

- [6] D. L. King, M. D. Cooper, W. A. Sanderson, C. M. Schramm, J. D. Fellmann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 63, 247.
[7] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
[8] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson in *New Developments in Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 103.
[9] J. M. Bennett, W. J. Dytrych, J. J. Pluth, J. W. Richardson, Jr., J. W. Smith, *Zeolites* **1986**, 6, 349.
[10] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2335.
[11] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
[12] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 443.
[13] J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, 43, 4885.
[14] M. Sghyar, J. Durand, L. Cot, M. Rafiq, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 2515.
[15] R. E. Morris, M. P. Atfield, A. K. Cheetham, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 473.
[16] M. D. Marcos, P. Amoros, A. LeBail, *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 250.
[17] M. P. Atfield, R. E. Morris, A. K. Cheetham, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 981.
[18] C. Y. Ortiz-Avila, P. J. Squatrito, M. Shieh, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2608.
[19] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, London, **1992**.
[20] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**, S. 636.
[21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
[22] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.*, im Druck.
[23] G. B. Jameson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1982**, 38, 817.
[24] Y. L. Page, J. D. H. Donnay, G. Donnay, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, 40, 679.

Galloxan- und Alumoxanhdroxide: [Ga₁₂tBu₁₂(μ₃-O)₈(μ-O)₂(μ-OH)₄] und [Al₆tBu₆(μ₃-O)₄(μ-OH)₄]^{**}

Christopher C. Landry, C. Jeff Harlan, Simon G. Bott und Andrew R. Barron*

Während die Oxo- und die Hydroxo(oxo)-Chemie von Aluminium und Indium intensiv untersucht sind^[1], gibt es nur recht wenige Studien zur analogen Chemie von Gallium. Eine ⁷¹Ga-NMR-spektroskopische Untersuchung lieferte Hinweise auf einen instabilen kationischen Cluster der Form [Ga₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, dessen Struktur die gleiche sein sollte wie die des Aluminium-Analogs^[2]. Ebenso soll die erste bekannte Organo(oxo)gallium-Verbindung, [tBuGa(μ₃-O)]₉, nach massenspektrometrischer und NMR-spektroskopischer Analyse isostrukturell zu ihrem Aluminium-Analogon sein^[3]. Eine Abweichung der Eigenschaften der Oxo- und Hydroxo(oxo)gallium-Cluster von denen der Aluminium-Analoga wurde zum ersten Mal mit den Hexagalliumverbindungen [Ga₆Mes₆O₄X₄], Mes = Mesityl, X = F^[4], OH^[5], entdeckt, da deren Aluminium-Analoga gar nicht existieren. Wir berichten nun über die Isolierung des bisher größten Galloxanhdroxids und des Aluminium-Analogons zu [Ga₆R₆O₄(OH)₄] sowie deren strukturelle Charakterisierung.

[*] Prof. Dr. A. R. Barron, C. C. Landry, Dr. C. J. Harlan
Department of Chemistry, Harvard University
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)
Telefax: Int. + 617/496-7402

Prof. Dr. S. G. Bott
Department of Chemistry, University of North Texas
Denton (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research, von Akzo Nobel, von der Welch Foundation und vom University of North Texas Research Office gefördert.

Die Oxidation von [tBu₂Ga(Spy)] (H-Spy = 2-Mercaptopyridin)^[6] mit anschließender Hydrolyse an Luft liefert farblose Kristalle, deren Zusammensetzung der Formel [Ga₁₂tBu₁₂O₁₀(OH)₄] **1** entspricht. Einkristalle davon für die Röntgenstrukturanalyse^[7] erhielten wir aus Diethylether, von dem vier Moleküle pro Formeleinheit mitkristallisierten. Sie sind fehlgeordnet, kommen aber von den O-O-Abständen her für Wasserstoffbrückenbindungen in Frage. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **1**.

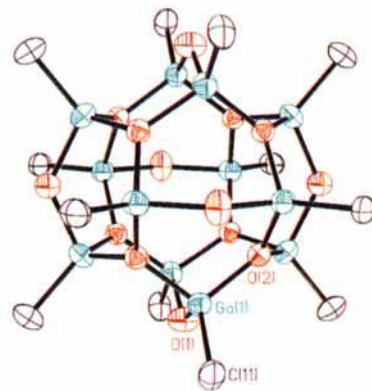


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die verbrückenden Sauerstoffatome O(1) setzen sich fehlgeordnet in Anteilen von 2:3 aus Oxo- und Hydroxoliganden zusammen. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Ga(I)-O(1) 1.911(5), Ga(I)-O(2) 1.878(1), Ga(I)-C(11) 1.98(1); O(1)-Ga(I)-O(2) 98.4(2), O(2)-Ga(I)-O(2a) 106.7(2), O(1)-Ga(I)-C(11) 114.6(5), O(2)-Ga(I)-C(11) 117.6(2), Ga(I)-O(1)-Ga(I) 129.1(1), Ga(I)-O(2)-Ga(I) 119.6(1).

Die Galliumatome, die α -C-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen sowie die O(1)-Atome liegen auf Spiegelebenen. Die Käfigstruktur ist aus zwölf anellierten Sechsringen aufgebaut. Jedes Galliumatom ist von einem Kohlenstoff- und drei Sauerstoffatomen koordiniert, wobei es von letzteren zwei Typen gibt: Sechs Sauerstoffatome, O(1), verbrücken jeweils zwei, acht, O(2), jeweils drei Galliumatome. Die Struktur lässt sich alternativ als Oxo-Würfel (aus O(2)) beschreiben, dessen sechs Flächen von [tBuGa(μ -X)Ga(tBu)]-Einheiten, X = O, OH, überkappt sind.

Aus dem Vergleich der kristallographisch ermittelten Struktur von **1** mit der oben angegebenen Formel folgt, daß **1** als [Ga₁₂tBu₁₂(μ₃-O)₈(μ-O)₂(μ-OH)₄] zu formulieren ist. Die μ₂-verbrückenden Sauerstoffatome müssen sich also fehlgeordnet aus zwei Oxo- und vier Hydroxoliganden zusammensetzen. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die Ga-O(1)-Bindungsänge mit 1.911(5) Å einem gewichteten Mittel zwischen den Werten in Gallumoxid (1.87–1.89 Å) und Galliumhydroxid (2.21–2.45 Å) entspricht. Die Ga-O(2)-Bindungsänge dagegen liegt mit 1.878(1) Å genau im Bereich der Abstände zwischen Gallium- und Oxidzentren. Auch die größeren Standardabweichungen der Ga-O(1)-Bindungsängen und die größeren Schwingungsellipsoide von O(1) deuten auf eine Fehlordnung hin, die jedoch wegen der hohen Symmetrie des Moleküls nicht verfeinert werden konnte.

Eine ähnliche Fehlordnung von Oxo- und Hydroxoliganden liegt auch in der Struktur von [Al₆tBu₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄] **2** vor (Abb. 2)^[7]. Diese Verbindung, die man durch Hydrolyse von [tBuAl(μ₃-O)]₆^[8] erhält, ist isostrukturell zu [Ga₆Mes₆O₄X₄] (X = F, OH). In Analogie zu den Galliumverbindungen kann man **2** als Oktaeder aus Al-Atomen beschreiben, dessen Flächen entweder von μ₃-O oder von μ₃-OH überkappt sind^[9]. Alternativ dazu kann man das Grundgerüst als Würfel aus O-Atomen ansehen, dessen Flächen alle von Al/tBu-Einheiten überkappt

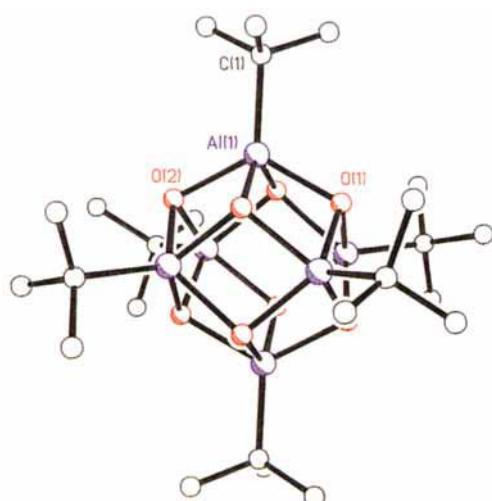
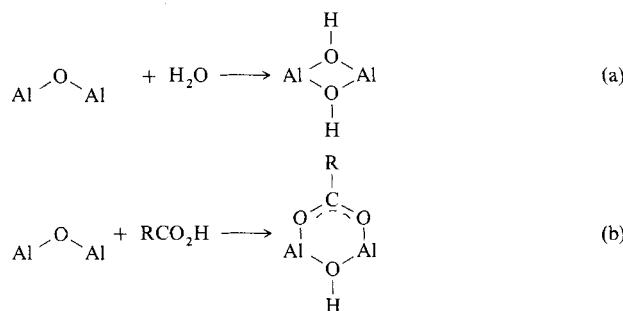


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Sowohl O(1) als auch O(2) setzen sich fehlgeordnet zu je 50% aus Oxo- und Hydroxoliganden zusammen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al(1)-O(1) 1.900(8), Al(1)-O(2) 1.95(1), Al(1)-O(2a) 1.88(1), Al(1)-O(2b) 1.87(1), Al(1)-C(1) 1.910(9); O(1)-Al(1)-O(2) 74.8(3), O(1)-Al(1)-O(2a) 76.4(3), O(1)-Al(1)-O(2b) 122.1(3), O(1)-Al(1)-C(1) 116.6(6), O(2)-Al(1)-O(2a) 125.3(3), O(2)-Al(1)-O(2b) 77.9(3), Al(1)-O(1)-Al(1a) 103.7(9), Al(1)-O(2)-Al(1a) 102.5(9).

sind. So offenbart sich der strukturelle Zusammenhang zwischen **1** und **2**. Wie in den Galliumverbindungen sind auch in **2** die Oxo- und Hydroxoliganden fehlgeordnet. Der Al(1)-O(1)-Abstand liegt mit 1.900(8) Å im selben Bereich wie schon vorher von uns bestimmte Al-OH-Abstände (1.84–1.90 Å), während die Al(1)-O(2)-Abstände mit 1.87(1)–1.95(1) Å den ganzen Bereich von Al-O²⁻ – (1.78–1.88 Å) und Al-OH-Abständen abdecken^[10]. Das Vorliegen zweier unterschiedlicher überkappender O-Atome ergibt sich aus der Symmetrie des [Al*t*Bu]₆-Kerns.

Zur Bildung von **2** aus [tBuAl(μ_3 -O)]₆ ist formal die Addition von Wasser an Al-O-Bindungen erforderlich [Gl. (a)]. Mit der Addition von RCOOH bei der Synthese von Alumoxancarboxylaten aus den Aluminiumoxiden haben wir schon eine ähnliche Reaktion beobachtet [Gl. (b)][¹¹].



Zwar haben schon mehrere Gruppen die Existenz von fünf-fach koordiniertem Aluminium in Alumoxanen postuliert^[12], uns gelang jedoch bei Verbindung **2** zum ersten Mal der Nachweis dieser Al-Koordination durch eine Röntgenstrukturanalyse.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß **1** im Vergleich zu anderen 13-16-Verbindungen ungewöhnliche Strukturmerkmale aufweist: Obwohl schon einige Chalkogenidkäfige bekannt sind, die ausschließlich aus Sechsringen aufgebaut sind, ist **1** das erste Beispiel für einen solchen aus Sauerstoffatomen^[11]. Dar-

über hinaus besteht **1** aus zwölf eckenverknüpften Tetraedern (Abb. 3), während in anderen Alumoxanen, Galloxanen und Indoxanen sowohl Ecken- als auch Kantenverknüpfung zwischen den Tetraedern vorliegt. Außerdem weist die Struktur von

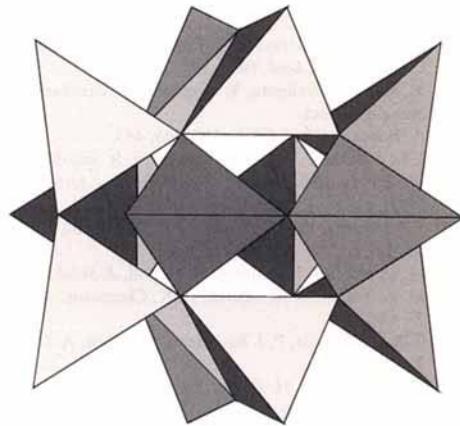


Abb. 3. Verknüpfung der GaO₄-Tetraeder in **1**. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

1 einen Hohlraum auf, der mit einem Durchmesser von ca. 2.4 Å (der Abstand vom Mittelpunkt zum nächstgelegenen Atom, O(2), beträgt 1.3 Å) groß genug ist für eine ganze Reihe von Kationen. Zum ersten Mal finden wir damit bei 13-16-Käfigstrukturen die Möglichkeit zur Einlagerung von Fremdkationen, wie sie zum Beispiel bei Vanadiumphosphaten bekannt ist^[13].

Experimentelles

- Die Behandlung einer gelben Lösung von [tBu₂Ga(Spy)] (0.501 g, 1.71 mmol) in 30 mL Toluol mit trockenem O₂ führte zur Bildung eines weißen Niederschlags. Nach dem Filtrieren und dem Umkristallisieren aus Et₂O an Luft wurde **1** isoliert. Ausbeute ca. 70%. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.10 (4H, br.s.; OH), 1.06 (36H, s; C(CH₃)₃), 1.02 (72H, s; C(CH₃)₃); IR (cm⁻¹): ν = 3600 (OH).
- Bei Zugabe von wasserhaltigem β-Lacton (0.056 g, 0.65 mmol) zu einer Lösung von 0.415 g (0.691 mmol) [tBuAl(μ_3 -O)]₆ in 20 mL Hexan und ca. 12 h Röhren bei Raumtemperatur bildete sich ein unlöslicher weißer Niederschlag. Nach dessen Abfiltrieren kristallisierte aus der überstehenden Lösung die Verbindung **2** in 9% Ausbeute. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.48 (4H, s; OH), 1.02 (54H, s; C(CH₃)₃); IR (cm⁻¹): ν = 3424 (OH).

Ein eingegangen am 27. Dezember 1994,
ergänzte Fassung am 20. Februar 1995 [Z 7582]

Stichworte: Aluminiumverbindungen · Galliumverbindungen · Käfigverbindungen · Koordination

- [1] Übersicht: A. R. Barron, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 123.
- [2] S. M. Bradley, R. A. Kydd, R. Yamagni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1911.
- [3] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 2783.
- [4] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1701.
- [5] J. Storre, T. Belgardt, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1244.
- [6] C. C. Landry, A. Hynes, I. Haiduc, A. R. Barron, *Polyhedron*, im Druck.
- [7] Röntgenstrukturanalysen: **1** · 4Et₂O: Raumgruppe *Pm*₃*n*, *a* = 15.972(1) Å, *V* = 4074.5(6) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.665 g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}_{\alpha})$ = 0.7107 Å, *T* = 25 °C, Meßbereich 2 < 2θ < 44°, 560 unabhängige Reflexe, davon 295 beobachtet (*I* > 6σ(*I*)), *R* = 0.0339, *R_w* = 0.0412, Reflex/Parameter-Verhältnis 8.2/1 · 2; Raumgruppe *R*₃, *a* = 10.611(1), *c* = 29.736(3) Å, *V* = 2899.6(5) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.094 g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}_{\alpha})$ = 0.7107 Å, *T* = 25 °C, Meßbereich 2 < 2θ < 44°, 1122 unabhängige Reflexe, davon 353 beobachtet (*I* > 6σ(*I*))), *R* = 0.0756, *R_w* = 0.0748, Reflex/Parameter-Verhältnis 6.4/1. Strukturlösung mit

SHELXT. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- [9] μ_3 -Hydroxoliganden sind zwar ungewöhnlich, wurden aber auch früher schon für Aluminiumverbindungen beschrieben: A. W. Applett, A. C. Warren, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 167.
- [10] C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957.
- [11] C. C. Landry, N. Pappé, M. R. Mason, A. W. Applett, A. N. Tyler, A. N. MacInnes, A. R. Barron, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 33.
- [12] Siehe beispielsweise S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429, zit. Lit.
- [13] J. Salta, Q. Chen, Y. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 757, zit. Lit.

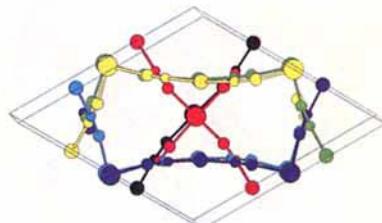
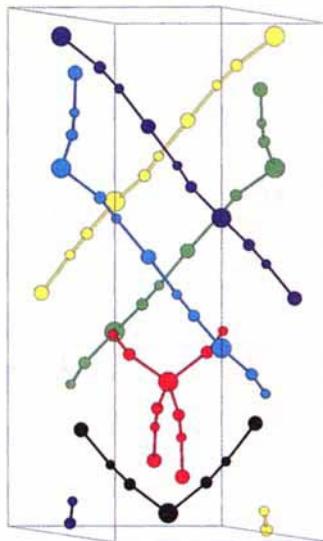


Abb. 1. Die hexagonale Elementarzelle der Struktur von $ZnAu_2(CN)_4$ im Kristall, betrachtet senkrecht zur c -Achse, die hier vertikal verläuft (linkes Bild) und aus einem Blickwinkel, der gegenüber der c -Achse leicht verkippt ist (rechtes Bild). Die Kreise repräsentieren mit abnehmender Größe Zn, Au, N und C. Die Fragmente von sechs unabhängigen, unendlichen Netzwerken werden durch unterschiedliche Farben angezeigt.

Sechs sich gegenseitig durchdringende Quarz-artige Netzwerke in der Struktur von $ZnAu_2(CN)_4$ **

Bernard F. Hoskins, Richard Robson* und Nicola V. Y. Scarlett

Aus tetraedrischen Zentren aufgebaute, unendlich ausgedehnte Netzwerke, die durch zweifach verbrückende Einheiten verknüpft sind, weisen häufig eine der Diamantstruktur verwandte Topologie auf. Im Falle von SiO_2 , wo Silicium tetraedrisch koordiniert ist und Sauerstoff zweifach verbrückt, ist die Modifikation mit der dem Diamant verwandten Topologie, der β -Cristobalit, thermodynamisch weniger stabil als die Modifikation mit Quarztopologie. Von daher ist es vielleicht etwas überraschend, daß es nur wenige Substanzklassen gibt, in der die Quarztopologie vorkommt. Die entsprechenden Verbindungen haben im allgemeinen eine einatomige Brücke zwischen zwei Tetraederzentren, beispielsweise in $GaPO_4$ ^[1], BeF_2 ^[2] und in „stuffed derivatives“ wie dem Eukryptit, $LiAlSiO_4$ ^[3]. Wir stellen hier eine Verbindung vor, bei der durch mehratomige Verbindungsstücke verknüpfte Tetraederzentren in einer Quarz-artigen Topologie kristallisieren^[4]. Cyano-verbrückte unendliche Netzwerke, insbesondere jene von Cadmium(II), haben eine bemerkenswerte und stetig sich erweiternde Vielfalt von Strukturtypen^[5]. Wir^[6] und andere^[7] versuchen, diese strukturelle Vielfalt durch den Einsatz von $[M(CN)_2]^-$ ($M = Au, Ag$ und möglicherweise Cu) als „verlängerte“, nahezu lineare, zweibindige Verbindungsstücke anstelle von CN^- weiter auszubauen.

Aus wässrigen Lösungen, die Zinknitrat und Kaliumdicyanoaurat enthalten, scheiden sich Kristalle der Zusammensetzung $ZnAu_2(CN)_4$ ab, deren Struktur wir mit Einkristallröntgenbeugung bestimmt haben. Die hexagonale Elementarzelle ist in Abbildung 1 gezeigt. Alle Zink-Atome sind ebenso wie alle Gold-Atome äquivalent. Es gibt zwei Arten von Cyano-Gruppen, die in etwas verschiedenen Umgebungen auftreten. Die Zink-Atome befinden sich in einer angenehrt tetraedrischen Umgebung von vier Stickstoff-Atomen ($\times N-Zn-N: 106.3^\circ$,

$107.3^\circ, 109.6^\circ$ und 112.1°) von $[Au(CN)_2]^-$ -Ionen, die als nahezu lineare Zn-Zn-Verbindungen agieren ($\times Zn-N-C: 166^\circ$ und 172° , $\times N-C-Au: 178^\circ$ und 173° , $\times C-Au-C: 174.6^\circ$). Das so erzeugte dreidimensionale Netz hat die Quarztopologie, wobei jedes tetraedrisch umgebene Si-Atom durch ein Zn-Atom und jede Si-O-Si-Verbindung durch Zn-NC-Au-CN-Zn ersetzt wird ($Zn \cdots Zn: 10.041 \text{ \AA}$). Als Folge dieser Verlängerung der Verbindungen besteht genügend Raum für sechs identische, aber unabhängige Netze, die einander gegenseitig durchdringen. Fragmente dieser sechs unabhängigen Netzwerke sind in der Elementarzelle in Abbildung 1 zu sehen.

Ein einzelnes ausgedehntes Netz ist in Abbildung 2 dargestellt, in der das Quarz-artige Verknüpfungsmuster deutlich

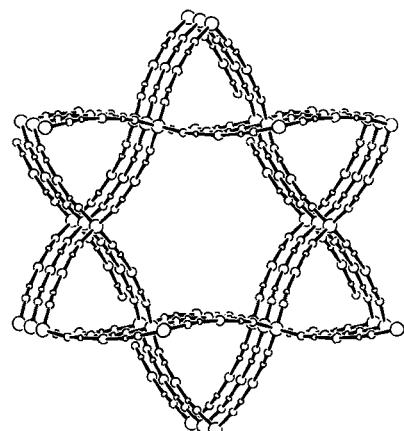


Abb. 2. Ansicht eines einzelnen Quarz-artigen Netzes in der Struktur von $ZnAu_2(CN)_4$ (die sechs unabhängigen solche Netze enthält) aus einem Blickwinkel, der gegenüber der c -Achse leicht verkippt ist.

wird. Die sechs unabhängigen Netze bestehen aus drei Paaren. Die zu einem bestimmten Paar gehörigen Netze stehen über eine Translation von ungefähr $c/4$ oder 5.20 \AA entlang der sechszähligen c -Achse miteinander in Beziehung. In Abbildung 1 lassen sich die Paare anhand der Farbkombinationen gelb/grün, rot/schwarz und dunkelblau/hellblau leicht erkennen. Abbildung 3 zeigt, wie sich die drei Paare gegenseitig durchdringen (Farbkombinationen wie in Abbildung 1).

[*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Hoskins, N. V. Y. Scarlett
School of Chemistry, University of Melbourne
Parkville, 3052 Victoria (Australien)
Telefax: Int. + 3/347-5180

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.