

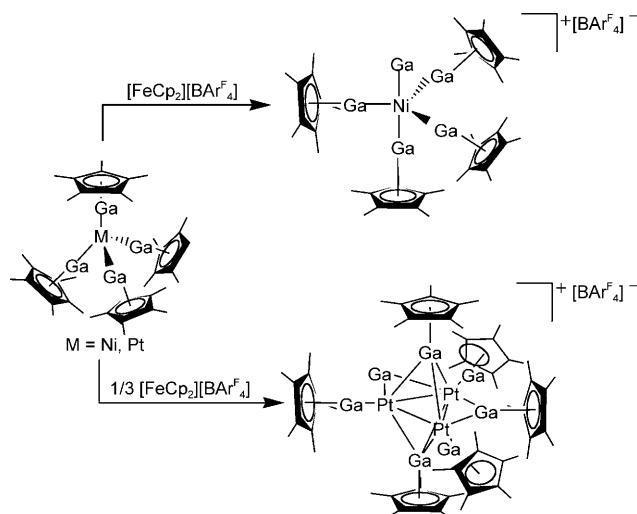
Selektive oxidative Abspaltung von Cp^* von koordiniertem GaCp^* : „nacktes“ Ga^+ in $[\text{GaNi}(\text{GaCp}^*)_4]^+$ und $[(\mu_2\text{-Ga})_n\text{M}_3(\text{GaCp}^*)_6]^{n+}**$

Markus Halbherr, Timo Bollermann, Christian Gemel und Roland A. Fischer*

Die Koordination von einwertigen Verbindungen ER aus einem Gruppe-13-Element E und einer organischen Gruppe R an Metallzentren M^[1] bietet einen einzigartigen Zugang zu neuen molekularen Verbindungen, die diskrete metallreiche Komplexe und Cluster mit Metallegierungen verbinden. Insbesondere die sanfte chemische Synthese von M/E-Hume-Rothery-Phasen wie NiAl, NiGa, PtGa, CuAl, CuGa usw. als kolloidale Nanopartikel oder Pulver wurde durch die Kombination von $[\text{L}_n\text{M}]$ und ER (jeweils mit Kohlenwasserstoffliganden) oder durch den Einsatz maßgeschneiderter Einkomponentenvorstufen erreicht, die bereits M-E-Bindungen enthalten.^[2] Auf die gleiche Weise wurden α - β - γ -Cu/Zn-Kolloide, „Nano-Messing“, durch die Umsetzung von $[\text{CpCuL}]$ mit ZnCp^*_2 erhalten.^[3] Des Weiteren führen Cp^* - CH_3 - und Zn-Ga-Austauschreaktionen zur Bildung der ungewöhnlichen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$ und $[(\text{CO})_{16}\text{Mo}_4\text{Zn}_6(\text{ZnCp}^*)_4]$ aus $[(\text{CO})_{6-n}\text{Mo}(\text{GaCp}^*)_n]$ ($n = 0, 2$) und ZnMe_2 . Diese beiden Mo-Zn-Verbindungen repräsentieren molekulare Auschnitte aus den Festkörperstrukturen von intermetallischen Mo-Zn-Phasen.^[4]

Die Abspaltung der „schützenden“ Cp^* -Gruppe von ECp^* -Liganden, die an ein Übergangsmetall gebunden sind, ist ein Aspekt dieser neuartigen Systeme. So führt zum Beispiel die selektive Protolyse von $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ durch $[\text{H}-(\text{OEt}_2)_2](\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ zu $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_4](\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ und $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{Ga})-(\text{GaCp}^*)_2](\text{BAr}^{\text{F}}_4)_2$ ($\text{BAr}^{\text{F}}_4 = \text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$).^[5] Ebenso führt die Hydrierung von $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ ($\text{cod} = 1,4\text{-Cyclooctadien}$, $\text{cot} = 1,3,5\text{-Cyclooctatrien}$) in Gegenwart von GaCp^* zu dem hoch fluktuationalen Komplex $[\text{Ru}_2(\text{Ga})-(\text{GaCp}^*)_7(\text{H})_3]$ mit einer linearen Ru-Ga-Ru-Einheit.^[6] Hier berichten wir nun über eine neue Methode für die mühelose Spaltung von Ga-Cp*-Bindungen. Die Umsetzung von $[\text{M}(\text{GaCp}^*)_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)^[7] mit $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ führt zu einer überraschend selektiven oxidativen Abspaltung des Cp^* -Liganden. Dabei ändert sich die Oxidationsstufe von Ga^1

und M nicht. Die auf diesem Weg erhältlichen Produkte sind in Schema 1 und den Abbildungen 1 und 2 gezeigt.



Schema 1. Reaktion von $[\text{M}(\text{GaCp}^*)_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) mit $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{BAr}^{\text{F}}_4)$.

Das Kation $[\text{GaNi}(\text{GaCp}^*)_4]^+$ (**1**)^[8] wurde als BAr^{F}_4 -Salz durch die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4]$ mit einer äquimolaren Menge $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ in Fluorbenzol bei 25°C in 80% Ausbeute erhalten und mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei breite Signale für das Kation **1**, was auf die Fluktuationalität der GaCp^* -Liganden hindeutet. Im NMR-Spektrum der Reaktionsmischung erkennt man auch ein charakteristisches Signal für Decamethylfulvalen (Cp^*_2), wobei die weiteren Signale dieses Produkts von den breiten Signalen von GaCp^* überlagert werden. Es konnten keine Nebenprodukte nachgewiesen werden, die auf eine Oxidation des Ga^1 oder des Übergangsmetalls hinweisen. Ebenso wenig wurden Ga-F -Spezies gebildet. Diese unerwartete Selektivität für die oxidative Abspaltung von Cp^* ist sehr überraschend.

1 BAr^{F}_4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$. Kation **1** zeigt eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidal Struktur mit dem Ga^+ -Liganden in der axialen Position (Abbildung S1), wie bei dem homologen $[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_4]^+$.^[5] Die äquatorialen GaCp^* -Liganden sind in Richtung des terminalen Ga^+ -Liganden ($\text{Ga}1$) gekrümmt, und die $\text{Ga}1\text{-Ni-Ga}(n)$ -Winkel ($n = 3, 4, 5$) sind näher an 80° als 90°. Die äquatorialen Ni-Ga-Bindungen sind mit durchschnittlich 2.246 Å etwas länger als die Bindungen im Ausgangskomplex

[*] M. Sc. M. Halbherr, M. Sc. T. Bollermann, Dr. C. Gemel, Prof. Dr. R. A. Fischer
Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44870 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4174
E-Mail: roland.fischer@rub.de
Homepage: <http://www.ruhr-uni-bochum.de/aci2/>

[**] Übergangsmetallkomplexe von Gruppe-13-Metallen, LXVII. Diese Arbeit wurde finanziert durch das Projekt „Metalreiche Moleküle“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Fi-502/24-1). Die Autoren danken Prof. Dr. Ramaswamy Murugavel, IIT Bombay, für informative Diskussionen. $\text{M} = \text{Pd}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Pt}$, $n = 1$.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905920> zu finden.

[Ni(GaCp*)₄] ($\varnothing = 2.219 \text{ \AA}$). Interessanterweise ist die Ga1-Ni-Bindung (2.361(1) Å) fast genauso lang wie die axiale Cp*Ga-Ni-Bindung (2.320(1) Å), wobei diese beiden Bindungen leicht länger sind als die äquatorialen. Die Bindungssituation des substituentenfreien („nackten“) terminalen Ga⁺ wurde bereits im Detail erläutert; dieses Ion kann als Hauptgruppenäquivalent zu einem Proton H⁺ beschrieben werden.^[5] Es muss beachtet werden, dass Ga⁺ nicht über Donoreigenschaften verfügt, sondern sowohl ein starker σ -als auch π -Akzeptor ist. Die Verbindung **1** ist erst der dritte Komplex mit einem terminal koordinierten Ga⁺-Liganden. Neben dem bereits erwähnten Verwandten von **1** wurde über den Komplex [GaRu(PCy₃)₂(GaCp*)]⁺ berichtet.^[9] Es ist besonders zu erwähnen, dass weder in **1** noch in den verwandten Verbindungen Wechselwirkungen zwischen den F-Atomen des BAr^F₄-Ions und den „nackten“ Ga-Atomen auftreten.^[5,6,9]

Interessanterweise ergibt die Umsetzung des Platinkomplexes [Pt(GaCp*)₄] mit [Fe(C₅H₅)₂](BAr^F₄) unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **1** nicht das homologe Kation [GaPt(GaCp*)₄]⁺. Unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanten wird stattdessen bevorzugt das dreikernige Clusterkation [(μ_2 -Ga)Pt₃(GaCp*)₆]⁺ (**2**)^[11] gebildet. **2**BAr^F₄ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pm mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur (Abbildung 1) besteht aus einem Pt₃-Dreieck, dessen Fläche

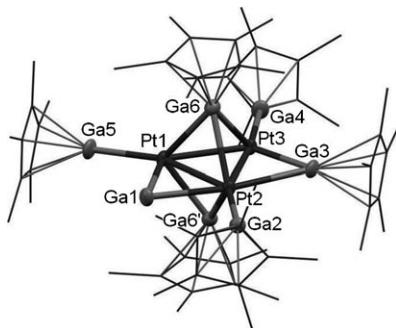


Abbildung 1. Struktur des Kations **2** im Festkörper (ohne Wasserstoffatome). Der substituentenfreie Ga⁺-Ligand ist als Ga1 bezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Cp*_{centroid}-Ga2 1.896, Cp*_{centroid}-Ga3 2.017, Cp*_{centroid}-Ga4 1.928, Cp*_{centroid}-Ga5 1.963, Cp*_{centroid}-Ga6 1.945. Ga1-Pt1 2.379(3), Ga1-Pt2 2.598(4), Pt1-Pt2 2.693(2), Pt2-Pt3 2.597(2), Pt1-Pt3 2.803(2), Pt2-Ga2 2.282(3), Pt2-Ga3 2.856(4), Pt3-Ga3 2.332(3), Pt3-Ga4 2.292(3), Pt1-Ga5 2.346(3), Pt1-Ga6 2.532(3), Pt2-Ga6 2.562(3), Pt3-Ga6 2.525(3); Pt1-Ga1-Pt2 65.33(9), Pt2-Ga3-Pt3 59.06(8).

von zwei symmetriäquivalenten μ_3 -GaCp*-Liganden überdeckt wird, was zu einer trigonalen Bipyramide führt. An jedes Pt-Atom ist ein terminaler GaCp*-Ligand gebunden, und zwei der drei Pt-Pt-Kanten werden von Ga-Liganden verbrückt: Eine wird von GaCp* verbrückt, die andere von Ga⁺.

Interessanterweise sind die Pt-Pt-Abstände recht unterschiedlich. Die mit μ_2 -GaCp* verbrückte Pt-Pt-Kante ist am kürzesten (2.594(2) Å), und die mit μ_2 -Ga⁺ verbrückte Pt-Pt-Bindung ist mit 2.691(2) Å kürzer als die ligandenfreie Kante

des Pt₃-Dreiecks (2.802(2) Å). Der μ_2 -Ga⁺-Ligand verbrückt asymmetrisch mit Pt-Ga-Abständen von 2.596(4) und 2.379(3) Å, die mit der Länge der terminalen Pt-Ga⁺-Bindung in [GaPt(GaCp*)]⁺ von 2.459(1) Å vergleichbar sind. Die durchschnittliche Pt-Ga-Bindungslänge der terminalen Liganden beträgt 2.310 Å. Die Pt-Ga-Abstände zu den beiden μ^3 -GaCp*-Liganden sind mit 2.540 Å etwas kleiner als zu μ^2 -GaCp* (2.593 Å). Wie für **1** sind alle Cp*-Gruppen fast ideal symmetrisch im η^5 -Bindungsmodus gebunden, mit durchschnittlichen Cp*_{centroid}-Ga-Abständen von 1.902 Å für die terminalen GaCp*-Liganden, 2.027 Å für μ_2 -GaCp* und 1.948 Å für die μ_3 -GaCp*-Liganden. Diese Daten stimmen mit den typischen Bindungsparametern von GaCp*-Liganden in homoleptischen Komplexen [M_a(GaCp*)_b] mit M in der Oxidationsstufe null überein.^[1e]

Weil bisher kein weiterer Pt-Ga-Cluster mit drei Pt-Atomen bekannt ist, kann das Kation **2** nur mit [Pd₃(AlCp*)₆], der einzigen Verbindung ähnlicher Zusammensetzung und Struktur, verglichen werden.^[10] Das Auftreten zweier flächenverbrückender ECp*-Gruppen in beiden Verbindungen, zusätzlich zu terminal gebundenen und kantenverbrückenden Gruppen, lässt sich durch den Raumbedarf der Cp*-Liganden erklären. Die Wade'schen Regeln besagen, dass eine trigonale [M₃L_a]-Einheit mit 48 oder weniger Valenzelektronen stabil ist.^[12] Entsprechende Pt₃-Cluster sind typischerweise elektronenarm: [Pt₃(CO)₆]²⁻ hat zum Beispiel nur 44 Valenzelektronen,^[13] und die Elektronenzahl des neutralen [Pd₃(AlCp*)₆] beträgt sogar nur 42. Wie in **1** fungiert das kantenverbrückende Ga⁺ als Lewis-Säure ohne wesentliche Donoreigenschaften, was zu einer Elektronenzahl von 42 führt.

Eine typische Reaktion von Übergangsmetall-Carbonyl-Clustern ist interessanterweise die Protonierung. Zum Beispiel kann [Pt₃(μ_2 -CO)₃(PCy₃)₃] (ebenfalls ein Dreieckscluster mit 42 Elektronen) mit HBF₄ in Diethylether zu [(μ_3 -H)Pt₃(μ_2 -CO)₃(PCy₃)₃](BF₄) protoniert werden.^[14] Dass die Kantenverbrückung durch Ga⁺ in **2** gegenüber der Flächenverbrückung bevorzugt ist, beruht dagegen wohl auf dem Raumbedarf der GaCp*-Gruppen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **2**BAr^F₄ in C₆H₅F/10% C₆D₆ bei Raumtemperatur zeigt drei Signale bei $\delta = 2.08$, 1.99 und 1.46 ppm im Verhältnis 1:1:1, die sich den terminalen, doppelt und dreifach verbrückenden GaCp*-Liganden zuordnen lassen. Somit nimmt **2** in Lösung offensichtlich eine andere Struktur ein als im Festkörper (siehe Abbildung 1), wo ein μ_2 -GaCp*-, zwei μ_3 -GaCp*- und drei terminale GaCp*-Liganden vorliegen. Allerdings zeigen ¹H-NMR-Messungen bei 60°C eine Verbreiterung der Signale der μ_3 -GaCp*- und μ_2 -GaCp*-Liganden, was auf einen intramolekularen Austausch dieser Liganden hindeutet.

Kation **2** ist auch über zwei andere Synthesewege erhältlich. **2**BAr^F₄ wird in 80 % Ausbeute durch Umsetzung von [Pt(GaCp*)₄] mit 0.33 Äquivalenten [H(OEt₂)₂](BAr^F₄) in Fluorbenzol bei Raumtemperatur erhalten, wobei stöchiometrische Mengen an Cp*H gebildet werden. Die dritte Syntheseroute für **2** verläuft über eine Redoxreaktion zwischen [Pt(CF₃SO₃)₂(cod)] und einem Überschuss an GaCp* in Fluorbenzol. Die Reduktion von Pt^{II} zu Pt⁰ wird begleitet von der Oxidation von GaCp*, welches das ungewöhnliche

Gegenion $[\text{Cp}^*_2\text{Ga}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ bildet und einen Cp^* -Liganden von Ga^+ entfernt (siehe die Hintergrundinformationen).

Während die Reaktion des Palladiumkomplexes $[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_4]$ mit $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{BAr}^F_4)$ zu einer Vielzahl von Komplexen führt, die nicht getrennt und analysiert werden konnten, ergab die Reaktion des Dreikernkomplexes $[\text{Pd}_3(\text{GaCp}^*)_8]$ mit $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{BAr}^F_4)$ tiefrote Kristalle von $[(\mu_2\text{-Ga})_2\text{Pd}_3(\text{GaCp}^*)_6](\text{BAr}^F_4)_2$ (**3**) (BAr^F_4)₂ als Hauptprodukt (Abbildung 2).

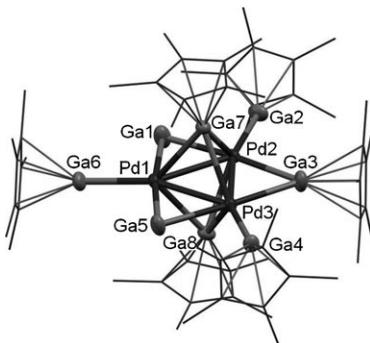


Abbildung 2. Struktur des Dikations **3** im Festkörper (ohne Wasserstoffatome). Die substituentenfreien Ga^+ -Liganden sind als $\text{Ga}1$ und $\text{Ga}5$ bezeichnet.

Das Dikation **3**^[15] ist der erste Metallkomplex oder Cluster, der mehr als einen substituentenfreien Ga^+ -Liganden enthält. Die Qualität der erhaltenen Kristalle erlaubt keine detaillierte Diskussion der Bindungslängen und Winkel, gleichwohl gehen die Zusammensetzung und die Struktur des Pd_3Ga_8 -Gerüsts eindeutig aus den Daten hervor. Dabei ist die Ähnlichkeit von **3** und dem Monokation **2** auffallend. Die Struktur von **3** lässt sich leicht ableiten, indem ein zweites Ga^+ an die freie, nichtverbrückte Kante des hypothetischen Pd -Analogs von **2** angefügt wird. Folglich wird das Pd_3 -Dreieck von zwei $\mu_3\text{-GaCp}^*$ -Liganden sowie von einer GaCp^* -Einheit zusammen mit zwei „nackten“ Ga^+ an den drei Pd-Pd -Kanten verbrückt. Zusätzlich trägt jedes Palladiumatom eine terminale GaCp^* -Gruppe. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deuten auf die fluktionale Struktur dieses Komplexes in Lösung hin: Vier einzelne Signale bei 25°C ($\delta = 2.01, 1.93, 1.84, 1.74 \text{ ppm}$) für die beiden äquivalenten terminalen GaCp^* ($\text{Ga}2$ und $\text{Ga}4$), die dreifach verbrückenden GaCp^* ($\text{Ga}7$ und $\text{Ga}8$), das terminale GaCp^* ($\text{Ga}6$) zwischen den beiden „nackten“ Ga^+ und das doppelt verbrückende GaCp^* ($\text{Ga}3$) koaleszieren zu einem breiten Signal bei 75°C ($\delta = 2.10 \text{ ppm}$).

Die Synthese von **1–3** ist ein bedeutender Schritt in der spärlich untersuchten Chemie von Ga^+ . Neben dem terminalen^[5] und dem linear verbrückenden^[6] wurde nun auch ein kantenverbrückender Koordinationsmodus für Ga^+ gefunden. Weitere mehrfach geladene Clusterkationen, die, ähnlich wie **3**, mehr als ein Ga^+ in einer verbrückenden oder sogar interstitiellen Positionen enthalten, könnten zugänglich sein.^[17] Für die gezielte Synthese größerer metallreicher Moleküle als Vorstufen für entsprechende intermetallische Phasen^[2–6,16] stellt die selektive Reduktion von Kationen wie

1–3 zur neutralen Spezies ohne Zersetzung des M_aE_b -Kerns die nächste Herausforderung dar.

Eingegangen am 21. Oktober 2009
Online veröffentlicht am 2. Februar 2010

Stichwörter: Carbenoide · Clusterverbindungen · Elemente der Gruppe 13 · Gallium · Oxidationsstufen

- [1] a) P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2009**, 1887–1893; b) H.-J. Himmel, G. Linti, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6425–6427; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6326–6328; c) D. L. Kays, S. Aldridge, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *130*, 29–122; d) R. J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1857–1869; e) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; f) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*–207, 285–319; g) R. A. Fischer, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [2] a) M. Cokoja, H. Parala, M.-K. Schroeter, A. Birkner, M. W. E. van den Berg, W. Grünert, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1634–1642; b) M. Cokoja, H. Parala, A. Birkner, O. Shekhah, M. W. E. van den Berg, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5721–5733; c) R. A. Fischer, D. Weiss, M. Winter, I. Müller, H. D. Kaesz, N. Fröhlich, G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4611–4623; d) D. Weiß, M. Winter, K. Merz, A. Knüfer, R. A. Fischer, N. Fröhlich, G. Frenking, *Polyhedron* **2002**, *21*, 535–542; e) B. Fraser, L. Brandt, W. K. Stovall, H. D. Kaesz, S. I. Khan, F. Maury, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 317–328; f) R. A. Fischer, H. D. Kaesz, S. Khan, H.-J. Müller, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1601–1602.
- [3] M. Cokoja, H. Parala, M. K. Schroeter, A. Birkner, M. W. E. van den Berg, K. V. Clementiev, W. Grünert, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2420–2428.
- [4] a) T. Cadenbach, C. Gemel, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9286–9289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9146–9149; b) T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9290–9295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150–9154.
- [5] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernandez, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5331–5334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5207–5210.
- [6] T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, M. Halbherr, K. Yusenko, M. Cokoja, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3930–3934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3872–3876.
- [7] a) P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462–4464; b) C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2003**, *22*, 2705–2710.
- [8] Einkristallstrukturanalyse von **1BAr**^F₄: Kristallgröße $0.26 \times 0.24 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.5708(5)$, $b = 15.4373(4)$, $c = 25.3173(6) \text{ Å}$, $\beta = 95.153(2)^\circ$, $V = 7618.0(3) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\sigma_{\text{ber.}} = 1.579 \text{ g cm}^{-3}$, $\Theta_{\text{min}} = 2.76$, $\Theta_{\text{max}} = 25.00$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 108(2) \text{ K}$, 38626 Reflexe (13378 einzeln) wurden auf einem Oxford Excalibur 2 Diffraktometer [$R(\text{int}) = 0.0449$] gemessen. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet.^[18] Endgültige Werte für $R1$ und $wR2(F2)$: 0.0840 und 0.1088 (für alle Daten). CCDC-751563 enthält 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. Wegen fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle wurden die Ein-

- kristallröntgenstrukturdaten mithilfe der SQUEEZE-Routine in PLATON korrigiert.^[19]
- [9] T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, I. Fernandez, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10789–10796.
- [10] T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636–1646.
- [11] Einkristallstrukturanalyse von **2BAr^F₄**: Kristallgröße $0.20 \times 0.15 \times 0.13$ mm³, monoklin, Raumgruppe *Pm*, $a = 14.506(6)$, $b = 14.886(11)$, $c = 14.840(6)$ Å, $\beta = 92.37(3)^\circ$, $V = 3201(3)$ Å³, $Z = 1$, $\sigma_{\text{ber.}} = 1.425$ g cm⁻³, $\Theta_{\min} = 3.03^\circ$, $\Theta_{\max} = 27.00^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 104(2)$ K. 29071 Reflexe (12427 einzigartig) wurden auf einem Oxford Excalibur 2 Diffraktometer [$R(\text{int}) = 0.0925$] gemessen. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet.^[18] Endgültige Werte für $R1$ und $wR2(F2)$: 0.1021 und 0.1572 (für alle Daten). Es ist zu beachten, dass die Schwingungsellipsoide von Ga5 und Ga3 etwas größer sind. Beim Vergleich der entsprechenden Pt-Ga-Abstände ist Vorsicht geboten. CCDC-751562 enthält 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.
- [12] a) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319; b) K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
- [13] M. J. D'Aniello, Jr., C. J. Carr, M. G. Zammit, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 319–323.
- [14] K. H. Dahmen, D. Imhof, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1029–1036.
- [15] Einkristallstrukturanalyse von **3(BAr^F₄)₂**: Kristallgröße $0.40 \times 0.38 \times 0.35$ mm³, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, $a = 17.8274(5)$, $b = 29.7226(8)$, $c = 32.4847(9)$ Å, $\beta = 123.284(1)^\circ$, $V = 14389.3(7)$ Å³, $Z = 4$, $\sigma_{\text{ber.}} = 1.576$ g cm⁻³, $\Theta_{\min} = 2.97^\circ$, $\Theta_{\max} = 25.00^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 104(2)$ K. 166955 Reflexe (25286 einzigartig) wurden auf einem Oxford Excalibur 2 Diffraktometer [$R(\text{int}) = 0.1109$] gemessen. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet.^[18] Endgültige Werte für $R1$ und $wR2(F2)$: 0.1531 und 0.2567 (für alle Daten). CCDC-751564 enthält 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.
- [16] a) M. Li, C. R. Li, F. M. Wang, W. J. Zhang, *Intermetallics* **2006**, *14*, 826–831; b) W. X. Yuan, Z. Y. Qiao, H. Ipser, G. Eriksson, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2004**, *25*, 68–74; c) C. Wannek, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **2001**, *316*, 99–106.
- [17] Ein Gutachter bemerkte, dass die Kationen **2** und **3**, entweder als Ga/GaCp*-koordinierter Cluster oder als Cluster, die spezielle Ga-Atome aufweisen, bezeichnet werden sollten, wie es in metalloiden Ga_nR_m-Clustern zu beobachten ist. (Zum Beispiel: H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344–4362.) Wir ziehen die Bezeichnung als Ga/GaCp*-koordinierte Cluster vor.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.
- [19] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.