zeigte kein Signal,<sup>[19]</sup> was auf eine diamagnetische Verbindung schließen lässt. **3**, **5** und **6** wurden anhand ihrer NMR-Spektren identifiziert, **2a** röntgenstrukturanalytisch.

Eingegangen am 14. Februar 2000 [Z14694]

- [1] R. G. Ling, C. Belin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 480, 181.
- [2] C. Belin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 2060.
- [3] C. Belin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 1339.
- [4] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2644.
- [5] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. G. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3381.
- [6] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [7] A. Purath, R. Köppe, H. G. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2926 (weitere Beispiele für metalloide Cluster bei Al und In: A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379; C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1740; A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933; B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 383; N. Wiberg, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 839; N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stoesser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2563).
- [8] R = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364; R = SiBu<sub>3</sub>: N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 217.
- [9] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 107.
- [10] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, 9, 2763.
- [11] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 91; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 1; c) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2694.
- [12] W. Köstler, G. Linti, A. Rodig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 745.
- [13] W. Köstler, G. Linti, H. Piotrowski, A. Rodig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2209.
- [14] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **7**: STOE IPDS, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $T = 193$  K, Direkte Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ , Wasserstoffatome mit einem Reitermodell einbezogen (BRUKER AXS SHELXTL 5.1). Ga<sub>26</sub>Si<sub>32</sub>C<sub>72</sub>H<sub>216</sub> · 2Li(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>4</sub> · 0.5 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O,  $M = 4420.8$  g mol<sup>-1</sup>. Kristallgröße 0.20 × 0.15 × 0.15 mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1806.5(3)$ ,  $b = 3566.1(7)$ ,  $c = 1903.5(2)$  pm,  $\beta = 118.1(1)^\circ$ ,  $V = 10.818(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.36$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.39$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4496$ , 101 040 gemessene Reflexe in  $2\theta = 4.2 - 52^\circ$  ( $\pm h \pm k \pm l$ ), 21 018 (mit  $F > 4\sigma(F)$ : 14 259) unabhängige Reflexe, 979 Parameter.  $R1 = 0.052$ ,  $wR2 = 0.158$  (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.84 e Å<sup>-3</sup>. Im Ga<sub>26</sub>-Cluster tritt eine Fehlordnung auf, bei der die Ga<sub>2</sub>-Einheit ((Ga(8) und Ga(9)) und Ga(7) die Plätze tauschen. Die Ga-Lagen wurden mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert. Die typische Fehlordnung der Hypersilylgruppen wurde nur durch gesplittete Si-Lagen berücksichtigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-139904“ 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).
- [15] L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 1121.
- [16] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 979.
- [17] a) Turbomole: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; b) Funktional BP86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, 38, 3098; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, 33, 8822; d) RIDFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; e) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [18] a) E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3320; b) K. R. Roby, *Molec. Phys.* **1974**, 27, 81; c) R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, 42, 33.
- [19] Das ESR-Spektrum der Kristalle wurde bei 9.456 Hz und variabler Temperatur zwischen 4 und 300 K mit einem kommerziellen X-Band-ESR-Spektrometer (Bruker ESP 300E) aufgenommen.