

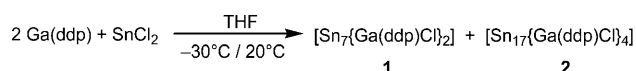
[Sn₁₇{GaCl(ddp)}₄], ein großer metalloider Zinncluster in einer Hülle aus elektrophilen Galliumliganden**

Ganesan Prabusankar, Andreas Kempter, Christian Gemel, Marie-Katrin Schröter und Roland A. Fischer*

Die kinetisch kontrollierte Disproportionierung von metastabilen subvalenten Halogeniden der schweren Elemente der Gruppen 13 und 14 liefert eine Reihe von Verbindungen zwischen Molekülen und Metallen.^[1] Viele metalloide Cluster des Typs [E_aR_b] (*a* > *b*; R = 2,6-Mes₂C₆H₃, N(SiMe₃)₂, Cp* usw.) wurden isoliert, z. B. auch die faszinierenden Gruppe-13-Riesencluster [Al₅₀Cp*₁₂],^[2] [Al₇₇{N(SiMe₃)₂}₂₀]^{2–3} und [Ga₈₄{N(SiMe₃)₂}₂₀]^{4–}.^[4] Die bisher größten vergleichbaren Cluster von Gruppe-14-Elementen sind die Verbindungen [Sn₁₅R₆] (R = N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)(SiMe₂X); X = Me, Ph).^[5] Unter den Synthesestrategien für Cluster der allgemeinen Zusammensetzung [Sn_aR_b] mit sperrigen Resten R – namentlich [Sn₇R₃],^[6] [Sn₈R₄],^[7] [Sn₈R₆],^[8] [Sn₉R₃] und [Sn₁₀R₃]^[9] – ist die reduktive Kupplung von RSnCl oder RSnCl₃ mit oder ohne Zusatz von SnCl₂ durch starke Reduktionsmittel (Alkalimetalle, NaC₁₀H₈, K₈C, Li[BHsBu₃] usw.) hervorzuheben. Derartige Reaktionen sind typischerweise aber schwierig zu kontrollieren.^[4,5] Die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden R bestimmen die Größe und Struktur der gebildeten Cluster,^[2,3] und die Ausbeute der Reaktionen ist üblicherweise sehr niedrig, weil an den hoch reaktiven Metalloberflächen radikalische Nebenreaktionen auftreten.

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Chemie niedervalenter Gruppe-13-Verbindungen RE (E = Al, Ga, In) mit sperrigen anionischen Gruppen R^[10] beschäftigten wir uns unter anderem mit dem β-Diketiminat Ga(ddp) (ddp = HC(CMeNC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂) als Ligand für späte Übergangsmetalle. Interessanterweise inseriert Ga(ddp) in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen von [L_nM-X] unter Bildung stabiler Intermediate [L_nM-GaX(ddp)], bevor das thermodynamisch stabile Gallium(III)-Endprodukt GaX₂(ddp) freigesetzt wird.^[10b] Daher versuchten wir nun, die Koordinationschemie von Ga(ddp) auf Hauptgruppenmetalle auszudehnen.^[10a] Wir wählten die Kombination von SnCl₂ und

Ga(ddp) als Testfall und erhielten die neuartigen metalloiden Zinncluster [(ddp)ClGa]₂Sn₇ (**1**) und [(ddp)ClGa]₄Sn₁₇ (**2**). Aus den Reaktionen von Ga(ddp) mit SnCl₂ im molaren Verhältnis 2:1 wurden **1** und **2** in 24 bzw. 27% Ausbeute isoliert (Schema 1).



Schema 1. Reaktion von Ga(ddp) mit SnCl₂.

Die ursprünglich gelbe Suspension in THF bei tiefen Temperaturen veränderte sich nach etwa 1 h zu einer klaren gelben Lösung. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wurde sofort eine rote Lösung erhalten. Nach dem Entfernen der Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum und nachfolgendem Überschieben mit Hexan fielen die Produkte als orangefarbene (**1**) oder dunkelrote (**2**) Einkristalle an. Das Produktverhältnis veränderte sich mit steigender Reaktionszeit bei Raumtemperatur zugunsten von **2**, sodass fast reines kristallines **1** (1 h bei Raumtemperatur und Kristallisation bei –30°C) und reines kristallines **2** (Kristallisation bei Raumtemperatur innerhalb von 1–2 Tagen) erhalten werden konnten. Die Verwendung von weniger als zwei Äquivalenten an Ga(ddp) führte hingegen zu schwarzen Lösungen ohne Bildung von kristallinem Material, und höhere Konzentrationen an Ga(ddp) beeinflussten stark die Kristallisationsgeschwindigkeit (von mehreren Stunden bis zu mehreren Wochen). Da reine Proben der Cluster **1** und **2** völlig unlöslich in organischen Lösungsmitteln sind, vermuten wir das gleichzeitige Vorliegen verschiedener Intermediate in Lösung, was die Kristallisation in diesen frühen Reaktionsstadien verhindert.

Zur Synthese noch größerer metalloider Zinncluster wurde die Reaktionsmischung in THF drei Tage lang bei Raumtemperatur gehalten. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der resultierenden klaren braunen Lösung enthüllten fast kugelförmige Primärpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 3–4 nm und relativ enger Größenverteilung. Eine EDX-Analyse ergab ein Ga/Sn-Verhältnis zwischen 1:2 zu 1:3 in den Primärpartikelagglomeraten. Eine TEM-Analyse nach sechzehntägigem Aufbewahren der Lösung bei Raumtemperatur zeigte beträchtlich größere Partikel mit stark variierender Größe und Gestalt. Nach mehr als zwanzig Tagen kam es zur Bildung eines grauschwarzen Niederschlags (vermutlich Zinnmetall) und einer gelben Lösung, die neben dem Überschuss an Ga(ddp) hauptsächlich GaCl₂(ddp) enthält (¹H-NMR-spektro-

[*] Dr. G. Prabusankar, Dr. A. Kempter, Dr. C. Gemel, M.-K. Schröter, Prof. Dr. R. A. Fischer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II –
Organometallics & Materials
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax (+49) 234-321-4174
E-Mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

[**] Organo-Gruppe-13-Komplexe von d-Block-Elementen, Teil LI; Teil L: Lit.[10a]. Diese Arbeit wurde durch die Alexander von Humboldt-Stiftung unterstützt (Stipendium für G.P.). A.K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Forschungsstipendium.
ddp = HC(CMeNC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802470> zu finden.

skopische Analyse; siehe die Hintergrundinformationen für Details der Synthese und Charakterisierung der Nanopartikellösungen).

Die Isolierung von **1** und **2** nach dem Zusatz von Hexan zur THF-Lösung kann durch einen Abfangprozess in einem frühen Stadium der Partikelbildung erklärt werden, und zwar unter der Annahme, dass Ga(ddp) in terminale Sn-Cl-Bindungen von kleineren halogenhaltigen Zinnclustern inseriert, die durch Ga(ddp)- oder GaX(ddp)-Gruppen stabilisiert werden.^[11]

Die neuen galliumstabilisierten Zinncluster **1** und **2** wurden durch Einkristallröntgenbeugung charakterisiert. Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.^[12a,13] Abbildung 1 zeigt die effiziente Abschirmung des

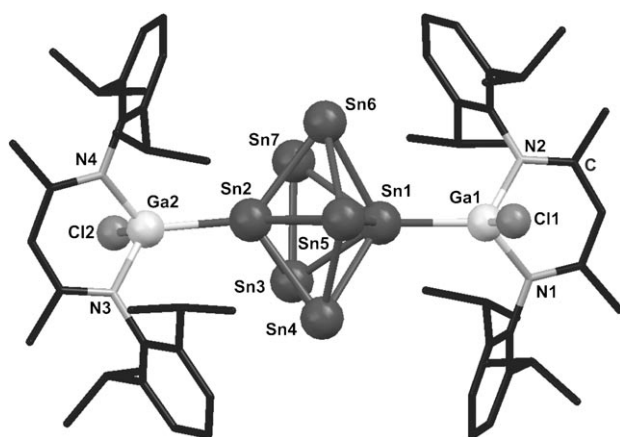


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (ohne H-Atome und THF). Ausgesuchte Abstände [Å]: Sn-Sn 3.295 (Sn1–Sn2), 2.899(11)–2.968(10) (für Sn3–Sn7), 2.979(2)–3.05(2) (übrige); Ga-Sn 2.598(3) und 2.580(4), Ga-Cl 2.2313(17) und 2.2277(17), Ga-N 1.929(5)–1.948(5).

pentagonal-bipyramidalen Zinnkerns durch zwei GaCl(ddp)-Liganden, die an die axialen Positionen des Sn₇-Polyeders koordinieren. Die fünf äquatorialen Zinnatome Sn3–Sn7 bilden ein fast vollkommen ebenes Fünfeck (Winkelsumme 539.99°). Die Sn-Sn-Bindungslängen (2.979–3.032 Å mit einem apicalen Abstand Sn1–Sn2 von 3.295 Å) und die endocyclischen Winkel (107.17–108.50°) sind nahezu identisch mit jenen des verwandten Clusters [Sn₇{C₆H₃-2,6-(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂}₂] (2.9464(14)–3.0263(4) Å).^[6]

2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 2)^[12b,13] und besteht aus einem ellipsoiden Sn₁₇-Kern, der von vier GaCl(ddp)-Einheiten umgeben ist. Der Sn₁₇-Kern ist aus zwei identischen Sn₉-Einheiten mit einer gemeinsamen Ecke zusammengesetzt. Die Sn₉-Einheiten mit der Form verzogener dreifach überdachter trigonaler Prismen sind senkrecht zueinander orientiert und werden durch ein überdachendes Zinnatom (Sn1) verknüpft. Alle anderen überdachenden Zinnatome (Sn8, Sn6, Sn15, Sn12) tragen jeweils eine GaCl(ddp)-Einheit und zeigen kleine Sn-Sn-Abstände (2.863(10)–2.950(11) Å). Ähnliche kleine Abstände werden für Bindungen zwischen „nackten“ Sn-Atomen gefunden (Sn2–Sn3 und Sn10–Sn11: 2.909(11) Å und 2.923(12) Å), während die Bindungen um das zentrale Sn1 in einer pseudokubischen Umgebung deutlich länger sind

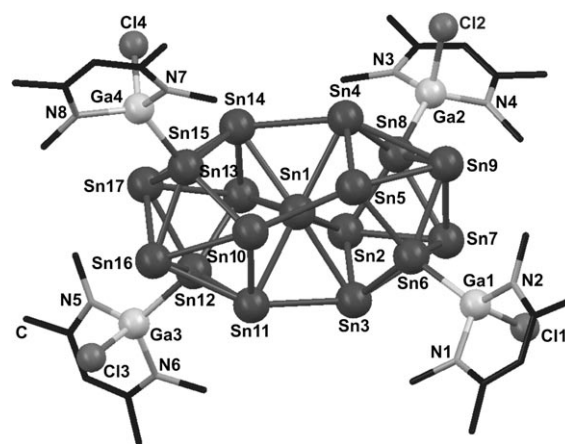


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** (ohne H-Atome und 2,6-*i*Pr₂C₆H₃-Reste). Ausgesuchte Abstände [Å] für **2**: Sn-Sn 3.0725(9)–3.1238(11) (um Sn1), 2.8601(10)–2.9498(11) (um Sn6, Sn8, Sn12, Sn15 mit Ga-Liganden), 2.8956(11)–3.2857(11) (übrige); Sn-Ga 2.5783(15)–2.5876(13), Ga-N 1.910(8)–1.974(8), Ga-Cl 2.214(3)–2.244(3).

(3.073(9)–3.124(11) Å). Diese Bindungslängen sind dem durchschnittlichen Wert von 3.10 Å in grauem Zinn (α -Sn, Diamantgitter) sehr ähnlich und auch vergleichbar mit den Sn-Sn-Abständen von durchschnittlich 3.15 Å in [Sn₁₅Z₆] (Z = (2,6-*i*Pr₂C₆H₃)(SiMe₂X); X = Me, Ph).^[5] Insgesamt sind die Sn-Sn-Abstände in **2** im Einklang mit Literaturwerten für Sn₉-Cluster, wobei die Entfernungen zwischen koordinierten und „nackten“ Zinnatomen immer kürzer sind als diejenigen zwischen zwei „nackten“ Atomen.^[14]

Es ist vernünftig, die koordinierten GaCl(ddp)-Liganden als Gallium(III)-Substituenten zu beschreiben, d.h. als elektrophile [GaCl(ddp)]⁺-Einheiten. Entsprechend wird der Zinnkern in **2** als [Sn₁₇]⁴⁺ angesehen. Alle Zinnatome dieses Kerns steuern je 2 e[−] zu den Gerüstelektronen des Clusters bei, die gemeinsame Ecke Sn1 ist mit 4 e[−] anzusetzen. Mit weiteren 4 e[−] aus der Gesamtladung des Clusterkerns ergibt sich für den [Sn₁₇]⁴⁺-Kern von **2** eine Gerüstelektronenzahl von 40 e[−], die das Jellium-Modell erfüllt.^[15] Entsprechend sollten die beiden [Sn₉]²⁺-Untereinheiten mit (2 × 9 + 2 =) 20 Elektronen *closo*-Strukturen einnehmen, was durch die strukturelle Ähnlichkeit dieser dreifach überdachten trigonal-prismatischen Untereinheiten mit dem [B₉H₉]^{2−}-Ion bestätigt wird.^[16]

Bemerkenswert ist überdies, dass die zwanzig Elektronenpaare des [Sn₁₇]⁴⁺-Kerns mit den *mno*-Regeln für kondensierte Polyeder gut im Einklang sind (Abbildung 3).^[17] Demnach sollten zwei individuelle Polyeder ($m = 2$) in einer Struktur mit insgesamt 17 Ecken ($n = 17$) nur eine Ecke teilen ($o = 1$), wenn $m + n + o = 20$ Elektronenpaare verfügbar sind. Unter diesem Gesichtspunkt ist es interessant, den [Sn₁₇]⁴⁺-Kern von **2** mit den kürzlich beschriebenen ligandfreien interstitiellen Zintl-Clustern [Ni₂@Sn₁₇]^{4−}^[18] und [Pt₂@Sn₁₇]^{4−}^[19] zu vergleichen. Beide Cluster sind isoelektronisch, nehmen aber verschiedene Strukturen ein. So ist der [Sn₁₇]⁴⁺-Kern von **2** strukturell unterschiedlich zu [Pt₂@Sn₁₇]^{4−}, aber vergleichbar mit [Ni₂@Sn₁₇]^{4−}. Die hauptsächlichen Unterschiede entstehen aus der Orientierung der beiden Untereinheiten zueinander: Im Fall von M = Pt sind zwei Sn₆@

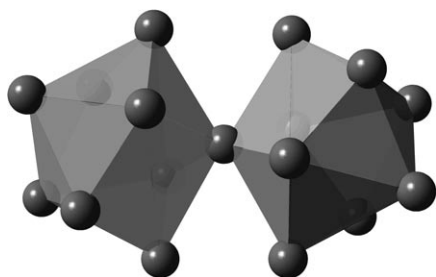


Abbildung 3. Der Sn_{17} -Kern von **2** besteht aus zwei identischen Sn_9 -Einheiten mit der Form verzogener dreifach überdachter trigonaler Prismen. Diese Untereinheiten sind senkrecht zueinander orientiert und über das überdachende Zinnatom Sn_1 als gemeinsame Ecke verknüpft.

M-Einheiten durch einen planaren Sn_5 -Ring verbunden, während dieses Strukturmerkmal für $\text{M} = \text{Ni}$ und **2** aufgrund der abweichenden relativen Orientierung der beiden Sn_9 -Untereinheiten nicht auftritt. Das Vorliegen zweier identischer Sn_9 -Untereinheiten bildet dennoch ein gemeinsames Strukturmerkmal von **2**, $[\text{Pt}_2@(\text{Sn}_{17})]^{4-}$ und $[\text{Ni}_2@(\text{Sn}_{17})]^{4-}$. In Anlehnung an die Wade-Regeln stellen diese Untereinheiten mehr oder weniger deformierte *closo*-Polyeder dar. Die Gerüstelektronenzahl von 40 ist für alle drei Cluster identisch, wobei vorausgesetzt wird, dass die geschlossenschaligen Ni^0 - und Pt^0 -Atome mit der d^{10} -Elektronenkonfiguration kaum als Elektronendonoren oder -akzeptoren mit dem Zinnkäfig wechselwirken, sondern eher als Templat bei der Clusterbildung eine Rolle spielen. Die Bildung von **2** ist daher unter anderem deshalb bedeutsam, weil sie die Stabilität der $[\text{Sn}_{17}]^{4-}$ -Struktur ohne Template demonstriert. Darüber hinaus ist die Stabilisierung mit elektrophilen Liganden deutlich verschieden von der in anderen $[\text{Sn}_n\text{R}_n]$ -Clustern, die gewöhnlich nucleophile Gruppen R, wie etwa die Amide $\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_2\text{X})$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Ph}$),^[5] oder große Arylsubstituenten wie $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, tragen.^[7,9]

Die Bildung von **1** und **2** wurde NMR-spektroskopisch untersucht. ^{119}Sn -NMR-Spektren, die kurz nach dem Auflösen von SnCl_2 und zwei Äquivalenten $\text{Ga}(\text{ddp})$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 20°C aufgenommen wurden, lieferten ein Signal bei $\delta = 601$ ppm. Wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, so wird die anfänglich blassrote Lösung deutlich dunkler, und das ^{119}Sn -NMR-Signal verschiebt sich leicht zu tieferem Feld ($\delta = 614$ ppm), bevor es innerhalb von zwölf Stunden bei Raumtemperatur vollständig verschwindet. Das könnte mit dem allmählichen Verschwinden des zunächst gebildeten kleineren Sn_7 -Clusters **1** oder einer ähnlichen Verbindung erklärt werden, die zum größeren Sn_{17} -Cluster **2** reagiert. Bemerkenswerterweise sind die chemischen Verschiebungen für den Sn_7 -Cluster $[\text{Sn}_7\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ (419.5 und 529.7 ppm) denen von **1** ziemlich ähnlich. Aus diesem In-situ-Experiment schließen wir, dass der Cluster **1** wahrscheinlich als Intermediat bei der Bildung von **2** auftritt. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass bei fortgesetzter Reaktion bei Raumtemperatur kein ^{119}Sn -NMR-Signal mehr detektiert werden kann. Entsprechend sind auch ^{119}Sn -NMR-Signale von $[\text{Ni}_2@(\text{Sn}_{17})]^{4-}$ wegen fluktuationaler Prozesse bei Raumtemperatur schwer zu detektieren.^[18] Da Kristalle von **1**

und **2** in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, konnten keine Tieftemperatur-NMR-Studien in Lösung mit chemisch reinen Proben ausgeführt werden, ein ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum von **1** bestätigt jedoch den Verschiebungswert des Lösungsspektrums. Ein ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum von **2** liefert zwei breite Peaks bei $\delta \approx -836$ und -896 ppm. Die Tatsache, dass für **2** nur zwei von neun möglichen ^{119}Sn -NMR-Signalen (gemäß der niedrigen Symmetrie dieses Clusters) beobachtet werden, deutet ein ähnliches fluktuationales Verhalten an, wie es für $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ (auch im Festkörper) beobachtet wurde. $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ zeigt bei 60°C ein koalesziertes Signal bei $\delta = -1167$ ppm, das bei -64°C in vier Signale aufspaltet (-1713 , -1049 , -1010 und $+228$ ppm).

Das Stabilisieren der anionischen Zintl-Zinncluster **1** und **2** durch elektrophile Gallium(III)-Liganden, die durch Reduktion von Sn^{II} mit Ga^{I} entstehen, stellt ein neues Synthesekonzept für niedervalente Hauptgruppencluster dar. Ein interessanter Aspekt ist die einzigartige Kombination der starken Reduktionskraft des einwertigen $\text{Ga}(\text{ddp})$ und seiner Wirkung als sperriger carbenoide Ligand, die schließlich zur Bildung des großen Zinnclusters in **2** führt. Dieses Konzept ist deutlich verschieden von den bisherigen Syntheseverfahren für ligandstabilisierte metalloide Hauptgruppencluster $[\text{E}_n\text{R}_n]$. Dort werden die Produkte zwar auch durch Redoxprozesse erzeugt, allerdings sind für Reduktion und Stabilisierung verschiedene Reaktionspartner erforderlich, was zu deutlich komplexeren Mischungen führt. Das Abstimmen der Redox- und Ligandeneigenschaften der einwertigen Gruppe-13-Verbindungen RE durch Auswahl von Al, Ga und In als E und Variation der Reste R hat somit ein vielversprechendes Potenzial in der Synthese metalloider Hauptgruppencluster.

Experimentelles

1 und **2**: Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit Standard-Schlenk- und Glovebox-Techniken unter gereinigtem und getrocknetem Argon ausgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung getrocknet und mit Argon gesättigt. THF (4 mL) wurde zu bei -30°C einer Mischung von festem $\text{Ga}(\text{ddp})$ ^[20] (0.15 g, 0.3082 mmol) und festem wasserfreiem SnCl_2 (0.029 g, 0.1541 mmol) gegeben. Die Suspension wurde eine Stunde gerührt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete, die sich langsam rot färbte. Die klare rote Lösung wurde im Vakuum bei -30°C auf die Hälfte eingengt und mit Hexan (4 mL) überschichtet. Das verschlossene Reaktionsgefäß wurde anschließend vibrationsfrei gelagert (bei -30°C für **1**, bei Raumtemperatur für **2**). Orangefarbene Kristalle von **1** (0.008 g, 24 % Ausbeute bezogen auf Zinn) bzw. dunkelrote Kristalle von **2** (0.02 g, 27 % Ausbeute bezogen auf Zinn) wuchsen an der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel. **1**: C, H, N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{N}_4\text{Sn}_7$ (1527.07): C 25.17, H 2.97, N 3.67; gef.: C 26.02, H 2.94, N 3.60. **2**: C, H, N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{232}\text{H}_{328}\text{Cl}_8\text{Ga}_8\text{N}_{16}\text{Sn}_{34}$ (8218.86): C 33.90, H 4.02, N 2.73; gef.: C 35.68, H 3.94, N 2.72.

Eingegangen am 27. Mai 2008

Online veröffentlicht am 20. August 2008

Stichwörter: Gallium · Gruppe-13-Liganden · Metalloide Cluster · Zinn

- [1] a) A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114–3116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926–2928; b) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682–3704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532–3554; c) G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg, *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 2.3, S. 126–168; d) A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664–666; e) N. Wiberg, P. P. Power, *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 2.2, S. 188–208; f) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131–3136.
- [2] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3248–3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186–3189.
- [3] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379–381.
- [4] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 733–737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711–715.
- [5] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439–4443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333–4337.
- [6] E. Rivard, J. Steiner, J. C. Fetting, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2007**, 4919–4921.
- [7] B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818–819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 796–797.
- [8] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Noth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877–880.
- [9] A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2546–2549.
- [10] a) A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, DOI: 10.1021/ic800690z; b) A. Kempter, C. Gemel, N. J. Hardman, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3133–3138; c) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667–2679; d) N. Burford, P. J. Ragogna, K. N. Robertson, T. S. Cameron, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 382–383; e) N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 1866–1867; f) N. J. Hardman, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474–2475; g) N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2230–2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2172–2174; h) Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3525–3527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3443–3445; i) S. P. Green, C. Jones, K.-A. Lippert, D. P. Mills, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7242–7251; j) C. Jones, D. P. Mills, R. P. Rose, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3060–3064.
- [11] Y. Negishi, H. Kawamata, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, *106*, 117–125.
- [12] Kristallstrukturanalyse (Oxford-Excalibur-2-Diffraktometer): Die Strukturen wurden mithilfe von SHELXS-97 und SHELXL-97 gelöst und verfeinert.^[13] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{32}H_{45}Cl_2Ga_2N_4Sn_7$, $M = 1526.89$, plättchenförmiger Kristall, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.9717(12)$, $b = 15.1902(9)$, $c = 17.5222(15)$ Å, $\alpha = 83.655(6)$, $\beta = 82.963(7)$, $\gamma = 72.777(7)^\circ$, $V = 3514.5(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.443$ g cm⁻³, $T = 120(2)$ K, $F(000) = 1422$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 3.289$ mm⁻¹, 54966 Reflexe gemessen, 16035 einzigartig ($R_{\text{int}} = 0.0539$), 767 Parameter, $R_1 = 0.0385$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0890$ ($I > 2\sigma(I)$), GOF = 0.933; b) Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{232}H_{328}Cl_8Ga_8N_{16}Sn_{34}$, $M = 8217.92$, plättchenförmiger Kristall, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 16.5044(8)$, $b = 16.6623(9)$, $c = 31.4423(12)$ Å, $\alpha = 98.265(4)$, $\beta = 92.063(3)$, $\gamma = 118.327(5)^\circ$, $V = 7478.1(6)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.825$ g cm⁻³, $T = 120(2)$ K, $F(000) = 3916$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 3.599$ mm⁻¹, 76964 Reflexe gemessen, 34266 einzigartig ($R_{\text{int}} = 0.1094$); der vergleichsweise schlechte R_{int} -Wert wird durch starke anisotrope Absorptionseffekte im plättchenförmigen Kristall der metalloiden Verbindung mit hoher Elektronendichte erklärt; 1342 Parameter, $R_1 = 0.0428$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0531$ ($I > 2\sigma(I)$), GOF = 0.559. CCDC-691944 (**1**) und -691945 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Programm zur Strukturlösung*, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Programm zur Strukturverfeinerung*, Universität Göttingen, **1997**.
- [14] A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745–758.
- [15] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 677–732.
- [16] A. M. Mebel, P. von R. Schleyer, K. Najafian, O. P. Charkin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1693–1703.
- [17] a) E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 93–144; b) E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4313–4323.
- [18] E. N. Esenturk, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12–13.
- [19] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fetting, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567–4574.
- [20] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992.