

Polymeranalytik: Molmassen M_w werden durch Gelpermeationschromatographie bestimmt (Lösungen in 1,2-Dichlorbenzol bei 135 °C; Molmassenverteilungen M_w/M_n sämtlich < 3), Schmelzpunkte durch Differentialkalorimetrie, Triaden-Isotaxie-Indices und Anteil isotaktischer Pentaden durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie [18c] (Bruker WP 300, 110 °C, Hexachlorbutadien/ $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$).

Eingegangen den 16. Mai 1992 [Z 5355]

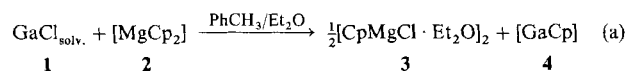
- [1] a) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507; b) W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1986**, 145/146, 149.
- [2] P. Pino, P. Ciani, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazzi in *Transition Metals and Organo-Metallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**.
- [3] W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, 3, 377.
- [4] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1511.
- [5] T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1853.
- [6] J. W. Röhl, H.-H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 279.
- [7] J. A. Ewen, L. H. Haspelagh, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6544.
- [8] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* **1990**, 14, 499.
- [9] a) G. Erker, D. Reuschling, J. Rohrmann, R. Nolte, M. Aulbach, A. Weiß (Hoechst AG), DE-OS 4104931 vom 18. Februar 1991; b) J. Rohrmann, M. Antberg, W. Spaleck (Hoechst AG), DE-OS 4128238 vom 26. August 1991.
- [10] ^1H -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **2a**: δ = 6.9–7.7 (m, 5H, arom. H), 6.85 (s, 2H, 3-H), 2.2–2.8 (m, 4H, CH_2), 1.30 (s, 6H, SiCH_3), 1.10 (t, 6H, CH_3). – **2b**: δ = 6.92–7.75 (m, 8H, arom. H), 6.80 (s, 2H, β -H), 2.18 (s, 6H, CH_3), 1.25 (s, 6H, SiCH_3). – **2c**: δ = 7.0–8.2 (m, 13H, arom. H), 6.90 (s, 2H, β -H), 2.67 (s, 3H, CH_3), 2.45 (s, 3H, CH_3), 1.50 (s, 3H, SiCH_3). – **2d**: δ = 6.7–7.5 (m, 6H, arom. H), 6.85 (s, 2H, β -H), 3.0 (m, 2H, CH), 2.23 (s, 6H, CH_3), 1.17–1.37 (m, 12H, CH_2), 1.27 (s, 6H, SiCH_3). – **3b**: δ = 6.05 (s, 2H, β -H), 2.44–3.37 (m, 8H, CH_2), 2.10 (s, 6H, CH_3), 1.43–1.93 (m, 8H, CH_2), 0.90 (s, 6H, SiCH_3).
- [11] **2b** kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$, Nr. 14) mit a = 878.2(2), b = 2668.8(2), c = 921.9(2) pm, β = 112.24(1)°, V = $1999 \times 10^6 \text{ pm}^3$, Z = 4, $\rho_{\text{ver.}}$ = 1.583 g cm^{-3} , M = 476.6. Gitterkonstanten aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln ($33.2^\circ < 2\theta < 44.8^\circ$). Datensammlung auf CAD-4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius), MoK_α -Strahlung (λ = 71.07 pm, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur im ω -scan bis θ_{max} = 25° (t_{max} = 90 s, scan-Breite: $1.2 + 0.3 \tan \theta$). Intensitätsdaten von 3837 gemessenen Reflexen $H(-10/)$, $k(0/31)$, $l(-10/10)$ erfaßt, 576 Reflexe mit $I/\sigma(I) < 0.01$ unterdrückt von 2969 unabhängigen Reflexen 2704 mit $I > 1\sigma(I)$ verwendet, Strukturlösung unter Zuhilfenahme Direkter Methoden mit angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthesen; keine Absorptionskorrektur (μ = 8.7 cm^{-1}), beobachtete Zersetzung (5.7% in 107 h) nicht korrigiert; H-Atome in idealer Geometrie berechnet, in die Struktur-faktorenberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$ = 0.046; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2}$ = 0.029; GOF = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO}-\text{NV})]^{1/2}$ = 1.993. Restelektrendichte 0.51 e Å^{-3} 121 pm neben Zr1 und -0.45 e Å^{-3} 88 pm neben Zr1. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53960 (**2a**) und 56457 (**2b**), der Autoren und des Zeitschriftentitzats angefordert werden.
- [12] a) L. Cavallo, P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, *Polymer* **1991**, 32, 1329; b) K. Hortmann, H.-H. Brintzinger, *New J. Chem.* **1992**, 16, 51.
- [13] Eine theoretische Betrachtung des Problems führt zur Prognose, daß Methylsubstitution der 2-Position den Übergangszustand der Polymerisationsreaktion nicht beeinflusst [12a]. Diese Aussage erscheint insofern substantiiert, als der angegebene Verlust der Stereospezifität durch 3-Methyl-Substitution tatsächlich eintritt. Der die Polypropylenmolmasse verbessernde +I-Effekt von Methylsubstituenten zeichnet sich auch in der Reihe der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -verbrückten Cyclopentadienyl-Komplexe ab, vgl. Lit. [5].
- [14] J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng in *Catalytic Olefin Polymerization* (Hrsg.: T. Keii, K. Soga), Tokio, **1990**.
- [15] R. F. Jordan, R. E. La Pointe, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- [16] a) H. M. Riepl, Dissertation, Technische Universität München, **1992**; b) W. Spaleck, J. Rohrmann, M. Antberg, unveröffentlicht; c) N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *Organometallics* **1990**, 9, 3098.
- [17] W. A. Herrmann, J. Behm, unveröffentlichte Ergebnisse, **1992**.
- [18] a) M. Adamczyk, D. S. Watt, D. A. Netzel, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4226; b) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233; c) A. Zambelli, P. Locatelli, A. Provasoli, D. F. Ferro, *Macromolecules*, **1980**, 13, 267.

[Ga(C_5H_5): Synthese, Identifizierung und ab-initio-Untersuchungen**

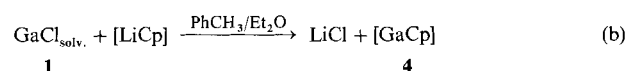
Von Dagmar Loos, Hansgeorg Schnöckel*, Jürgen Gauss* und Uwe Schneider

Einwertige Verbindungen der dritten Hauptgruppe sind interessante Syntheseeziele der Anorganischen Chemie^[1]. Während von den schwereren Elementen Gallium, Indium und Thallium^[2] sowie von Bor^[3] eine Reihe formal einwertiger Verbindungen bekannt sind und näher charakterisiert wurden, konnten entsprechende Verbindungen des Aluminiums erst in den letzten Jahren in Lösung^[4–7] und als Festkörper^[5] erhalten werden. Besonders erwähnenswert ist die Synthese und Kristallstrukturanalyse von $[\text{Al}_4\text{Cp}_4^*]$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ^[5], welches vier η^5 an Cp^* gebundene, in Form eines Tetraeders angeordnete Aluminiumatome aufweist. Kürzlich konnte neben dem Tetramer durch Erwärmen einer Lösung von $[\text{Al}_4\text{Cp}_4^*]$ in Toluol auf 100 °C auch das Monomer erhalten und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[7]. Die Zuordnung des NMR-Signals war dabei in eindeutiger Weise aufgrund theoretischer Berechnungen der ^{27}Al -NMR-Verschiebungen möglich. Nach der erfolgreichen Darstellung von $[\text{AlCp}^*]$ fehlte in der Reihe der Cyclopentadienylverbindungen der einwertigen Elemente der dritten Hauptgruppe nur noch $[\text{GaCp}]$ **4**, denn $[\text{InCp}]$ und $[\text{TlCp}]$, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, wurden schon vor mehr als 35 Jahren von E. O. Fischer et al.^[8] bzw. H. Meister^[9] beschrieben.

Wir berichten nun über die Herstellung von $[\text{GaCp}]$ **4** als der ersten molekularen, metallorganischen Verbindung von einwertigem Gallium. Die Synthese gelingt analog zu derjenigen der Cyclopentadienylaluminium(1)-Verbindungen^[5] durch die Umsetzung einer metastabilen Lösung von GaCl **1** in Toluol/Diethylether^[10, 11] mit $[\text{MgCp}_2]$ **2** [Gl. (a)]. Die bei -30°C in kristalliner Form anfallende Verbindung **3** wurde



durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[12]. Wird $[\text{LiCp}]$ an Stelle von Magnesium eingesetzt, so entsteht ebenfalls **4** [Gl. (b)]. In beiden Fällen tritt die Bildung von



metallischem Gallium als Nebenreaktion auf. Dieser Befund deckt sich mit dem, daß metallisches Indium bei der Synthese von $[\text{InCp}]$ entsteht^[13].

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung liefert im ^{71}Ga -Spektrum^[14] ein einziges Signal bei $\delta = -714$ mit einer Halbwertsbreite von 250 Hz^[15]. Diese Resonanz bei sehr hoher Feldstärke weist bei Vergleich mit den von H. Schmidbaur angegebenen Verschiebungen für Arenkomplexe des einwertigen Galliums^[2] auf $[\text{GaCp}]$

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. D. Loos
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2
Dr. J. Gauss, Dipl.-Chem. U. Schneider
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Ahlrichs für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sowie für zahlreiche hilfreiche Diskussionen.

hin. Diese Zuordnung wird durch die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen, über die wir im zweiten Teil dieser Mitteilung berichten, gestützt und ist auch in Einklang mit den Ergebnissen NMR-spektroskopischer Untersuchungen anderer niedervalenter Hauptgruppencyclopentadienylverbindungen. So liegen die Resonanzen der Metallatome von $[\text{SnCp}_2]$ ^[16], $[\text{SiCp}^*]$ ^[17], $[\text{AlCp}^*]$ ^[5, 7] und $[\text{TiCp}]$ ^[18] verglichen mit denen normalvalenter Spezies bei sehr hohen Feldstärken. Bedingt durch die abschirmende Wirkung des Cp-Restes sind allerdings auch die ^6Li -NMR-Signale von $[\text{LiCp}]$ und dessen Derivaten zu hohem Feld verschoben^[19].

Die Isolierung von reinem **4** durch Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum gelingt nicht. Schon bei -50°C kondensiert **4** zusammen mit dem Lösungsmittel in die auf -196°C gekühlte Vorlage und kann NMR-spektroskopisch^[14, 20] nachgewiesen werden. Die δ -Werte sind -714 (^7Ga), 106.8 (^{13}C) und 5.71 (^1H). Darüber hinaus läßt sich **4** auch massenspektrometrisch^[21] in der Gasphase über der auf -70°C gekühlten Vorlage nachweisen: Bei 20 eV Anregungsenergie sind die Signale höchster Masse die von monomerem **4** bei m/z 134 und 136^[22]. Ihr Intensitätsverhältnis entspricht dem der natürlichen $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ -Isotopenverteilung. Durch Vergleich der Intensitäten der Lösungsmittel- und $[\text{GaCp}]$ -Peaks läßt sich für den Dampfdruck von $[\text{GaCp}]$ **4** bei -70°C ein Bereich von 0.1 bis 1 mbar abschätzen. Er liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Partialdrücke der Lösungsmittel Toluol und Ether in dem durch die Synthese vorgegebenen Lösungsmittelgemisch.

Man erhält festes, farbloses **4**, wenn das Kondensat bei Raumtemperatur mit Pentan versetzt wird. Wegen seiner hohen Flüchtigkeit konnte **4** bisher allerdings nicht in reiner, lösungsmittelfreier Form isoliert werden. Versuche dazu werden durch die Photolabilität und die extreme Luftempfindlichkeit zusätzlich erschwert.

Da in den homologen monomeren Verbindungen $[\text{TiCp}]$ und $[\text{InCp}]$ nach Elektronenbeugungsstudien^[23, 24] die einwertigen Metall-Ionen η^5 -Bindungen zum Cyclopentadienylring bilden und da ab-initio-Rechnungen für $[\text{AlCp}]$ ^[25] die gleichen Bindungsverhältnisse fordern, ist für das Bindeglied $[\text{GaCp}]$ **4** eine analoge Struktur zu erwarten. Um diese Erwartung zu bestätigen und um die Interpretation der experimentellen Ergebnisse zu stützen, haben wir ab-initio-Rechnungen^[26] zur Struktur von **4** sowie zu seinen spektroskopischen Eigenschaften durchgeführt.

Die unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit der MP2-Methode^[27] berechnete Struktur zeigt Abbildung 1^[28]. Wie die entsprechende Aluminiumverbin-

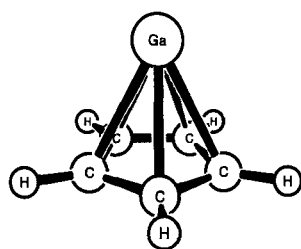


Abb. 1. Berechnete Struktur von **4**. Die mit der MP2-Methode erhaltenen Geometrieparameter sind: $r(\text{GaC}) = 242.0$, $r(\text{CC}) = 142.0$, $r(\text{CH}) = 108.7$ pm und $\angle(\text{HCX}) = 179.7^\circ$, wobei X den Mittelpunkt des Cp-Rings bezeichnet und die Wasserstoffatome vom Gallium wegzeigen.

dung^[29] hat die Gleichgewichtsstruktur von $[\text{GaCp}]$ C_{5v} -Symmetrie. Der Abstand des Metallatoms zum Ringmittelpunkt beträgt 209.6 pm; er ist damit nur geringfügig größer als der in $[\text{AlCp}]$ (203.7 pm). Eine Populationsanalyse nach Mulliken^[30] zeigt, daß wie im Falle von $[\text{AlCp}]$ starke $\pi(\text{Cp})$ - $\pi(\text{Ga})$ -Wechselwirkungen für die Stabilität entscheidend sind. Abbildung 2 gibt ein Konturliniendiagramm des MOs

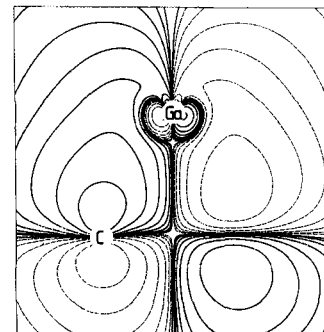


Abb. 2. Konturliniendiagramm des Molekülorbitals $7e_1$ (HOMO in e_1 -Symmetrie), welches den Hauptteil zur $\pi(\text{Cp})$ - $\pi(\text{Ga})$ -Bindung beiträgt.

$7e_1$ wieder, welches den Hauptteil zur $\pi(\text{Cp})$ - $\pi(\text{Ga})$ -Bindung beiträgt.

Daß die berechnete Struktur mit C_{5v} -Symmetrie tatsächlich einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht, belegt eine Kraftfeldrechnung (analytische zweite Ableitung der SCF-Energie nach den Kernkoordinaten) für die mit der SCF-Methode erhaltene Geometrie: Wie die in Tabelle 1 zusammengestellten berechneten Schwingungsfrequenzen zeigen, ergeben sich für $[\text{GaCp}]$ **4** in der C_{5v} -Struktur nur reelle Frequenzen. Für die noch ausstehende IR-

Tabelle 1. Berechnete IR-Spektren von **4** [harmonische Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , IR-Intensitäten I in kmol^{-1}].

| Schwingung | Symmetrie | Charakterisierung [a] | SCF $\tilde{\nu}$ | SCF I | MP2 $\tilde{\nu}$ | MP2 I |
|------------|-----------|---------------------------------------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| 1 | e_1 | Ga-Cp-Valenz (asym.) | 210 | 6.9 | | |
| 2 | a_1 | Ga-Cp-Valenz (sym.) | 272 | 57.5 | 285 | 42.1 |
| 3 | e_2 | CC-Def. (out-of-plane) | 649 | 0.0 | | |
| 4 | a_1 | CH-Def. (out-of-plane) | 894 | 236 | 818 | 182.7 |
| 5 | e_1 | CH-Def. (out-of-plane) | 895 | 2.6 | | |
| 6 | e_2 | CC-Def. (in-plane) | 921 | 0.0 | | |
| 7 | e_2 | CH-Def. (out-of-plane) | 1007 | 0.0 | | |
| 8 | e_1 | CC-Valenz (asym.) | 1090 | 11.1 | | |
| 9 | e_2 | CH-Def. (in-plane), CC-Valenz (asym.) | 1140 | 0.0 | | |
| 10 | a_1 | CC-Valenz (sym.) | 1203 | 16.8 | 1150 | 9.3 |
| 11 | a_2 | CH-Def. (in-plane) | 1390 | 0.0 | | |
| 12 | e_2 | CC-Valenz (asym.) | 1465 | 0.0 | | |
| 13 | e_1 | CH-Def. (in-plane), CC-Valenz (asym.) | 1573 | 17.0 | | |
| 14 | e_2 | CH-Valenz (asym.) | 3350 | 0.0 | | |
| 15 | e_1 | CH-Valenz (asym.) | 3368 | 2.4 | | |
| 16 | a_1 | CH-Valenz (sym.) | 3381 | 10.8 | 3291 | 2.9 |

[a] Valenz = Valenzschwingung, Def. = Deformationsschwingung.

spektroskopische Charakterisierung von **4** ist vor allem die Frequenz der Ga-Cp-Streckschwingung (a_1) bedeutsam. Die berechneten Werte von 272 cm^{-1} (SCF) und 285 cm^{-1} (MP2)^[31] können als Anhaltspunkte für die IR-spektroskopische Identifizierung von **4** dienen, da gemäß der berechneten Intensität (57.5 kmol^{-1} (SCF) und 42.1 kmol^{-1} (MP2)) die zugehörige Bande relativ intensiv sein sollte. Durch Nachweis des für Gallium typischen $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ -Isotopenmuster mit einer berechneten Aufspaltung von 2 cm^{-1} könnte die Zuordnung zusätzlich abgesichert werden.

Von entscheidender Bedeutung für die Absicherung der hier vorgelegten experimentellen Ergebnisse ist die Berechnung der ^{71}Ga -NMR-Verschiebung von **4**^[32]: Die SCF-Methode liefert mit $\delta = -635$ einen um etwa 80 ppm vom experimentellen ($\delta = -714$) abweichenden Wert, während die mit dem MP2-Ansatz berechnete chemische Verschiebung von $\delta = -696$ gut mit der experimentell ermittelten übereinstimmt.

Die durchgeführten ab-initio-Rechnungen liefern – neben den experimentellen Hinweisen – ein weiteres Argument dafür, daß tatsächlich monomeres **4** bei der Umsetzung von GaCl **1** mit [MgCp]₂ **2** entsteht. Ferner wird die erwartete C_{5v}-Struktur mit einer η⁵-Bindung von Gallium zum Cyclopentadienylring durch diese Rechnungen bestätigt.

Arbeitsvorschrift

Zu einer dunkelroten Lösung von 3.0 mmol **1** in 11 mL Toluol wird bei –78 °C langsam eine Lösung von 1.7 mmol **2** in 9.5 mL Toluol/Diethylether getropft. Nachdem die Lösung 7 Tage auf –30 °C gehalten worden ist, werden 318 mg farblose, würfelförmige Kristalle **3** (95%) von der gelben Lösung abgetrennt. Durch Umkondensieren bei ca. 10^{–2} mbar erhält man in der Vorlage bei –196 °C eine farblose Lösung von **4** (ca. 50%) in Toluol und Ether. Diese ist extrem luftempfindlich.

Eingegangen am 26. und 27. Mai,
veränderte Fassung am 1. Juli 1992 [Z 5374/5376]

CAS-Registry-Nummern:

1, 17108-85-9; **2**, 63757-86-8; **3**, 143345-90-8; **4**, 143332-35-8; [LiCp], 16733-97-4.

- [1] P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 544.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893.
- [3] Siehe beispielsweise J. A. Morrison in *Advances in Boron and the Boranes* (*Mol. Struct. Energ.* **1988**, 5), S. 151.
- [4] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895.
- [5] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [6] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263.
- [7] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [8] E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 639.
- [9] H. Meister, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 533.
- [10] M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 35.
- [11] Von der Reaktionslösung von GaCl und [MgCp]₂ erhält man ein ⁷¹Ga-NMR-Signal bei δ = –653, das auf die Bildung von [GaCp]⁺ hinweist (D. Loos, H. Schnöckel, unveröffentlicht).
- [12] C. Dohmeier, D. Fenske, D. Loos, C. Robl, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [13] J. S. Poland, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, 307.
- [14] 61.0 MHz, externer Standard [Ga(H₂O)₆]³⁺, 25 °C, Bruker AC 200.
- [15] Die metastabile Lösung von GaCl in Toluol/Diethylether liefert kein detektierbares ⁷¹Ga-NMR-Signal.
- [16] J. D. Kennedy, W. McFarlane in *NMR and the Periodic Table* (Hrsg.: R. K. Harris, B. E. Mann), Academic Press, London, **1978**, S. 342.
- [17] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1629.
- [18] H. Köppel, J. Dallorso, B. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 427, 24.
- [19] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8776.
- [20] ¹³C-NMR: 50.3 MHz, interner Standard [D₈]Toluol (δ(C₁) = 137.5), 25 °C, Bruker AC 200; ¹H-NMR: interner Standard [D₈]Toluol (δ(CH₃) = 2.09), Jeol GSX-270.
- [21] Varian CH7 (Finnigan).
- [22] Daneben werden die Lösungsmittelpeaks sowie die Fragment-Ionen ⁶⁹Ga⁺, ⁷¹Ga⁺, (C₃H₃)⁺ und (C₃H₅)⁺ detektiert.
- [23] S. Shibata, L. S. Bartell, R. M. Gavin, Jr., *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 717.
- [24] R. Blom, H. Werner, J. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 293.
- [25] R. Ahlrichs, M. Ehrig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 227.
- [26] Die ab-initio-Rechnungen wurden mit den Programmsystemen TURBO-MOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165) und ACES II (J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, im Druck) durchgeführt.
- [27] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618. MP2 bedeutet die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation in zweiter Ordnung der Störungstheorie ausgehend von der Hartree-Fock-Wellenfunktion.
- [28] Für die Geometrieoptimierung und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurden folgende Basissätze verwendet: Ga [14s10p6d/5s4p3d] mit η(4d) = 0.207, Cl [10s7p1d/4s3p1d] mit η(d) = 0.65, C [7s3p1d/3s2p1d] mit η(d) = 0.8 und H [4s1p/2s1p] mit η(p) = 0.8 (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, im Druck).
- [29] Zu ab-initio-Untersuchungen von Aluminium(II)-Verbindungen siehe D. J. Swanton, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1989**, 75, 163; D. J. Swanton, R. Ahlrichs, M. Häser, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 155, 325; U. Schneider, R.

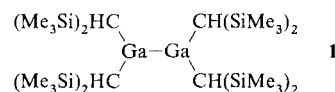
Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 353.

- [30] R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833, 2343. Als Population der 4p(π)-Orbitale am Gallium erhält man 0.23.
- [31] Mit der MP2-Methode wurden nur die Frequenzen und Intensitäten der Schwingungen mit a₁-Symmetrie berechnet. Die Kraftkonstantenmatrix wurde durch numerische Differentiation der analytisch berechneten Kräfte ermittelt.
- [32] Die chemischen Verschiebungen wurden mit der GIAO (gauge-including atomic orbitals)-Methode (R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789) berechnet, welche durch die Verwendung explizit feldabhängiger Atomorbitale Eichinvarianz gewährleistet. Für eine Beschreibung der GIAO-Methode im Rahmen der SCF-Näherung siehe K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8291; M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, H. Horn, *Theor. Chim. Acta*, im Druck. Für GIAO-Rechnungen im Rahmen des MP2-Ansatzes siehe J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 614. In den SCF-Rechnungen wurden folgende Basissätze verwendet: Ga [14s10p6d/8s6p4d] mit η(4d) = 0.2, Cl [12s9p2d/7s6p2d] mit η(d) = 1.1258 und 0.375, C [10s5p2d/6s3p2d] mit η(d) = 1.386 und 0.462 sowie H [5s1p/3s1p] mit η(p) = 0.8 (siehe [28]). Die Basissätze in den MP2-Rechnungen dagegen waren die gleichen wie bei den Geometrieoptimierungen. In den MP2-Rechnungen wurden Polarisationsfunktionen nur für Schweratome verwendet. Die Umrechnung der berechneten Abschirmkonstanten σ auf die experimentell gebräuchlichen relativen Verschiebungen δ erfolgte über den für [GaCl₄][–] bekannten experimentellen Wert von δ = +247 [2]. Wie ein Vergleich der SCF- und MP2-Ergebnisse zeigt, kommt der Elektronenkorrelation bei der Berechnung der Abschirmkonstanten von Ga in [GaCp] **4** keine große Bedeutung zu (Δδ = δ(MP2) – δ(SCF) = –18), wohingegen für [GaCl₄][–] die Korrelationskorrektur mit Δδ = –78 nicht mehr vernachlässigbar ist. Durch Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen kann der verbleibende Fehler auf etwa 20 bis 30 ppm abgeschätzt werden.

[Ga₄{C(SiMe₃)₃}₄] mit tetraedrischem Ga₄-Gerüst**

Von Werner Uhl*, Wolfgang Hiller, Marcus Layh und Wolfgang Schwarz

Vor wenigen Jahren gelang uns die Synthese und kristallstrukturanalytische Charakterisierung einer elementorganischen Verbindung mit Gallium-Gallium-Bindung (**1**), die bei der Umsetzung von leicht zugänglichem Ga₂Br₄ · 2 Dioxan^[1] mit vier Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)methylithium in guten Ausbeuten entsteht^[2]. Wegen der hohen Beständigkeit und der planaren und damit ungewöhnlichen Molekülstruktur von **1** versuchen wir gegenwärtig, zur eingehenden Charakterisierung dieser neuen Verbindungsklasse weitere Derivate zu synthetisieren. Mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten tritt aber bei analoger Reaktionsführung ausschließlich Disproportionierung unter Bildung von elementarem Gallium und Gallium(III)-Derivaten ein^[3].



Das zur Einführung eines sterisch anspruchsvolleren Restes geeignete Tris(trimethylsilyl)methylithium war bisher nur als Addukt mit Ethern oder Aminen beschrieben^[4]; die Umsetzungen dieser Addukte mit dem Gallium(II)-halogenid-Dioxan-Addukt ergaben als einziges isolierbares Produkt Tris(trimethylsilyl)methan HC(SiMe₃)₃, das vermutlich durch Reaktion der Alkylolithiumverbindung mit den kom-

[*] Dr. W. Uhl, Dr. M. Layh, Dr. W. Schwarz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80
Prof. Dr. W. Hiller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.