

Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** in $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des aromatischen Bereiches der Fullerensignale.

auf, während die der C-Atome der Methanobrücke bei $\delta = 28.61$ erscheinen. Das Elektronenabsorptionsspektrum von **6** ähnelt in Form und Intensität auffallend denen anderer Methanofullerene^[14], was auf eine nur geringe elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Fullereneinheiten hindeutet. Das elektrochemische Verhalten von **5** und **6**, sowie ihre Umwandlung zu molekularen Kohlenstoffallotropen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

4: Eine Lösung von C₆₀ (500 mg, 0.695 mmol) in Toluol (600 mL) wurde unter N₂ mit Lithiumtrimethylsilylacetylid (10 mL einer 0.2 M Lösung in THF, 2.0 mmol) versetzt. Die violette Lösung wurde allmählich farblos, und es bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Nach 60 min ergab die dünnenschichtchromatographische Überprüfung, daß ein Großteil von C₆₀ umgesetzt war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Essigsäure (0.5 mL) versetzt und das Produkt chromatographisch (SiO₂/Cyclohexan) isoliert. Umkristallisieren aus CS₂/Et₂O ergab 324 mg (58 %) schwarzer Kristalle.

9: Zu einer Lösung von C₆₀ (500 mg, 0.694 mmol) und **8** (400 mg, 1.39 mmol) in Toluol (550 mL) wurde unter N₂ DBU (300 µL, 2.01 mmol) gegeben. Nach 4 h wurde das Produkt chromatographisch isoliert (SiO₂/Cyclohexan). Umkristallisation aus Cyclohexan ergab große, schwarze, kubische Kristalle (305 mg, 47% bzw. 55% bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial).

10: Eine Suspension aus **7** (126 mg, 0.125 mmol) und K_2CO_3 (50 mg, 0.362 mmol) in THF (50 mL) und MeOH (25 mL) wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde zwischen Toluol (100 mL) und H_2O (100 mL) verteilt, die organische Phase mit H_2O (3×20 mL) ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels verblieb ein roter Feststoff, der auf eine kurze Kieselgelsäule aufgebracht wurde. Eluieren mit Hexan und Verdampfen des Lösungsmittels ergab einen schwarzen Feststoff, der aus $\text{CS}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert wurde, was bronzefarbene Plättchen ergab (75 mg, 64%).

6: Eine Suspension von **10** (70 mg, 0.075 mmol) und CuCl (600 mg, 6.0 mmol) in Chlorbenzol (100 mL) wurde mit TMEDA (0.85 mL, 5.5 mmol) versetzt, und das Reaktionsgemisch 8 h lebhaft unter trockener Luft gerührt. Das Produkt wurde chromatographisch isoliert ($\text{SiO}_2/\text{Cyclohexan}$) und aus $\text{CS}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert, was schwarze, glänzende Kristalle ergab (26 mg, 37%).

Eingegangen am 7. März 1994 [Z 6735]

- [1] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199–207.
 - [2] A. de Meijere, S. Kozkushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. Scott, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 934–936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 869–871.
 - [3] Y.-Z. An, Y. Rubin, C. Schaller, S. W. McElvany, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2927–2929.
 - [4] P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science (Washington)* **1991**, *254*, 1183–1185; P. J. Krusic, E. Wasserman, B. A. Parkinson, B. Malone, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6274–6275; C. McEwen, R. McKay, B. Larsen, *ibid.* **1992**, *114*, 4412–4414; J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman, *ibid.* **1992**, *114*, 5454–5455; M. A. Cremonini, L. Lunazzi, G. Placucci, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4735–4738.

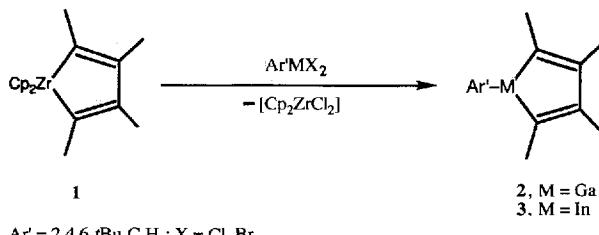
- [5] A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 808–810; *Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766–768.
 - [6] R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1993**, *363*, 685–693; A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189–1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138–1141; K.-D. Kampe, N. Egger, M. Vogel, *ibid.* **1993**, *105*, 1203–1205 bzw. **1993**, *32*, 1174–1176; A. Hirsch, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 79–87.
 - [7] R. H. Baughman, D. S. Galvão, C. Cui, Y. Wang, D. Tománek, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 8–14.
 - [8] H. Hauptmann, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1293–1297.
 - [9] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
 - [10] H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3587–3588.
 - [11] Der pK_a -Wert von Methylenprotonen nicht halogenierter 1,4-Pentadiine beträgt höchstens 21 (in EtOH): I. M. Mathai, H. Taniguchi, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 115–120.
 - [12] R. Schweißinger, H. Schlempfer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1212–1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1167–1169.
 - [13] Y. Hori, Y. Nagó, K. Tanaka, *Chem. Express* **1986**, *1*, 491–494 [*Chem. Abstr.* **1987**, *106*, 196380y].
 - [14] L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231–1250; L. Isaacs, F. Diederich, *ibid.* **1993**, *76*, 2454–2464.
 - [15] H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972–981.
 - [16] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wüdl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300–7301; P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78–80.

Synthese und Koordinationsverhalten eines Gallacyclopentadiens **

Alan H. Cowley*, Francois P. Gabbaï und
Andreas Decken

Boracyclopentadiene (Borole) sind seit einigen Jahren bekannt^[1] und ziehen weiterhin Aufmerksamkeit auf sich, z.B. als Liganden^[2]. Überraschenderweise ist jedoch wenig über die Metallacyclopentadiene der schwereren Elemente der Gruppe 13 bekannt. Strukturell belegte Beispiele solcher Verbindungen beschränken sich auf ein Aluminacyclopentadien, das als Et₂O-Addukt und als (cod)Ni-Komplex (cod = 1,5-Cyclooctadien) isoliert wurde^[3]. Wir berichten hier über Synthese und Röntgenstrukturanalyse des ersten neutralen Gallacyclopentadiens^[4] sowie des zugehörigen (η -C₅H₅)Co-Komplexes.

Da 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylboracyclopentadien dimerisiert^[5], war klar, daß die Isolierung des Gallium-Analogons eine größere Arylgruppe erfordern würde. Deshalb wurde das Zirconacyclopentadien **1**^[6] mit Ar'GaCl₂^[7] in C₆H₆-Lösung umgesetzt. Bei 25 °C entstand in 48 h das Gallacyclopentadien **2** in 73 % Ausbeute.



[*] Prof. A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, Dr. A. Decken
Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax : Int. + 512/471-6822

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

Die für **2** vorgeschlagene Formel stimmt mit der Elementaranalyse und mit folgenden Beobachtungen überein: a) Der Basispeak im CI-Massenspektrum (CI = chemische Ionisation) entspricht M^+ ; b) es werden keine Peaks mit höheren m/z -Werten gefunden (Tabelle 1); c) ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen mit den richtigen Intensitätsverhältnissen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Wichtige physikalische Daten von **2–4**.

2:	^1H -NMR (300.15 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): δ = 1.34 (s, 9 H, <i>p</i> -tBu), 1.39 (s, 18 H, <i>o</i> -tBu), 1.95 (s, 6 H, 2,5-Me ₂), 2.09 (s, 6 H, 3,4-Me ₂), 7.51 (s, 2 H, H-Aryl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): δ = 14.71, 16.98 (CMe), 31.58 (s, <i>p</i> -(CH ₃) ₃ C), 32.26 (s, <i>o</i> -(CH ₃) ₃ C), 34.99 (s, <i>p</i> -(CH ₃) ₃ C), 37.67 (s, <i>o</i> -(CH ₃) ₃ C), 120.49 (s, <i>m</i> -C(Aryl)), 133.19 (s, 3,4-C ₂), 133.92 (s, <i>ipso</i> -C(Aryl)), 149.71 (s, 2,5-C ₂), 150.17 (s, <i>p</i> -C(Aryl)), 157.25 (s, <i>o</i> -C(Aryl)); MS(CI, CH ₄): m/z : 423 ($M^+ + \text{H}$, 100%); HRMS(CI, CH ₄): Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}$ -Ga 423.2542, gefunden 423.2529.
3:	^1H -NMR (300.15 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): δ = 1.34 (s, 18 H, <i>p</i> -tBu), 1.39 (s, 9 H, <i>o</i> -tBu), 2.06 (s, 6 H, 2,5-Me ₂), 2.27 (s, 6 H, 3,4-Me ₂), 7.54 (s, 2 H, H-Aryl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): δ = 15.51, 20.14 (CMe), 31.78 (s, <i>o</i> -(CH ₃) ₃ C), 32.61 (s, <i>p</i> -(CH ₃) ₃ C), 35.10 (s, <i>o</i> -(CH ₃) ₃ C), 37.04 (s, <i>p</i> -(CH ₃) ₃ C), 120.46 (s, <i>m</i> -C(Aryl)), 137.00 (s, 3,4-C ₂), 149.66 (s, 2,5-C ₂), 149.86 (s, <i>p</i> -C(Aryl)), 157.08 (s, <i>o</i> -C(Aryl)), <i>C-ipso</i> nicht gefunden; MS(CI, CH ₄): m/z : 469 ($M^+ + \text{H}$, 100%); HRMS(CI, CH ₄): Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}$ -In 469.2325, gefunden 469.2338.
4:	^1H -NMR (300.15 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): δ = 1.32 (s, 9 H, <i>p</i> -tBu), 1.39 (s, 18 H, <i>o</i> -tBu), 2.11 (s, 12 H, CMe), 4.34 (s, 5 H, C_5H_5), 7.58 (s, 2 H, H-Aryl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): δ = 13.62, 20.10 (s, C(CH ₃)), 31.66 (s, <i>p</i> -(CH ₃) ₃ C), 33.23 (s, <i>o</i> -(CH ₃) ₃ C), 35.14 (s, <i>p</i> -(CH ₃) ₃ C), 37.41 (s, <i>o</i> -(CH ₃) ₃ C), 81.58 (s, C_5H_5), 83.85, 96.48 (s, C(CH ₃)), 119.65 (s, <i>m</i> -C(Aryl)), 135.69 (s, <i>p</i> -C(Aryl)), 149.48 (s, <i>o</i> -C(Aryl)), <i>C-ipso</i> nicht gefunden; MS(CI, CH ₄): m/z : 526 ($M^+ + \text{H}$, 100%), 423 ($M^+ - \text{CpCo} + \text{H}$, 15%), 301 ($M^+ - \text{Ar}'$, 3%); HRMS (CI, CH ₄): Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{Co}^{69}\text{Ga}$ 546.2187, gefunden 546.2196.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2**^[18] ergab, daß die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Moleküle enthält. Die geometrischen Parameter der Moleküle I (Abb. 1) und II sind jedoch sehr ähnlich und keines der beiden zeigt ungewöhnlich kurze intermolekulare Wechselwirkungen. Das fünfgliedrige Gallacyclopentadiengerüst ist planar, die größte Abweichung von der Ebene der kleinsten Fehlerquadrate beträgt 0.013 Å im Falle von C(21). Die Ar'Ga-Gruppe ist symmetrisch an die Tetramethylbutadien-Einheit gebunden, und zwar derart, daß der endocyclische Bindungswinkel ca. 45° kleiner ist als der exocyclische Bindungswinkel.

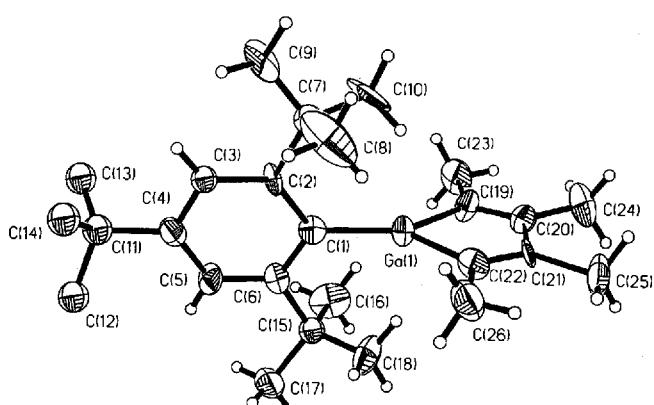
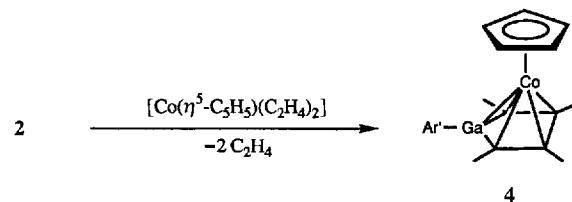


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Von den beiden unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit ist Molekül I gezeigt. Die *p*-Bu-Gruppen sind fehlgeordnet. Wichtige Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-C(1) 1.888(21), Ga(1)-C(19) 1.953(22), Ga(1)-C(22) 1.937(26), C(19)-C(20) 1.313(37), C(20)-C(21) 1.542(37), C(21)-C(22) 1.312(37), C(1)-Ga(1)-C(19) 134.5(10), C(1)-Ga(1)-C(22) 135.4(10), C(19)-Ga(1)-C(22) 90.1(11), Ga(1)-C(19)-C(20) 108.0(18), C(19)-C(20)-C(21) 116.1(22), C(20)-C(21)-C(22) 118.9(22), Ga(1)-C(22)-C(21) 106.9(19).

winkel. Die Ga-C(Aryl)-Bindung ist etwas kürzer als die anderen beiden Ga-C-Bindungen; alle drei Bindungslängen fallen aber in den Bereich der Einfachbindungsänge. Die Doppelbindungen im Gallacyclopentadien sind lokalisiert; darauf weist der C(20)-C(21)-Abstand hin, der deutlich länger ist als die anderen beiden C-C-Abstände. Ein weiteres interessantes Merkmal der Struktur von **2** ist die Tatsache, daß der Ar'- und der Gallacyclopentadien-Ring nahezu senkrecht zueinander stehen (die Diederwinkel betragen in den Molekülen I und II 83.6 bzw. 84.4°). Eine solche Anordnung, die die sterischen Wechselwirkungen zwischen den *o*-tBu- und den 2,5-Me-Gruppen minimiert, trägt zweifellos zur Stabilität des basenfreien Gallacyclopentadiens **2** bei.

Die Reaktion von **1** mit $\text{Ar}'\text{InBr}_2$ ^[7a] verläuft analog zu jener mit $\text{Ar}'\text{GaCl}_2$ und ergibt das erste neutrale Indacyclopentadien **3**. Es war bisher nicht möglich, Einkristalle von **3** für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Das Massenspektrum und die NMR-Daten von **3** (Tabelle 1) sind jedoch jenen von **2** bemerkenswert ähnlich, so daß eine analoge Struktur anzunehmen ist.

Das Koordinationsverhalten von **2** ist für die Entwicklung von Einkomponenten-Ausgangsstoffen für intermetallische Phasen wie $\beta\text{-CoGa}$ ^[19] potentiell von Interesse. So reagiert **2** mit $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ zum Cyclopentadienylcobalt(i)-Komplex **4**.



Die für **4** vorgeschlagene Formel stimmt mit der Elementaranalyse und der Beobachtung überein, daß im CI-Massenspektrum das Molekül-Ion zusammen mit den Satelliten im richtigen Isotopenhäufigkeitsverhältnis auftritt (Tabelle 1). Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen in den richtigen Intensitätsverhältnissen. Eine Röntgenstrukturanalyse von **4** (Abb. 2)^[18] ergab folgende Auswirkungen der Bindung

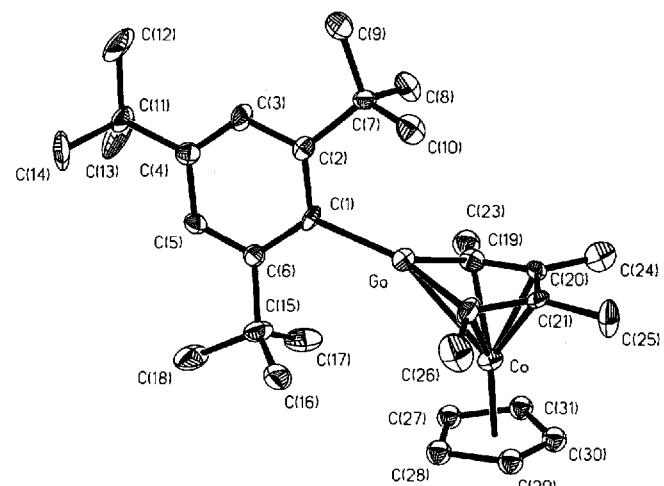


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Wichtige Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Ga-C(1) 1.988(12), Ga-C(19) 1.921(12), Ga-C(22) 1.918(15), C(19)-C(20) 1.414(22), C(20)-C(21) 1.459(19), C(21)-C(22) 1.434(19), Co-Ga 2.706(2), Co-C(19) 2.089(13), Co-C(20) 1.986(24), Co-C(21) 1.981(13), Co-C(22) 2.109(13); C(1)-Ga-C(19) 133.7(6), C(1)-Ga-C(22) 140.2(5), C(19)-Ga-C(22) 85.9(6), Ga-C(19)-C(20) 110.6(10), C(19)-C(20)-C(21) 113.6(11), C(20)-C(21)-C(22) 114.4(12), Ga-C(22)-C(21) 109.6(10). Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C(19)-Ga-C(22) und Ga-C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6) beträgt 85.6°.

der ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Co-Einheit an das Gallacyclopentadien: a) Der Gallacyclopentadien-Ring wechselt von einer planaren zu einer Briefumschlag-Konformation mit einem Winkel von 21.8° zwischen den Ebenen von C(19)-Ga-C(22) und C(19)-C(20)-C(21)-C(22), so daß das Ga-Atom 0.52 Å oberhalb der letztgenannten Ebene zu liegen kommt; b) alle drei C-C-Bindungen des Gallacyclopentadien-Rings sind, innerhalb des experimentellen Fehlers, gleich; c) die Ga-C(Aryl)-Bindungslänge nimmt um ca. 0.1 Å zu. Obwohl die Beobachtung a) für eine η^4 -Bindung der ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Co-Einheit an den Gallacyclopentadien-Ring spricht, sollte man beachten, daß der Co-Ga-Abstand in **4** (2.706(2) Å) erheblich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien und nur wenig länger als der Abstandsbereich von 2.38 bis 2.58 Å ist, der für die wenigen Verbindungen, die eine Co-Ga-Bindung aufweisen, angegeben wurde^[10]. Berechnet man die Anzahl der Gerüstbindungselektronen, so kann man **3** als *nido*-Cluster ansehen, wenn man die Ar'Ga-Einheit in das Gerüst einbezieht.

Experimentelles

2: Festes $\text{Ar}'\text{GaCl}_2$ (1.40 g, 3.63 mmol) und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{Me}_2)_2]$ (1.20 g, 3.63 mmol) wurden in einem 100-mL-Schlenk-Kolben gemischt und dann in 30 mL Benzol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei 25°C gerührt. Danach wurde das Benzol unter verminderter Druck entfernt. Extraktion des Rückstands mit Pentan (15 mL) und Entfernung des Lösungsmittels ergaben weißes, mikrokristallines **2** (Schmp. 103 °C) in einer Ausbeute von 73%. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus konzentrierten Pentanlösungen gezüchtet.

4: Eine Mischung aus $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (0.12 g, 0.69 mmol) und **2** (0.29 g, 0.69 mmol) in 5 mL Benzol wurde 15 h gerührt. Danach wurde das Benzol unter verminderter Druck entfernt. Extraktion des Rückstands mit Pentan und Kühlung der sich ergebenden Lösung auf -20°C ergaben in zwei aufeinanderfolgenden Kristallisierungen Kristalle von **4** (Schmp. 201 °C) in einer Gesamtausbeute von 40%.

Eingegangen am 12. Februar 1994 [Z 6687]

- [1] Siehe beispielsweise J. J. Eisch, N. K. Hotta, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575; J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *ibid.* **1986**, *108*, 379; J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C9; L. Killian, B. Wrackmeyer, *ibid.* **1978**, *148*, 137; W. Schacht, D. Kaufmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 665.
- [2] Siehe beispielsweise G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Köllé, G. Huttner, A. Frank, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 433; G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Köllé, W. Oschmann, *ibid.* **1977**, *89*, 63 bzw. **1977**, *16*, 42; G. E. Herberich, T. Carlstens, D. P. J. Köffer, N. Klaff, R. Boese, I. Hyla-Krypsin, R. Gleite, M. Stephan, H. Meth, U. Zenneck, *Organometallics* **1994**, *13*, 619, zit. Lit.
- [3] H. Hoberg, R. Krause-Goëing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C29; C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Goëing, *ibid.* **1977**, *141*, 141.
- [4] Zur Reaktion von **1** mit GaCl_3 siehe P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [5] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979.
- [6] E. Negishi, F. E. Lederbaum, T. Tamotsu, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829.
- [7] a) S. Schulz, S. Pusch, E. Pohl, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, A. Meller, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3343; b) M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. Rasiaka Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmhschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086.
- [8] Kristallstrukturdaten von **2** ($\text{C}_{26}\text{H}_{61}\text{Ga}$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 21.540(4)$, $b = 9.860(1)$, $c = 24.832(3)$ Å, $\beta = 105.85(2)^\circ$, $V = 5073(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.108 \text{ g cm}^{-3}$; $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 10.9 \text{ cm}^{-1}$. Bei 298 K wurden 6618 unabhängige Reflexe auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gemessen ($2\theta-\theta$ -Scan, $4.0 < 2\theta < 45.0^\circ$). Von diesen wiesen 1668 ein $I > 6\sigma(I)$ auf und wurden für die Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet, $R = 0.0654$. Die $p\text{-tBu}$ -Gruppen sind fehlgeordnet (C(12), C(13) und C(14) in Molekül I und C(42), C(43) und C(44) in Molekül II). Kristallstrukturdaten von **4** ($\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{CoGa}$): orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 9.848(2)$, $b = 16.423(4)$, $c = 17.569(4)$ Å, $V = 2841(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.279 \text{ g cm}^{-3}$; $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 15.5 \text{ cm}^{-1}$. Bei 298 K wurden 2989 unabhängige Reflexe auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gemessen ($2\theta-\theta$ -Scan, $4.0 < 2\theta < 50.0^\circ$). Von diesen wiesen 1703 ein $I > 4\sigma(I)$ auf und wurden für die Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung ver-

wendet, $R = 0.0569$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58142 angefordert werden.

- [9] Y. J. Chen, H. D. Kaez, Y. K. Kim, H. J. Müller, Z. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2760; R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 748.
- [10] N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91; *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organogallium Compounds, Part 1*, Springer, Berlin, **1987**.

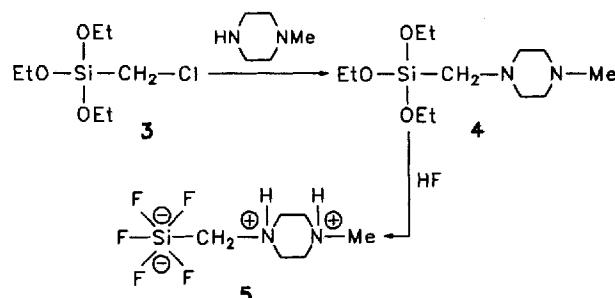
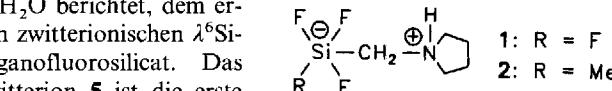
Hexakoordiniertes Silicium in einer molekularen Verbindung mit einer F_5SiC -Einheit**

Reinhold Tacke* und Mathias Mühlleisen

Anionen mit penta- und hexakoordiniertem Silicium wie $[\text{RSiF}_4]^-$, $[\text{RSiF}_5]^{2-}$ und $[\text{R}_2\text{SiF}_4]^{2-}$ (R = organischer Rest) sind seit etwa dreißig Jahren bekannt^[11]. Inzwischen kennt man auch Salze mit den Anionen $[\text{R}_2\text{SiF}_3]^-$ ^[12] und $[\text{R}_3\text{SiF}_2]^-$ ^[12c, 3]. Die genannten $\lambda^6\text{Si}$ -Organofluorosilicate wurden bisher strukturell noch nicht charakterisiert, während die Strukturchemie der $\lambda^5\text{Si}$ -Organofluorosilicate in den letzten Jahren ausführlich untersucht wurde^[14]. Wir haben diese Studien in jüngster Zeit durch Untersuchungen an zwitterionischen (molekularen) $\lambda^5\text{Si}$ -Organofluorosilicaten ergänzt^[15] (Beispiele: Zwitterionen **1**^[5a] und **2**^[5d]). Hier wird nun über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von

5 · $\text{H}_2\text{O} berichtet, dem ersten zwitterionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Organofluorosilicat. Das Zwitterion **5** ist die erste molekulare Verbindung mit hexakoordiniertem Silicium und einer F_5SiC -Einheit; sie enthält ein hexakoordiniertes (formal zweifach negativ geladenes) Si-Atom und zwei tetrakoordinierte (formal einfach positiv geladene) N-Atome. Mit der Kristallstrukturanalyse von **5** · H_2O wurde zudem erstmalig eine $\lambda^6\text{Si}$ -Spezies mit einer F_5SiC -Einheit im Festkörper strukturell charakterisiert.$

Das Pentafluorosilicat **5** wurde ausgehend von (Chlormethyl)triethoxysilan **3**^[16] durch Umsetzung mit 1-Methylpiperazin zum Silan **4** und dessen Reaktion mit Fluorwasserstoff in wässriger Lösung hergestellt und als Monohydrat **5** · H_2O isoliert.



[*] Prof. Dr. R. Tacke, Dipl.-Chem. M. Mühlleisen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4290

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Frau Priv.-Doz. Dr. A. Sebald, Bayerisches Geoinstitut/Universität Bayreuth, für die Messung des ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrums.