

- 4725.5(6) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ , 17 026 gemessene Reflexe, davon 9056 mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.084$ ; N. Kyritsakas, A. De Cian, J. Fischer, A. El-ghayoury, L. Douce, R. Ziessel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] K. Hanabusa, J.-I. Higashi, T. Koyama, H. Shirai, N. Hojo, A. Kurose, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 1; T. Kuboki, K. Araki, M. Yamada, S. Shiraishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 948; L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillos, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 157; L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillos, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 235; A. El-ghayoury, L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 143; K. E. Rowe, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 183; A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2648.
- [14] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3913; A. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, 37, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1255.

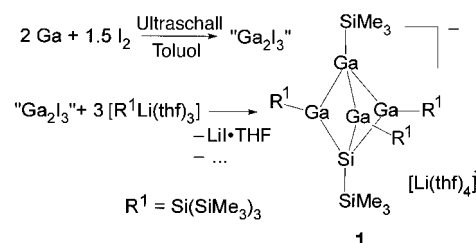
## Ein Silatetragallan – klassisches Heterobicyclopentan oder *closo*-Polyeder?\*

Gerald Linti,\* Wolfgang Köstler, Holger Piotrowski und Alexander Rodig

Die Clusterchemie des Galliums hat erst in den letzten Jahren einen bedeutenden Aufschwung genommen. Sperrige Silylreste erwiesen sich dabei als zur Clusterstabilisierung besonders geeignet. So gelang es zum einen, die elektronenpräzisen Oligogallane und Galliumcluster  $\text{R}_4\text{Ga}_2^{[1]}$  bzw.  $(\text{R}^1\text{GaCl})_4^{[2]}$  ( $\text{R}^1 = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) und  $[\text{R}^1\text{Ga}[\text{GaR}^1(\text{I})]_3]^-^{[3]}$  herzustellen, und zum anderen, die Elektronenmangelcluster  $(\text{R}\text{Ga})_4$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ,<sup>[4a]</sup>  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ,<sup>[4b]</sup> und  $\text{Si}t\text{Bu}_3$ ,<sup>[4c]</sup> und  $[\text{R}_6\text{Ga}_9]^-$  zu synthetisieren.<sup>[3]</sup> An Oligogallanen sind ferner  $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{GaGaSi}t\text{Bu}_3]^+$ ,<sup>[5]</sup>  $\text{M}_2\text{Ga}_3\text{Ar}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Ar} = 2,6$ -Dimesitylphenyl),<sup>[6]</sup>  $\text{Ga}_3\text{I}_5(\text{PET}_3)_3$ ,<sup>[7]</sup>  $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{OEt}_2)]_3[\text{ClGa}(\text{OEt}_2)_2]\text{Ga}^{[8a]}$  und  $\text{Ga}_8\text{I}_8(\text{PET}_3)_6$ <sup>[8b]</sup> zu nennen. Auch das in Lösung monomere  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  bildet im Kristall hexamere Einheiten.<sup>[9]</sup> Im Vergleich zur reichhaltigen Chemie der Borancluster nimmt sich dies bescheiden aus, zeigt aber auch deutliche Unterschiede auf. Trotz der Fülle an Heteroboranen gibt es Silaborane erst seit kurzem, und die wenigen bekannten liegen in Form ikosaedrischer Cluster vor.<sup>[10]</sup> Im folgenden beschreiben wir den ersten Silagallancluster mit einem III/IV-Gerüst.

Bei der Ultraschallbehandlung von Gallium und Iod (1.5 Äquiv.) in Toluol<sup>[3, 11]</sup> bilden sich neben in Toluol lösli-

chem  $\text{Ga}[\text{GaI}_4]$  auch unlösliche Galliumsubhalogenide. Dies kann auch mit einer Ga:I-Mischung im Verhältnis 1:1 erreicht werden, wenn die Beschallung vor der vollständigen Umsetzung abgebrochen wird. Die Zugabe von Tris(trimethylsilyl)sylolithium  $\cdot 3 \text{THF}$  zu diesem Galliumhalogenidgemisch führt in einer komplexen Reaktion zur Bildung des anionischen Galliumclusters **1** (Schema 1), der in schwarz-violetten Kristallen anfällt.



Schema 1.

Der Röntgenstrukturanalyse von Kristallen von **1**<sup>[12]</sup> zufolge liegen  $\text{C}_3$ -symmetrische Clusteranionen mit einem trigonal-bipyramidalen  $\text{Ga}_4\text{Si}$ -Gerüst vor (Abb. 1). Das Gegen-

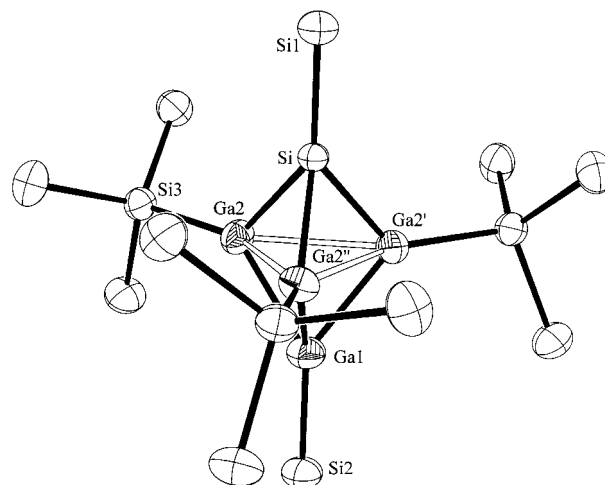


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Methylgruppen weggelassen. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Ga1–Ga2 244.0(1), Ga2–Ga2' 279.0(1), Ga2–Si 240.2(2), Si–Si1 227.1(4), Ga1–Si2 233.8(3), Ga2–Si3 237.6(2); Ga2–Ga1–Ga2' 69.74(4), Ga1–Ga2–Si 96.58(4), Ga2–Si–Ga2' 71.00(6), Si2–Ga1–Ga2 138.69(2), Si3–Ga2–Si 128.73(6), Si3–Ga2–Ga1 134.64(5), Si3–Ga2–Ga2' 151.58(6), Si3–Ga2–Ga2'' 148.08(6).

ion ist  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ . An die in der Äquatorebene befindlichen Galliumatome sind Hypersilylreste gebunden und an das Galliumatom und das Siliciumatom in den axialen Positionen Trimethylsilylgruppen. Die Ga–SiMe<sub>3</sub>-Bindung ( $d_{\text{GaSi}} = 233.8(3) \text{ pm}$ ) ist 4 pm kürzer als die Bindungen zwischen Galliumatomen und Hypersilylresten. Einen ähnlichen Unterschied gibt auch in der einzigen anderen strukturell untersuchten Verbindung mit einer Ga–SiMe<sub>3</sub>-Einheit, dem vierringheterocyclischen Anion  $[\text{Ga}_3\text{SiR}_3^1(\text{SiMe}_3)_3]^-$  ( $\text{R}^1 = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ).<sup>[13]</sup> Die Ga–Si-Abstände des Siliciumatoms des Clusters ähneln mit 240.2(2) pm denen der Ringsiliciumatome in  $[\text{R}_3^1\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ .<sup>[13]</sup> Die Ga–Ga-Abstände zum axialen Galliumatom betragen 244.0 pm und sind damit um

[\*] Dr. G. Linti, Dipl.-Chem. W. Köstler, Dipl.-Chem. H. Piotrowski, Dipl.-Chem. A. Rodig  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: linti@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Zur Chemie des Galliums, 15. Mitteilung: Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danken für Meßzeit am Diffraktometer. – 14. Mitteilung: Lit. [13].

14 pm kürzer als in  $R'_4Ga_4$  (258.2 pm)<sup>[4b]</sup> und ebenfalls deutlich kürzer als in  $R'_4Ga_4Cl_4$  (250.5 pm)<sup>[2]</sup> sowie in  $R'_1Ga[R'_1Ga(I)]_3^-$  (253.3 pm).<sup>[3]</sup> Mit 279.0 pm sind die Abstände der Galliumatome in der Äquatorebene zwar deutlich größer, sie liegen aber noch in einem Bereich, in dem von Ga-Ga-Wechselwirkungen ausgegangen werden kann. In  $[(CO)_3Fe(GaR^1)_3Fe(CO)_3]$ , das ebenfalls ein trigonal-bipyramidales – aber sicher ohne Ga-Ga-Wechselwirkungen zu beschreibendes – Gerüst aufweist, sind die Galliumatome 328.9 pm voneinander entfernt.<sup>[14]</sup> Eine Folge des geringeren äquatorialen Ga-Ga-Abstandes sind sehr spitze Bindungswinkel an den axialen, verzerrt tetraedrisch koordinierten Clusteratomen (Ga2-Si-Ga2' 71.00(6), Ga2-Ga1-Ga2a: 69.74(4)°). Der Si-Ga2-Ga1-Winkel (96.58(4)°) ist verglichen mit dem Fe-Ga-Fe-Winkel im oben genannten GaFe-Cluster um 22° aufgeweitet. Für das  $Ga_4Si$ -Gerüst von **1** stehen sechs Bindungselektronenpaare zur Verfügung, so daß dieser Cluster elektronenpräzise mit sechs 2e2c-Bindungen beschrieben werden kann (siehe **A** in Abb. 2). Doch weisen gerade die kurzen äquatorialen Ga-Ga-Abstände auf den *closo*-Cluster **B** mit jeweils drei 2e2c- und 2e3c-Bindungen hin (Abb. 2).

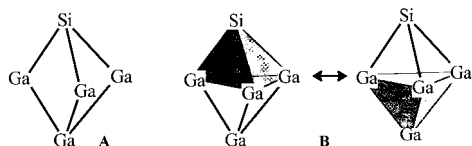


Abb. 2. Klassische (**A**) und *closo*-Cluster-Darstellung (**B**) für einen  $Ga_4Si$ -Käfig.

Dichtefunktionalrechnungen (DFT)<sup>[15]</sup> an  $R'_1Ga(R'_3Ga_3)SiR'$  sollen hier Aufschluß geben (Tabelle 1). Bei den in der Punktgruppe  $C_3$  optimierten Strukturen haben die Substituenten nur einen geringen Einfluß auf das  $Ga_4Si$ -Gerüst. Die aus Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalysen<sup>[16]</sup> erhaltene Zahl  $q$  gemeinsamer Elektronen (shared-electron number, SEN) weist zwar verglichen mit Ga-Ga-Einfachbindungen nur auf geringe Zweizentrenwechselwirkungen in der Äquatorebene hin, aber diese sowie die Dreizentrenwechselwirkungen für die  $Ga_2Si$ - und  $Ga_3$ -Flächen sind deutlich größer als man für elektronenpräzise Vergleichsverbindungen berechnet. Ähnliche große Dreizentren-SEN (0.36) berechnet man auch für Borancluster wie  $H_3B_3C_2$ . Jüngste theoreti-

sche<sup>[17]</sup> und experimentelle Studien<sup>[18]</sup> stützen bei solchen trigonal-bipyramidal gebauten Bor-, Aluminium- und Indiumverbindungen die Beschreibung als *closo*-Cluster, obwohl dies durchaus kontrovers diskutiert wird. Mit **1** haben diese Verbindungen große Abstände zwischen den äquatorialen Atomen und kleine zu den axialen gemeinsam. So sind zum in  $[(Me_3Si)_3CIn]_4S$  die axialen In-In-Abstände 55 pm kürzer als die äquatorialen.<sup>[18c]</sup>

Mit **1** konnten wir ein *closo*-Silagallan charakterisieren, das mit Sicherheit eine reichhaltige Folgechemie bietet. So ist das durch Spaltung der Ga-Ga-Bindungen mit Iod erhältliche  $(Me_3Si)Si(GaR^1I)_3$ , das isoelektronisch zu  $\{R'_1Ga[GaR^1(I)]_3\}^-$  ist, ein trifunktionaler Baustein für weitere neuartige Käfigmoleküle.

### Experimentelles

**1:** Gallium (0.38 g, 5.3 mmol) und Iod (1.01 g, 8.0 mmol) werden in 20 mL Toluol im Ultraschallbad behandelt bis das Gemisch eine hellgelbe bis gelbgrüne Farbe angenommen hat. Dazu wird bei  $-78^\circ C$  eine Lösung von  $LiSi(SiMe_3)_3 \cdot 3 THF$ <sup>[19]</sup> (3.78 g, 8.0 mmol) in 40 mL Toluol getropft und nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur weitere 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL Pentan extrahiert. Nach dem Abtrennen von farblos bis gelb kristallisierenden Nebenprodukten ( $LiI \cdot THF$ ,  $I_3GaSi(SiMe_3)_3 \cdot Li(THF)_{2.3}$  und weitere bisher unidentifizierte Nebenprodukte) fallen aus der violett-roten Lösung 0.36 g **1** (19% bezogen auf Ga) in schwarzen hexagonal-prismatischen Kristallen (bei sehr dünnen Kristallen tiefviolett) aus. Einmal kristallisiert, löst sich **1** nicht mehr in Pentan; mit THF erhält man haltbare, kräftig violette Lösungen von **1**.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $[D_8]THF$ , 300 K):  $\delta = 0.51, 0.39$  (je 9H,  $SiMe_3$ ), 0.17 (81H,  $Si(SiMe_3)_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $[D_8]THF$ , 300 K):  $\delta = 6.9, 6.2$  (je  $SiMe_3$ ), 3.8 ( $Si(SiMe_3)_3$ );  $^{29}Si$ -NMR ( $[D_8]THF$ , 300 K):  $\delta = -1.8$  ( $SiSiMe_3$ ),  $-5.5$  ( $GaSiMe_3$ ),  $-9.1$  ( $Si(SiMe_3)_3$ ),  $-60.2$  ( $SiSiMe_3$ ),  $-127.1$  ( $Si(SiMe_3)_3$ ); MS (70 eV, EI,  $^{69}Ga$ ):  $m/z$  (%): 1191 (15)  $[Ga_4Si[Si(SiMe_3)_3]_3(SiMe_3)_2]^+ = [A]^+$ , 1118 (77)  $[A - SiMe_3]^+$ , 1045 (35)  $[A - 2SiMe_3]^+$ , 944 (82)  $[A - Si(SiMe_3)_3]^+$ , 871 (81)  $[A - Si(SiMe_3)_2]^+$ , 729 (80)  $[Ga_3Si[Si(SiMe_3)_3]_2]^+$ , 389 (100)  $[Ga[Si(SiMe_3)_3](SiMe_3)]^+$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 2925, 2855, 1592, 1461, 1378, 1240, 1091, 1042, 833, 735, 682, 623$ ; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 2. März 1998 [Z11535]

**Stichwörter:** Cluster • Dichtefunktionalrechnungen • Gallium • Silicium • Strukturaufklärung

- [1] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449–1461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386–1397; b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, *108*, 141–161 bzw. **1996**, *35*, 129–149.  
[2] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 550–552.

Tabelle 1. Ergebnisse von RI-DFT-Berechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P)-Basis; Abstände in pm,  $q$  = shared-electron number).

		$Ga-Si_{ap}$	$Ga_{eq}-Ga_{ap}$	$Ga_{eq}-Ga_{eq}$	$q_{Ga-Si}$	$q_{GaGa_{eq}}$	$q_{Ga_{eq}Ga_{eq}}$	$q_{Ga-Ga-Ga}$	$q_{Ga-Ga-Si}$
$[R'_1Ga(RGa)_3SiR']^-$	in $C_3$								
R	R'								
H	H	236.1	241.0	286.7	1.52	1.65	0.70	0.35	0.29
$SiMe_3$	$SiMe_3$	236.9	242.1	280.3	1.46	1.63	0.76	0.35	0.30
$Si(SiMe_3)_3$	$SiMe_3$	238.7	244.0	284.2	–	–	–	–	–
$NH_2$	H	238.3	242.6	294.1	1.47	1.60	0.63	0.36	0.26
$HGa(H_2Ge)_3SiH$		235.7 <sup>GeSi</sup>	245.7 <sup>GeGa</sup>	325.8 <sup>GeGe</sup>	1.30 <sup>GeSi</sup>	1.28 <sup>GaGe</sup>	0.06 <sup>GeGe</sup>	0.01 <sup>GaGe2</sup>	0.05 <sup>GeSi</sup>
$[(CO)_3Fe]_2(GaH)_3$		236.2 <sup>GaFe</sup>	–	323.3	–	–	0.40	–	0.25 <sup>Ga2Fe</sup>
$tbp[H_3Ga_3]^{2-}$		–	243.8	281.5	–	1.67	0.84	0.37	–
$okt[H_6Ga_6]^{2-}$		–	250.4	250.4	–	1.45	1.45	0.45	–
$1,5-(HSi)_2(GaH)_3$		239.5	–	254.1	1.29	–	1.15	–	0.33
$T_d-Ga_4H_4$		–	249.0	–	–	1.40	–	0.36	–

- [3] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758–2760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644–2646.
- [4] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1367; b) G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107–113; c) N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217–252.
- [5] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1258–1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1213–1215.
- [6] a) X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578–7580; b) X.-W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittendon, C. F. Campana, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798–3803.
- [7] A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111–2112.
- [8] a) D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124–1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059–1060; b) C. U. Doriat, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *ibid.* **1997**, *109*, 2057–2059 bzw. **1997**, *36*, 1969–1971.
- [9] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 860–862.
- [10] z. B. a) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; b) L. Wesemann, U. Englert, *ibid.* **1996**, *108*, 586–587 bzw. **1996**, *35*, 527.
- [11] Analog zur Herstellung von GaI: M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763–2765.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **1**: STOEP-IPDS, Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ , Wasserstoffatome als riding model mit Siemens SHELXTL 5.0 (PC) und SHELXL97. Kristallgröße:  $0.15 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$ , hexagonal, Raumgruppe  $P31c$ ,  $a$ ,  $b = 1568.0(2)$ ,  $c = 1956.0(2) \text{ pm}$ ,  $V = 4.1650(8) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.189 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.528 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1588$ , 19740 gemessene Reflexe in  $2\theta = 5–52^\circ$ , 5381 (mit  $F > 4\sigma(F)$ : 3915) unabhängige Reflexe, numerische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.546/0.664), 256 Parameter.  $R_1 = 0.042$ ,  $wR_2 = 0.122$  (alle Daten), max. Restelektronendichte  $0.64 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Bei der Verfeinerung wurde eine meroedrische Verzwillingung von  $6/m$  nach  $6/mmm$  mit Volumenanteilen von 91:9 berücksichtigt. Ein THF-Molekül des  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ -Ions ist über eine  $C_3$ -Achse fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101051“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 745–749.
- [14] G. Linti, W. Köstler, *Chem. Eur. J.* **1998**, *3*, 942–949.
- [15] RI-DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt. Alle Abstände wurden zur Angleichung mit den experimentellen Daten mit 0.97 multipliziert; R. Ahlrichs, Universität Karlsruhe; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [16] a) E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3320; b) K. R. Roby, *Molec. Phys.* **1974**, *27*, 81; c) R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33.
- [17] P. von R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9988–9989.
- [18] a)  $[\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3]$ : C. K. F. von Hänisch, C. Üffing, M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3003–3005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2875–2877; b)  $\text{Et}_3\text{B}_3\text{C}_2$ : M. Antipin, R. Boese, D. Bläser, A. Maulitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 326–333; c)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CIn}]_4\text{S}$ : W. Uhl, R. Graupner, W. Hiller, M. Neumayer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 62–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 62–64.
- [19] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *ibid.* **1982**, *225*, 1; c) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694–2698.

## Olefinepoxidierung mit Methyltrioxorhenium: eine Dichtefunktionalstudie zu Energetik und Mechanismen\*\*

Philip Gisdakis, Serge Antonczak, Sibylle Köstlmeier, Wolfgang A. Herrmann und Notker Rösch\*

Derzeit sind Reaktionen, bei denen Übergangsmetallvermittelte Sauerstoffübertragungen stattfinden, etwa die Epoxidierung<sup>[1]</sup> sowie die Dihydroxylierung<sup>[2]</sup> von Olefinen, sowohl für experimentell als auch für theoretisch arbeitende Chemiker von großem Interesse. Viele Untersuchungen, darunter auch einige theoretische Studien, haben Details der Dihydroxylierung von Olefinen zutage gefördert, die von Oxokomplexen des Typs  $\text{MO}_4$  ( $\text{M} = \text{Os}, \text{Ru}$ ) katalysiert werden.<sup>[3]</sup> Experimentell wurde die strukturell ähnliche Verbindung Methyltrioxorhenium (MTO) intensiv untersucht, die sich als hocheffizienter Katalysator für die Epoxidierung von Olefinen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid erwiesen hat.<sup>[4]</sup> MTO reagiert mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Bildung von Mono- und Bisperoxoverbindungen; es wurde festgestellt, daß ein zusätzlich vorhandener Wasserligand die Bisperoxoverbindungen stabilisiert.<sup>[5]</sup> Neuere experimentelle Untersuchungen haben ergeben, daß Olefine auch von anorganischen Verbindungen wie  $\text{ReO}_4^-$  epoxidiert werden können, und zwar auch ohne daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  verwendet werden muß.<sup>[6]</sup> Herrmann et al.<sup>[5]</sup> sowie Espenson et al.<sup>[7]</sup> haben Reaktionsmechanismen für Epoxidierungen mit von MTO abgeleiteten Komplexen postuliert, denen zufolge unterschiedliche oxygenierte und hydratisierte Spezies dieser Katalysatoren an der Reaktion beteiligt sind. Ebenfalls möglich sind Reaktionen unter Mitwirkung von Hydroperoxospezies.<sup>[8]</sup> Im Unterschied zu Dihydroxylierungen durch Oxokomplexe<sup>[3]</sup> sind hinsichtlich des Mechanismus von Reaktionen mit Peroxokomplexen noch einige Fragen offen. Bisherige theoretische Untersuchungen konzentrierten sich auf Strukturaspekte von MTO-analogen Oxokomplexen.<sup>[9]</sup> Wir verwenden hier Dichtefunktional (DF)-Rechnungen<sup>[10, 11]</sup> zur Analyse von Struktur- und energetischen Eigenschaften unterschiedlicher Mono-, Bis- und Hydroperoxoderivate von MTO und zur Abschätzung der Aktivierungsenergien der jeweiligen Sauerstoffübertragungen.

Ausgangspunkt ist die Betrachtung unterschiedlicher Rheniumoxo- und -peroxokomplexe: MTO **1**, das Monoperoxoderivat **2** sowie das Bisperoxoderivat **3** in freier Form (**A**) und als Monohydrate (**B**) (Abb. 1). Der Wasserligand der Kom-

[\*] Prof. Dr. N. Rösch, Dipl.-Chem. P. Gisdakis, Dr. S. Antonczak, Dr. S. Köstlmeier  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie  
der Technischen Universität München  
D-85747 Garching  
Fax: (+49) 89-289-13622  
E-mail: roesch@theochem.tu-muenchen.de

Prof. Dr. W. A. Herrmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT), vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (Nr. 03D0050B) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.