

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 [MgCp₂] **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.

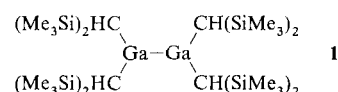
- [1] P. Paezold, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 544.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893.
- [3] Siehe beispielsweise J. A. Morrison in *Advances in Boron and the Boranes* (Mol. Struct. 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*] 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. Jutz, 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⁺, (C₅H₅)⁺ und (C₅H₆)⁺ 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)methyl-lithium 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].



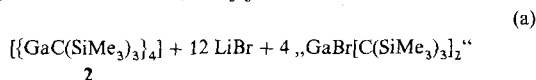
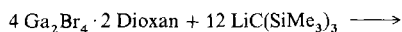
Das zur Einführung eines sterisch anspruchsvolleren Restes geeignete Tris(trimethylsilyl)methyl-lithium war bisher nur als Addukt mit Ethern oder Aminen beschrieben^[4]; die Umsetzungen dieser Addukte mit dem Gallium(II)-halogenid-Dioxan-Addukt ergaben als einziges isolierbares Produkt Tris(trimethylsilyl)methan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

plexgebundenen Solvensmolekülen gebildet wird. Vereint man dagegen eine Suspension der Galliumverbindung in *n*-Pentan bei -60°C mit einer Lösung der kürzlich von uns erstmals hergestellten etherfreien Li-Verbindung^[5] im gleichen Lösungsmittel, tritt beim Erwärmen eine Farbänderung des zunächst farblosen Reaktionsgemisches über gelb nach hellrot auf. Nach dem üblichen Aufarbeiten isolierten wir eine dunkelrote, kristalline Verbindung, bei der es sich um durch Disproportionierung entstandenes Tris(trimethylsilyl)methylgallium(1) **2** mit dem Galliumatom in der ungewöhnlichen^[6] Oxidationsstufe +1 handelt.



Das in Gleichung (a) wiedergegebene Molverhältnis der Edukte von 1:3 entspricht dem auf Ausbeute optimierten Ansatz; auch bei Änderung dieses Verhältnisses im Bereich von 1:2 bis 1:4 entsteht **2** als Hauptprodukt und ist nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Pentan oder Toluol in Reinsubstanz zu erhalten. Als Nebenprodukt isolierten wir neben wenig Tris(trimethylsilyl)methan geringe Mengen des farblosen 1,3-Disiletans $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[7], das vermutlich über die Eliminierung von MeLi aus $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ oder von einem GaMe-Fragment aus einer entsprechenden Galliumverbindung über die Zwischenstufe eines Silaethens entsteht. Wegen dieser Nebenreaktion wird nicht das in Gleichung (a) formulierte und bei idealem Ablauf der Disproportionierung zu erwartende Dialkylgalliumbromid isoliert, sondern nach dem Abtrennen der kristallinen Produkte aus der Mutterlauge verbleibt ein hochviskoser Rückstand, der im ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen nicht identifizierbarer Verbindungen zeigt.

2 ist thermisch bemerkenswert beständig und zersetzt sich erst oberhalb von 255°C ; an Luft ist es über Monate ohne Veränderung haltbar. Je nach Charakterisierungsmethode ermittelt man einen anderen Oligomerisierungsgrad: Im Massenspektrum wird lediglich das Monomer mit einer relativen Intensität von 100% nachgewiesen, und das Isotopenmuster stimmt sehr gut mit der berechneten Massenverteilung überein. Schwerere Bruchstücke, wie sie für oligomere Einheiten zu erwarten wären, treten nicht auf. Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol ergibt im üblichen Konzentrationsbereich (0.023 mol L^{-1}) annähernd ein Trimer, während mit steigender Verdünnung die Dissoziation zunimmt und bei $0.0014 \text{ mol L}^{-1}$ schließlich nur noch das Monomer vorliegt. Das UV/VIS-Spektrum zeigt Absorptionen bei 252, 294 und 435 nm . Aufgrund eines Vergleichs mit den Spektren der Bis(trimethylsilyl)methylsubstituierten Digallium(4)-**1** (360 nm ^[2]), und Diindium(4)-Verbindungen (380 nm ^[8]) führen wir die langwellige Absorption auf das Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen zurück. Sie ist außerordentlich intensiv und fällt im Gegensatz zu den beiden übrigen Banden erst bei sehr großer Verdünnung vollständig in den meßbaren Intensitätsbereich, hat dann aber überraschenderweise die niedrigste Extinktion. Optisch macht sich dies durch eine Farbänderung der Lösung von rot nach hellgelb bemerkbar. Wir führen auch diese Beobachtungen auf die mit der Verdünnung der Probe zunehmende Monomerisierung von **2** zurück.

Die Kristallstrukturbestimmung ergibt für **2** ein nahezu unverzerrtes tetraedrisches Ga_4 -Gerüst (Abb. 1). Die Moleküle zeigen eine Fehlordnung über eine Pseudospiegelebene in $x = 0.25$, die annähernd mit einer Dreiecksfläche des Tetraeders (Ga1, Ga2, Ga3) zusammenfällt; mit Besetzungs-

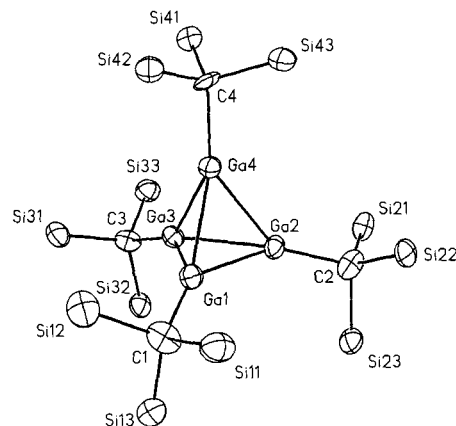


Abb. 1. Struktur eines Moleküls **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). Der besseren Übersicht wegen wurden die Methylgruppen der SiMe_3 -Reste nicht aufgenommen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Ga1-Ga2 269.2(4), Ga1-Ga3 268.5(4), Ga1-Ga4 268.0(4), Ga2-Ga3 270.2(3), Ga2-Ga4 268.9(4), Ga3-Ga4 267.8(4), Ga1-C1 206(2), Ga2-C2 206(2), Ga3-C3 207(2), Ga4-C4 211(2); Ga-Ga-Ga 59.6(1)–60.5(1), Ga-Ga-C 143.4(6)–146.3(7).

faktoren von 0.77 und 0.23 für die beiden Positionen gelang dennoch eine befriedigende Verfeinerung der Strukturparameter^[9] des Ga_4 -Gerüsts. Die Ga-Ga-Abstände im Cluster betragen 267.8(4) bis 270.2(4) pm (Mittelwert: 268.8 pm); sie sind damit erwartungsgemäß annähernd 15 pm größer als im Tetraalkyldigallium(4)-Derivat **1** mit isolierter Ga-Ga-Bindung (254.1(1) pm^[2]). Analoge Abstandsunterschiede (11 pm) liegen bei $[\text{Al}_4\text{Cp}_4^*]$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, mit ebenfalls tetraedrischer Clusterstruktur (Al-Al 276.9(5) pm^[10]) und dem zu **1** isotypen Dialuminium(4)-Derivat mit isolierter Al-Al-Bindung (266.0(1) pm^[11]) vor. Auch die Ga-C-Bindungslängen sind mit im Mittel 208 pm deutlich größer als Standardwerte^[12] und liegen im Bereich der kürzlich in unserer Arbeitsgruppe erhaltenen Werte für Bindungen zu verbrückenden Kohlenstoffatomen^[3]. **2** setzt die Reihe kürzlich veröffentlichter Tetraedermoleküle aus Elementen der dritten Hauptgruppe fort: Tetra(*tert*-butyl)tetraboran(4)^[12] und Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)tetraaluminium(4)^[10]. Die zu **2** analoge Indiumverbindung erhielten wir inzwischen auf gleichem Weg aus $\text{In}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{TMEDA}$ und $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zu einer Suspension von 0.79 g (1.24 mmol) $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{Dioxan}$ [**1**] in 20 mL *n*-Pentan tropft man bei -60°C eine Lösung von 0.89 g (3.73 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylolithium [**5**] in 30 mL des gleichen Lösungsmittels. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man eine Stunde weiter, filtriert, engt das rote Filtrat auf ca. 10 mL ein und kühlt auf -30°C . Die dabei ausfallenden Verunreinigungen werden verworfen. Die Mutterlauge wird auf wenige mL eingengt; bei -60°C kristallisiert daraus **2** in dunkelroten Säulen, vermisch mit dem im Text beschriebenen Disiletan [**7**], das sich durch Sublimation im Vakuum anreichern läßt. Durch mehrfaches Umkristallisieren des Rohprodukts aus *n*-Pentan, Cyclopentan oder Toluol erhält man schließlich reines **2** in einer Ausbeute von 0.21 g (56%).

Zers. (unter Argon): 255°C . – Molmasse (kryoskopisch in Benzol) $[\text{g mol}^{-1}]$: gef. 848 (0.023 mol L^{-1}), 322 ($0.0014 \text{ mol L}^{-1}$); ber. 903.9 (trimer) und 301.3 (monomer); MS (425 K, 20 eV): m/z 300 (M^+ (monomer), 100%), 285 ($M^+ - \text{CH}_3$, 90%); ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.51$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 50.32 MHz): $\delta = 7.7$ (SiMe_3), kein Signal für $\alpha\text{-C}$; IR (Nujol, CsBr-Platten): $\tilde{\nu}$ $[\text{cm}^{-1}] = 1270 \text{ m (sh)}$, 1260 s , 1255 m (sh) δCH_3 ; 1030 w (br) ; 865 vs , 845 vs , 805 w (sh) , 775 w , 730 w $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$; 695 vw (sh) , 680 m , 660 m (sh) , 655 m νSiC_3 ; 585 s νGaC ; 460 w ; UV/VIS (*n*-Pentan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 252 (5000), 294 (6000), 435 (2000).

Eingegangen am 27. Mai 1992 [Z 5377]

CAS-Registry-Nummern:

2, 143237-39-2; $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$, 28830-22-0; $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{Dioxan}$, 68317-89-5.

- [1] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220.
 [2] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
 [3] W. Uhl, K.-W. Klinkhammer, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 279.
 [4] Z. H. Aiupe, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 217; C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827; N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stamper, A. C. Sullivan, *ibid.* **1986**, 969.
 [5] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 324.
 [6] Anorganische Ga¹-Derivate: Lehrbücher der Anorganischen Chemie; Zusammenstellungen in [2] und [11]; W. Frank, W. Hönlé, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1; M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35. – Komplexe aus Arenen und Ga¹: H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893; P. Paetzold, *ibid.* **1991**, *103*, 559 bzw. **1991**, *30*, 544.
 [7] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2087.
 [8] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139.
 [9] Es wurden fünf Diffraktometerdatensätze von **2** mit verschiedenen Kristallen und bei unterschiedlichen Bedingungen gesammelt. Sie ergaben alle die tetraedrische Ga₄-Struktur mit annähernd den in Abbildung 1 genannten Ga-Ga-Abständen; sie zeigten aber deutlich unterschiedliche Fehlordnungen, besonders im Bereich der SiMe₃-Gruppen, die zum Teil nicht vollständig zu lokalisieren waren. Das vorläufig bei weitem beste Strukturmodell ist in Abbildung 1 gezeigt und im folgenden beschrieben: [Ga₄{C(SiMe₃)₃}]₄ · Cyclopentan; Diffraktometer CAD-4; Cu_{Kα}-Strahlung; –60 °C; Programme VAXSDP und SHELXTL; orthorhombisch, P2₁2₁2₁; a = 1361.6(3), b = 1694.2(4), c = 3061.5(6) pm; V = 7062.3 Å³; Z = 4; Kristallabmessungen 0.2 × 0.2 × 0.3 mm; θ-2θ-Scan; 4021 Meßwerte mit F > 6σ(F); 553 Parameter; R = 0.087. Das Molekül ist über eine Pseudospiegelebene in x = 0.25 fehlgeordnet; während sich die C-, Si- und Ga-Atome für die stärker besetzte Position vollständig anisotrop verfeinern ließen, gelang das bei der zweiten Position nur für die freie Spitze des Tetraeders. Dies wurde zur Optimierung des Besetzungsfaktors genutzt (0.77 zu 0.23). Die Atomlagen im Bereich der nahezu gemeinsamen Basisfläche wurden für die weniger besetzte Position über die Pseudospiegelebene jeweils neu berechnet; sie ließen sich zum großen Teil nicht sinnvoll verfeinern und wurden daher starr in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen. Durch die Verwendung von Substituenten geringerer Symmetrie sollte es gelingen, die Fehlordnung der nahezu kugelförmigen Moleküle **2** im Kristall zu beseitigen. Wir versuchen daher gegenwärtig, entsprechende Derivate für eine exaktere Strukturbestimmung zu synthetisieren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56418, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [10] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; siehe auch E. P. Schram, N. Sudha, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 213.
 [11] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
 [12] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 173.

[V(SNC₅H₄)₃] und [V(SNH₂C₆H₄)₂(SNHC₆H₄)][–], homoleptische Vanadium(III)-Komplexe mit Schwefel-Stickstoff-Donorliganden, und [V(SNC₅H₄)₃][–], der erste Thiolatovanadium(II)-Komplex**

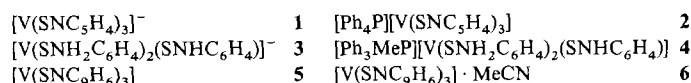
Von Gerald Henkel*, Bernt Krebs und Wilfried Schmidt

In den erst vor wenigen Jahren entdeckten vanadiumabhängigen Nitrogenasen^[1] ist das Metallatom über Schwefel- und vermutlich gleichzeitig auch über Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome gebunden^[2]. Auf der Suche nach brauch-

baren Modellkomplexen für biologische Vanadiumzentren haben wir verschiedene Reaktionen von zwei- und dreiwertigem Vanadium mit bifunktionellen Chelatliganden untersucht. Über die Ergebnisse der Umsetzungen von VCl₃ mit Ethan-1,2-dithiolat haben wir^[3] und andere^[4] bereits vor einiger Zeit berichtet. Interessanterweise gelingt es aber nicht, die bei dieser Reaktion gebildete zweikernige Verbindung [V₂(SCH₂CH₂S)₄]^{2–} mit vier Thiolatobrücken mit zusätzlichem Thiolat zu einkernigen Trischelatkomplexen abzubauen. Wahrscheinlich ist dieser Abbau aus Ladungsgründen ungünstig. Ähnliche Argumente machen auch verständlich, warum bisher noch keine homoleptischen Thiolatovanadiumkomplexe von zweiwertigem Vanadium beobachtet wurden.

Das Ladungsproblem läßt sich nun wirkungsvoll umgehen, wenn die bifunktionellen Liganden sowohl eine (geladene) Thiolatfunktion als auch ein formal ungeladenes Donoratom aufweisen^[5]. Wir berichten hier über die Synthese und die Charakterisierung einkerniger homoleptischer Thiolatovanadiumkomplexe, die von zweizähligen Liganden mit Schwefel- und Stickstoffdonorfunktionen stabilisiert werden.

Bei der Reaktion von VCl₂ · 4MeOH^[6] mit Natriumpyridin-2-thiolat in Acetonitril entsteht das Komplex-Anion **1**, das als Tetraphenylphosphoniumsalz **2** isoliert werden konnte. Setzt man VCl₂ · 4MeOH dagegen unter gleichen Bedingungen mit Natriumanilin-2-thiolat um, so wird das Vanadiumatom oxidiert, und man erhält das Komplexanion **3** mit



Liganden in unterschiedlichen Protonierungszuständen. **3** wurde als Triphenylmethylphosphoniumsalz **4** kristallisiert. Der Neutralkomplex **5** bildet sich bei der Umsetzung von VCl₃ mit Chinolin-8-thiolat. Er fällt aus Acetonitril als Solvat **6** in Form rotgrüner Nadeln aus.

Verbindung **2** ist nach unserer Kenntnis der erste strukturell charakterisierte Thiolatovanadium(II)-Komplex (Abb. 1). Die Vanadiumatome sind von jeweils drei Schwefel- und drei Stickstoffatomen der Pyridin-2-thiolatoliganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Einem Schwefelatom steht dabei immer ein Stickstoffatom eines benachbarten Liganden gegenüber, so daß sich eine *faciale* Anordnung der Donoratome gleicher Sorte ergibt. Die mittleren Metall-Ligand-Abstände berechnen sich zu 2.545 (V-S) und 2.113 Å (V-N). Die drei viergliedrigen Chelatringe sind im Rahmen der Standardfehler vollständig eben. Das Komplexsalz **2** kristallisiert dabei

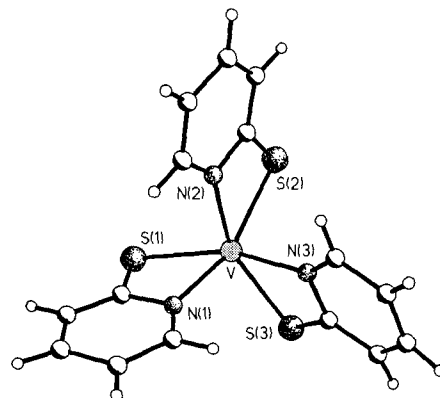


Abb. 1. Das Komplex-Anion [V(SNC₅H₄)₃][–] in Kristallen von **2**.

[*] Prof. Dr. G. Henkel
 Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität
 Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1
 Prof. Dr. B. Krebs, Dr. W. Schmidt
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.