



Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetragallan (tBu_3Si) $_4\text{Ga}_4^1$ —ein Tetrahedran mit besonders kompaktem Ga_4 -Tetraedergerüst 2

N. Wiberg*, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth³, W. Ponikwar³, H. Schwenk³

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-80333 München, Germany

Eingegangen am 2 Juni 1998; eingegangen in revidierter Form am 24 Juni 1998

Abstract

Reaction of R_2^*GaX ($\text{R}^* = \text{Supersilyl Si}^t\text{Bu}_3$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$) with R^*Na leads in heptane at room temperature to the dark blue radical R_2^*GaR^* which transforms at 100°C in heptane into tBu_3Si^* and dark violet R_4^*Ga_4 (**1**). According to X-ray structure analysis, **1** contains a very compact Ga_4 tetrahedron (average Ga–Ga bond length 2.572 Å). With oxygen, the thermo- and water-stable compound **1** reacts under formation of colorless $\text{R}_4^*\text{Ga}_4\text{O}_4 = [\text{R}^*\text{GaO}]_4$, which after X-ray structure analysis contains a Ga_4O_4 heterocubane. By hydrolysis, tetrameric oxogallane R^*GaO transforms into a tetrameric dihydroxogallane $\text{R}^*\text{Ga}(\text{OH})_2$ which, according to X-ray structure analysis, forms chains of molecules $[\text{R}^*\text{Ga}(\text{OH})_2]_4$, held together by water molecules. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Gallium; Silicon; *tetrahedro*-Tetragallan; Oxogallan; Dihydroxogallan; X-ray structure analyses

1. Einleitung

Kürzlich fanden wir mit dem in Schema 1 wiedergegebenen Trisupersilyldigallanyl $\text{R}_3^*\text{Ga}_2^*$ (**2**) (Supersilyl $\text{R}^* = \text{Tri-tert-butylsilyl Si}^t\text{Bu}_3$) einen neuen Verbindungstyp eines Borhomologen [2], der nach jüngsten Ergebnissen auch im Falle des Aluminiums in Form von $\text{R}_3^*\text{Al}_2^*$ zugänglich ist [3]. Das in schwarzblauen Rhomben isolierbare, bei Raumtemperatur metastabile Radikal **2** entsteht quantitativ gemäß Gleichung (1a) aus Disupersilylgalliumhalogeniden R_2^*GaX ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) und Supersilylnatrium R^*Na in Alkanen bei Raumtemperatur [2]. Es weist ein fast planares Si_2GaGaSi -Gerüst und eine vergleichsweise kurze GaGa-Bindung auf. Offensichtlich geht seine Stabilität auf die Möglichkeit des Radikalelektrons zurück, einen energiearmen π -Zustand einzunehmen [2].

Erwärmt man **2** in Alkanen auf 100°C , so macht man die überraschende Beobachtung, daß sich das Radikal unter gleichzeitiger Bildung von Supersilan R^*H in Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetragallan R_4^*Ga_4 (**1**; Schema 1) umwandelt [4], womit wir ein Gruppenhomologes des Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetraalans R_4^*Al_4 gewinnen konnten (R_4^*Al_4 wurde von uns als erste Verbindung mit Tetraedergerüst aus Elementen eines Borhomologen durch Reaktion von R^*Na mit AlX [5,6] oder AlX_3 [3] synthetisiert [7]). Allerdings ist der Mechanismus des Wegs der *Darstellung* von **1** aus **2** noch unklar. Möglicherweise entstehen im Sinne des Schemas 1 nach Gleichung (1b) unter Eliminierung von Supersilyl-Radikalen, die sich unter den Reaktionsbedingungen durch H-Abstraktion aus der chemischen Umgebung absättigen, zunächst Disupersilyldigallen-Diradikale **3**, welche dann gemäß Gleichung (1c) zum Tetrahedran dimerisieren könnten.

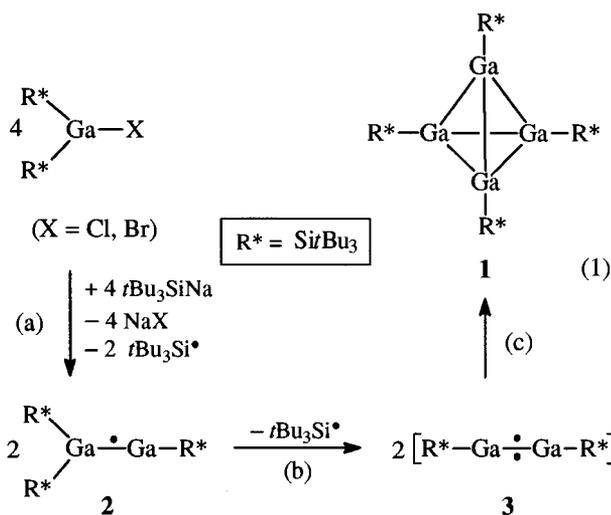
Innerhalb der *tetrahedro*-Tetragallane R_4Ga_4 stellt **1** ($\text{R} = \text{Supersilyl R}^*$) [4] nach $(\text{Trisyl})_4\text{Ga}_4$ ($\text{R} = \text{Trisyl} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) [8,9] sowie $(\text{Hypersilyl})_4\text{Ga}_4$ ($\text{R} = \text{Hypersilyl} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) [10] und vor $\text{R}'_4\text{Ga}_4$ ($\text{R}' = \text{SiMe}_2\text{Et}$)

* Corresponding author. Fax: +49 89 5902578.

¹ Dedicated to Professor Dr Dr.h.c.mult. Hans Bock on the occasion of his 70th birthday.

² See Ref. [1].

³ X-ray structure analyses.



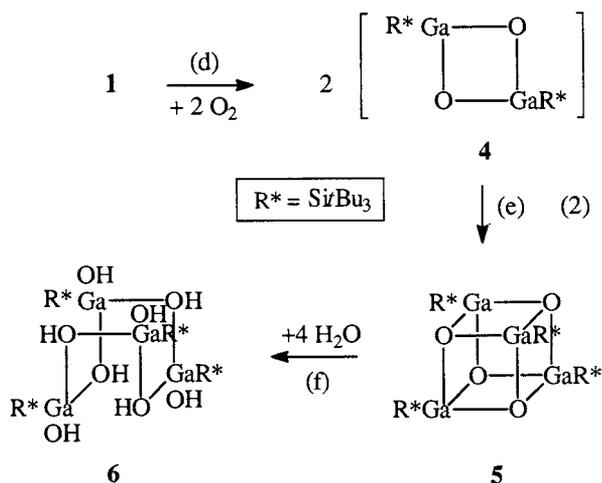
Schema 1. Darstellung von 1.

[11] das dritte bekannt gemachte Tetragallatetrahedran dar. Über seine Struktur und einige seiner Eigenschaften sei nachfolgend berichtet. Bezüglich der Darstellung von 1 s. oben und Abschnitt 3.

2. Ergebnisse und Diskussion

Das Tetrahedran 1 kristallisiert aus Heptan bei $-25^\circ C$ in tiefvioletten, bei $322^\circ C$ unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welches wie tiefviolettes (Hypersilyl) $_4Ga_4$ [10] hydrolysestabil, aber luftempfindlich ist (die dunkelroten alkylsubstituierten Tetragallatetrahedrane erweisen sich—anders als die silylsubstituierten Verbindungen—als luftunempfindlich [8]).

Eine sehr charakteristische Eigenschaft von 1 stellt dessen *Reaktion mit Sauerstoff* dar, die äußerst rasch



Schema 2. Reaktion von 1 zunächst mit Tripletsauerstoff, dann mit Wasser.

zur Heterocubanverbindung 5 führt (vgl. Schema 2). Bringt man hierbei Lösungen von 1 mit weniger als der für eine vollständige Umsetzung zu 5 benötigten Sauerstoffmenge zusammen, so enthalten die Lösungen ausschließlich 1 und 5, d.h. Moleküle $(^iBu_3Si)_4Ga_4O_n$ mit $n=0$ oder 4, aber keine teiloxydierten Moleküle mit $n=1, 2, 3$ (analog verhält sich $(^iBu_3Si)_4Al_4$ gegen Sauerstoff [4,6]). Dieser auffallende Befund ließe sich etwa damit erklären, daß 1 gemäß Gleichung (2d) von O_2 in das Dioxadigallatan 4 überführt würde, welches sich gemäß Gleichung (2e) dimerisierte. Es sind aber auch andere Oxidationswege denkbar.

Das Heterocuban 5 kristallisiert beim langsamen Abkühlen einer erwärmten Benzollösung in farblosen, hydrolyseempfindlichen Nadeln, die bei $367^\circ C$ unter Zersetzung schmelzen. Bei Einwirkung von wenig Wasser bildet sich aus 5 Supersilylgalliumdihydroxid $^iBu_3SiGa(OH)_2$, das aus Benzol in farblosen Nadeln auskristallisiert, welche das Hydroxid als Tetramer 6 enthalten (vgl. Gleichung (2f) und weiter unten).

Die Ergebnisse von *Röntgenstrukturanalysen* geeigneter Kristalle von 1, 5 und 6 sind — zusammen mit wichtigen Bindungslängen und -winkeln der Moleküle im Kristall — in den Abb. 1–3 wiedergegeben [12–15]. Die monoklinen Kristalle des Tetrahedrans 1 enthalten pro Molekül 1 zusätzlich ein Molekül

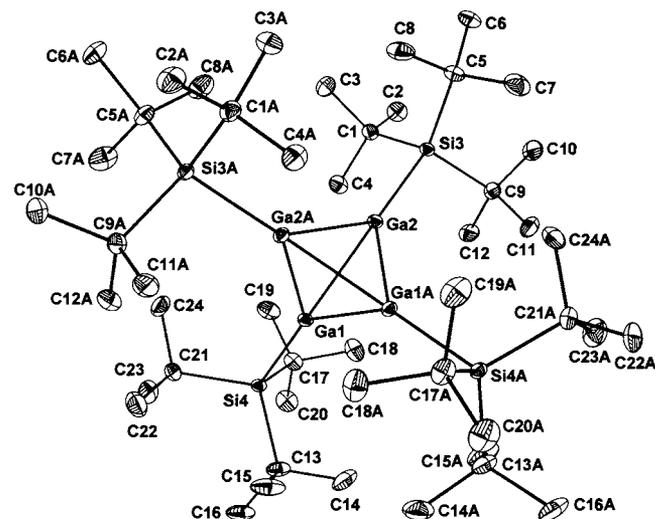


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall $[^iBu_3SiGa]_4 \times C_7H_{16}$ und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot, thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome übersichtlichkeitshalber unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Ga1–Ga2/Ga1A–Ga2A 2.5726(6), Ga1–Ga2A/Ga1A–Ga2 2.5678(6), Ga1–Ga1A 2.5755(8), Ga2–Ga2A 2.5734(9), Ga1–Si4 2.4567(8), Ga2–Si3 2.4532(9), Si3–C1 1.949(3), Si3–C5 1.947(3), Si3–C9 1.943(3), Si4–C13 1.937(3), Si4–C17 1.934, Si4–C21 1.942(3), (Si–C-Mittelwert 1.942); Ga2–Ga1–Ga1A 59.84(1), Ga2–Ga1–Ga2A 60.08(2), Ga2A–Ga1–Ga1A 60.02(2), Ga1–Ga2–Ga1A 60.14(2), Ga1–Ga2–Ga2A 59.87(2), Ga1A–Ga2–Ga2A 60.05(1), C1–Si3–C5 111.5(1), C1–Si3–C9 111.6(1), C5–Si3–C9 112.3(1), C13–Si4–C17 112.2(2), C13–Si4–C21 112.2(2), C17–Si4–C21 111.6(2) (C–Si–C-Mittelwert 111.9).

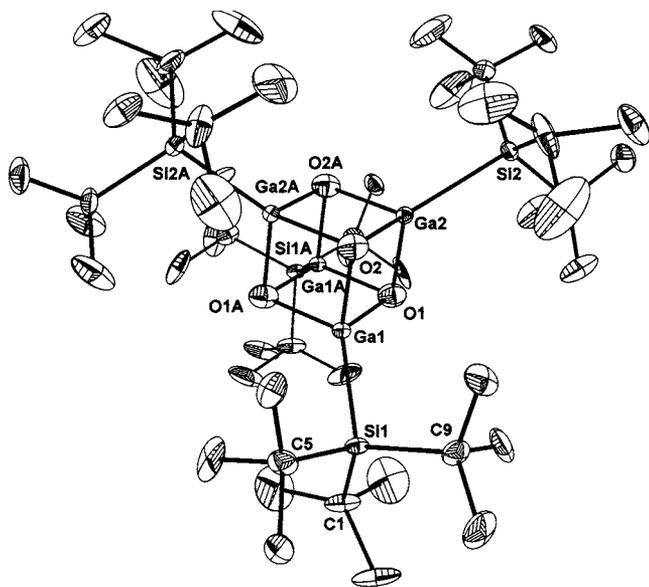


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot, thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome übersichtlichkeithalber unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ga1–Ga2 2.7061(5), Ga1–Ga2A 2.7124(5), Ga1–Ga1A 2.7188(7), Ga2–Ga2A 2.7052(9), Ga1–O1 1.923(4), Ga1–O1A 1.912(4), Ga1–O2 1.909(4), Ga2–O1 1.915(3), Ga2–O2 1.902(4), Ga2–O2A 1.928(4), Ga1A–O1 1.912(4), Ga2A–O2 1.928(4), Ga1–Si1 2.425(1), Ga2–Si2 2.423(1), Si1–C1 1.934(4), Si1–C5 1.932(5), Si1–C9 1.927(5), Si2–C13 1.925(5), Si2–C17 1.937(5), Si2–C21 1.931(6) (SiC-Mittelwert 1.931); O2–Ga1–O1A 90.2(2), O1A–Ga1–O1 89.7(2), O2–Ga1–O1 89.7(2), O2–Ga2–O2A 90.1(2), O2–Ga2–O1 90.2(2), O1–Ga2–O2A 89.5(1), Ga1A–O1–Ga2 90.3(2), Ga2–O1–Ga1 89.7(2), Ga1A–O1–Ga1 90.3(2), Ga2–O2–Ga1 90.5(2), Ga2–O2–Ga2A 89.9(2), Ga1–O2–Ga2A 90.0(2), C1–Si1–C5 112.5(2), C1–Si1–C9 112.5(2), C5–Si1–C9 111.7(2), C13–Si2–C17 112.4(3), C13–Si2–C21 112.3(3), C17–Si2–C21 112.0(3) (C–Si–C-Mittelwert 112.2). Zum Vergleich einige Strukturdaten eines Cokristallisats aus **5** und **1** im Molverhältnis eins zu zwei: Ga–Ga von 2.6124(5) bis 2.6365(5) (Mittelwert 2.621), Ga–O von 1.867 bis 1.899; O–Ga–O von 90.3 bis 92.3, Ga–O–Ga von 89.7 bis 87.9.

Heptan, das die Lücken zwischen den kugelförmigen Molekülen **1** füllt und hierdurch offensichtlich das Kristallgefüge stabilisiert. **1** enthält gemäß Abb. 1 ein fast unverzerrtes tetraedrisches Ga₄-Gerüst, wobei die Ga-Atome trigonal-pyramidal von jeweils drei Ga-Atomen und einem Si-Atom koordiniert sind. Der GaGa-Abstand in **1** ist mit 2.572 Å (Mittelwert) nur wenig größer als jener der GaGa-Einfachbindung im Digallan (Disyl)₂Ga–Ga(Disyl)₂ (2.541 Å; Disyl = (Me₃Si)₂CH) [9], in welchem die Ga-Atome — anders als in **1** — nicht durch Dreizentren-, sondern durch Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen verknüpft sind (vgl. hierzu Ref. [6,9,16]). Die GaGa-Bindung in **1** ist deutlich (um 0.116 Å) bzw. geringfügig (um 0.012 Å) kürzer als jene in (Trisyl)₄Ga₄ (Mittelwert 2.688 Å) [8,9] bzw. (Hypersilyl)₄Ga₄ (Mittelwert 2.584 Å) [10]; **1** weist das bisher kompakteste Ga₄-Tetraeder aller strukturell geklärten Tetragallatetrahedrane auf.

Man hat die Verkleinerung des GaGa-Abstands beim Übergang von (Trisyl)₄Ga₄ zu (Hypersilyl)₄Ga₄ mit sterischen und elektronischen Substituenteneffekten erklärt (Trisyl ist erheblich sperriger als Hypersilyl [9–11]). Das hier vorgestellte Ergebnis einer deutlichen bzw. signifikanten Verkleinerung des GaGa-Abstands beim Übergang von (Trisyl)₄Ga₄ bzw. (Hypersilyl)₄Ga₄ zu **1** deutet darauf, daß in den vorliegenden Fällen im wesentlichen nur elektronische Substituenteneffekte die Kompaktheit des Ga₄-Tetraeders bestimmen (Supersilyl ist vergleichbar sperrig wie Trisyl und deutlich sperriger als Hypersilyl [17]): wachsender Donorcharakter von R in R₄Ga₄ (Trisyl < Hypersilyl < Supersilyl [10]) verstärkt die GaGa-Bindungen im Ga₄-Tetraeder. Gegen stärkere räumliche Behinderungen der Supersilylgruppen in **1** sprechen auch die im normalen Bereich liegenden Abstände GaSi (im Mittel 2.455 Å) sowie SiC (im Mittel 1.942 Å) und der nicht auffallend kleine Winkel CSiC (im Mittel 111.9°) (zum Vergleich

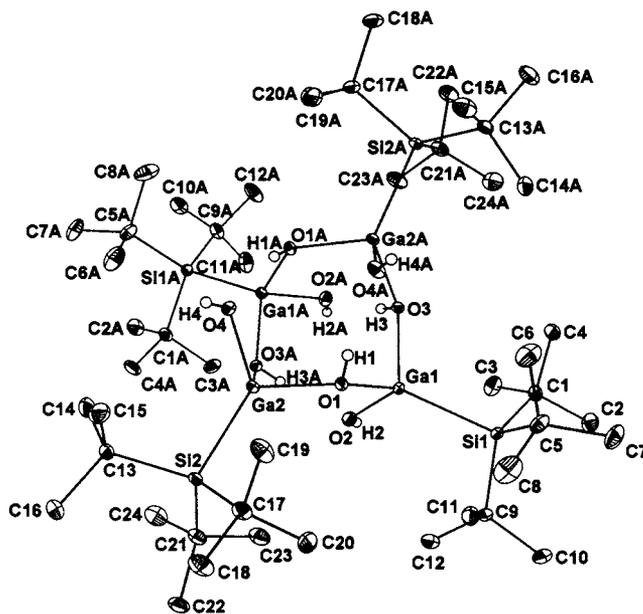


Abb. 3. Struktur von **6** im Kristall [(*t*-Bu₃SiGa(OH)₂)₄ × H₂O] und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot, thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome der CH₃-Gruppen übersichtlichkeithalber unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ga1–O1/Ga1A–O1A 1.928(3), Ga1–O3/Ga1A–O3A 1.946(3), Ga2–O1/Ga2A–O1A 1.951(3), Ga2–O3A/Ga2A–O3 1.930(3) (Mittelwert der Ga–O_{endo}-Abstände 1.939), Ga1–O2/Ga1A–O2A 1.871(3), Ga2–O1/Ga2A–O4A 1.951 (Mittelwert der Ga–O_{exo}-Abstände 1.911), Ga1–Si1 2.430(1), Ga2–Si2 2.445(1), Si1–C1 1.946(4), Si1–C5 1.946(5), Si1–C9 1.954(4), Si2–C13 1.954(4), Si2–C17 1.951(4), Si2–C21 1.952(4) (Si–C-Mittelwert 1.951); O1–Ga1–O3 98.2(1), O1–Ga2–O3A 97.0(1) (Mittelwert der O_{endo}-Ga–O_{endo}-Winkel 97.6), O1–Ga1–O2 96.5(1), O2–Ga1–O3 102.4(1), O1–Ga2–O3A 97.0(1), O1–Ga2–O4 100.9(1) (Mittelwert der O_{endo}-Ga–O_{exo}-Winkel 99.2), Ga1–O1–Ga2 127.5(1), Ga1–O3–Ga2A 127.6(1), C1–Si1–C5 113.0(2), C1–Si1–C9 111.3(2), C5–Si1–C9 112.1, C13–Si2–C17 111.5(2), C13–Si2–C21 111.4(2), C17–Si2–C21 112.5(2) (C–Si–C-Mittelwert 112.0).

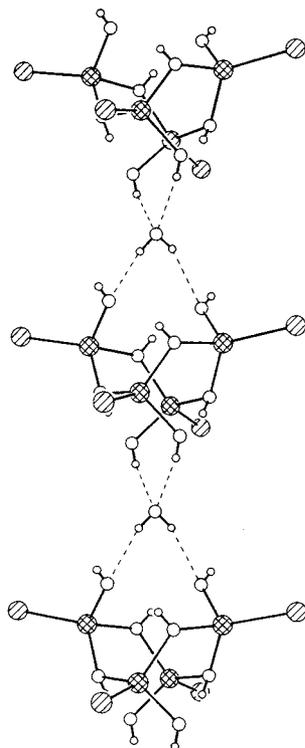


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Bu}_3\text{SiGa}(\text{OH})_2]_4 \times \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{GaCl}$ mit kleinem sterischen Substituenteneffekt [18]: GaSi 2.485 Å; SiC im Mittel 1.95 Å; CSiC im Mittel 111.8°; $(\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Al}-\text{Al}(\text{Si}'\text{Bu}_3)_2$ mit großem sterischen Substituenteneffekt [3]: AlSi: 2.717 Å; SiC im Mittel 1.97 Å; CSiC im Mittel 109.1°).

In den GaGa-Abständen spiegeln sich die GaGa-Bindungsenergien. Dementsprechend dissoziieren alkylsubstituierte Tetragallatetrahedane R_4Ga_4 mit vergleichsweise großen GaGa-Abständen beim Verdünnen einer Lösung des Tetrahedrans in RGa [8,11], wogegen im Falle von $(\text{Hypersilyl})_4\text{Ga}_4$ mit deutlich kleineren GaGa-Abständen unter gleichen Bedingungen keine Dissoziation beobachtet wird [10]. Da **1** etwas kürzere GaGa-Abstände aufweist als $(\text{Hypersilyl})_4\text{Ga}_4$, sollte ersteres Tetrahedran dissoziationsstabiler als letzteres sein.

Hingewiesen sei mit nachfolgender Zusammenstellung des weiteren auf den Befund, daß der Element-Element-Atomabstand der Tetraedergerüste in $(\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{E}_4$ nach Substitution von $\text{E} = \text{Al}$ [6] gegen $\text{E} = \text{Ga}$ abnimmt, wogegen er nach Substitution von $\text{E} = \text{Si}$ [7] gegen $\text{E} = \text{Ge}$ [7] zunimmt (die Atomradien nehmen in Richtung Al (1.25 Å) \rightarrow Ga (1.26 Å) bzw. Si (1.17 Å) \rightarrow Ge (1.22 Å) zu [19]):

EE (Å) in	R_4^*Al_4	2.604	R_4^*Si_4	2.351
($\text{R}^* = \text{Si}'\text{Bu}_3$)	R_4^*Ga_4	2.572	R_4^*Ge_4	2.442

Auffallenderweise verkürzt sich der Element-Element-Atomabstand in noch stärkerem Maße beim Übergang von $(\text{Disyl})_2\text{Al}-\text{Al}(\text{Disyl})_2$ (2.660 Å) zu $(\text{Disyl})_2\text{Ga}-\text{Ga}(\text{Disyl})_2$ (2.541 Å [9]: $\text{Disyl} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$).

Das zentrale Gerüst des Heterocubans **5** im Kristall (monoklin) bildet einen fast unverzerrten Würfel, in dessen Ecken abwechselnd Ga- und O-Atome lokalisiert sind (OGaO von 89.5 bis 90.2°; GaOGa von 90.5 bis 89.7°) und dessen GaO-Abstände (1.91 bis 1.93 Å) der Radiensumme $r_{\text{Ga}} + r_{\text{O}} = 1.26 + 0.66 = 1.92$ Å (ohne Elektronegativitätskorrektur) entsprechen [19]. Die GaGa-Abstände sind mit 2.710 Å (Mittelwert) deutlich größer als die in **1** (2.572 Å): der Einbau von vier O-Atomen in das Ga_4 -Gerüst von **1** führt somit erwartungsgemäß zu einer Expansion des Ga_4 -Tetraeders. Als Folge hiervon nehmen die Mittelwerte der GaSi- und SiC-Bindungslängen etwas ab und betragen nunmehr 2.424 und 1.931 Å anstelle von 2.455 und 1.942 Å.

Die Röntgenstrukturanalyse von Mischkristallen aus **1** und **5**, die sich aus Heptan bei -25°C leicht bilden, liefert Abstände und Winkel, die zwischen jenen der reinen Verbindungen **1** und **5** liegen. Als Beispiel sind in der Legende von Abb. 2 die Verhältnisse für ein Cokristallat der Summenformel $(\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ga}_4\text{O}_{1.33} = (\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ga}_4\text{O}_4 \times 2 (\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ga}_4$ wiedergegeben. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß die hohe Oxidationsempfindlichkeit von **1** die Züchtung sauerstofffreier Kristalle von **1** sehr erschwerte.

Die monoklinen Kristalle des Hydroxids **6** enthalten pro Molekül **6** zusätzlich ein Molekül Wasser, das die $[\text{Bu}_3\text{SiGa}(\text{OH})_2]_4$ -Moleküle über H-Brücken zu Ketten verknüpft (vgl. Abb. 4). Das zentrale achtgliedrige Gerüst der Cyclen **6** mit abwechselnd Ga- und O-Atomen an den Ringecken liegt—laut Röntgenstrukturanalyse—in der Wannenform vor. Der Übergang von **5** in **6** ist hierbei mit einer geringfügigen Aufweitung des OGaO -Winkels auf durchschnittlich 97.6° und einer beachtlichen Aufweitung des GaOGa -Winkels auf durchschnittlich 127.5° verbunden. **5** und **6** weisen vergleichbare GaSi-Abstände sowie CSiC-Winkel auf, wogegen die SiC-Abstände in **6** (1.95 Å im Mittel) größer sind als die in **5** (1.93 Å im Mittel).

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellung von **1** aus **2**

Eine Lösung von 1.92 g (2.61 mmol) $(\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{Ga}_2$ [2] in 20 ml Heptan wird 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkondensieren aller bei 50°C im Ölpumpenvakuum flüchtigen Bestandteile (Heptan, Bu_3SiH) und Aufnahme des verbleibenden Rückstands in 10 ml Heptan bilden sich bei -25°C tiefviolette Kristalle von **1** (0.924 g; 0.859 mmol; 65.8%), die bei 322°C unter

Zersetzung schmelzen (bezüglich einer Synthese von **1** aus $R^*GaCl_2(THF)$ und Na bzw. K in Heptan vgl. Ref. [18]). 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.36$ (s; 12 tBu). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 26.7$ (12 CMe_3), 32.7 (12 CMe_3). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , INEPT, $eTMS$): $\delta = 30.4$. MS: m/z 1076 $[M]^+$, 1061 $[M-Me]^+$, 1029 $[M-^tBu]^+$ (jeweils korrektes Isotopenmuster). Raman (in Zusammenarbeit mit W. Preetz, Kiel): $\nu_s(Ga_4) = 620$ cm^{-1} . UV-VIS (Heptan): $\lambda_{max} = 558$ nm ($\epsilon = 786$). C,H-Analyse ($C_{48}H_{108}Ga_4Si_4$, 1076.7): Ber. C 53.55, H 10.11; gef. C 54.06, H 10.80. Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 1.

3.2. Darstellung von **5** aus **1** sowie **2**

Durch eine Lösung von 0.343 g (0.319 mmol) **1** in 5 ml Heptan wird so lange von H_2O und CO_2 vollständig befreite Luft geleitet, bis die Lösung nur noch schwach blau gefärbt ist. Laut NMR hat sich nach Lösen des Rückstands in 0.6 ml C_6D_6 ausschließlich das Heterocuban **5** gebildet, das zudem wie folgt gewonnen wurde: Man erhitzt 1 mmol $(^tBu_3Si)_3Ga_2$ in 20 ml Heptan 24 h auf $98^\circ C$ (Bildung von **1**). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum, Lösen des Rückstands in 10 ml Toluol (O_2 -haltig) und Abkondensieren des Toluols wird der Rückstand in 1.6 ml C_6D_6 gelöst und die Lösung auf $100^\circ C$ erwärmt. Beim langsamen Abkühlen bilden sich farblose, bei $367^\circ C$ unter Zersetzung schmelzende Kristalle von **5** (0.231 g; 0.377 mmol; 41%), deren Flächen teilweise mit Spuren von violetter Tetrahedran **1** belegt sind. 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.34$ (s; 12 tBu). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 24.8$ (12 CMe_3), 32.0 (12 CMe_3). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , INEPT, $eTMS$): $\delta = 26.5$. MS: m/z 1140 $[M]^+$, 1083 $[M-^tBu]^+$ (korrektes Isotopenmuster). C,H-Analyse ($C_{48}H_{108}Ga_4O_4Si_4$, 1140.7): Ber. C 50.54, H 9.54; gef. C 51.78, H 9.63. Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 2.

3.3. Darstellung von **6** aus **5**

Eine Lösung von 0.34 g $(^tBu_3SiGaO)_4$ in 0.6 ml C_6D_6 wird der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Im Laufe von 4 Wochen bilden sich bei Raumtemperatur in quantitativer Reaktion farblose, bei $192^\circ C$ unter Zersetzung schmelzende Kristalle von **6**. 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.21$ (s; 12 tBu). C,H-Analyse: ($C_{48}H_{116}Ga_4O_8Si_4$, 1212.7): Ber. C 47.54, H 9.64; gef. C 46.81, H 9.15. Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 3 und 4.

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Untersuchungen mit Sach- und Personalmitteln.

Bibliographie

- [1] 122. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums; 121. Mitteilung: N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, Z. Naturforsch. 53b (1998) im Druck. Zugleich 7. Mitteilung über Supersilylverbindungen der Borgruppen-elemente; 6. Mitteilung: Ref. [3].
- [2] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, Angew. Chem. 109 (1997) 1258; Angew. Chem, Int. Ed. Engl. 36 (1997) 1213.
- [3] N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H. Nöth, J. Knizek, Organometallics 17 (1998) im Druck.
- [4] Vorläufige Mitteilungen: Coord. Chem. Rev. 167 (1997) 252. Z. Naturforsch. 53b (1998) 347.
- [5] C. Dohmeier, T. Passler, H. Schnöckel, N. Wiberg; vgl. N. Wiberg, in: A.R. Bassindale, P.P. Gaspar (Eds), Frontiers of Organosilicon Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, S.263–270.
- [6] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, Organometallics 17 (1998) 1894.
- [7] Auch von den rechten Periodennachbarn der Elemente Al, Ga, nämlich Si, Ge, ließen sich Verbindungen $(^tBu_3Si)_4E_4$ mit Tetraedergerüsten aus Elementen der Kohlenstoffhomologen darstellen sowie eigenschaftsmäßig untersuchen. Die Existenz eines entsprechenden Tetrastannatetrahedrans ist noch unsicher Dagegen konnten wir kürzlich ein violettes Hexastannaprisma $(^tBu_3Si)_6Sn_6$ synthetisieren und röntgenstrukturanalytisch charakterisieren. $(^tBu_3Si)_4Si_4$: N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, K. Polborn, Angew. Chem. 105 (1993) 1140; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 923; N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, H. Auer, K. Polborn, J. Organomet. Chem. 521 (1996) 377. — $(^tBu_3Si)_4Ge_4$: N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, Angew. Chem. 108 (1996) 1437; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1333. — $(^tBu_3Si)_4Sn_4$: N. Wiberg, Coord. Chem. Rev. 163 (1997) 244; M. Weidenbruch, A. Stilter, H. Marsmann, K. Peters, H.G. v. Schnering, Eur. J. Inorg. Chem. 4 (1998) im Druck.
- [8] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, Angew. Chem. 104 (1992) 1378; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1992) 1386.
- [9] W. Uhl, Angew. Chem. 105 (1993) 1449; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 1386.
- [10] G. Linti, J. Organomet. Chem. 520 (1996) 107.
- [11] W. Uhl, A. Jantschak, J. Organomet. Chem. 555 (1998) 263.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **1** \times Heptan: Siemens P4-Diffraktometer, Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristall: $0.50 \times 0.45 \times 0.20$ mm fixiert mit Perfluorpolyether-Öl, Meßtemperatur: 163(3) K, $C_{55}H_{123}Ga_4Si_4$, $M_r = 1175.77$, dunkelvioletter Prisma, monoklin, $a = 23.562(5)$ Å, $b = 12.620(4)$ Å, $c = 24.938(6)$ Å, $V = 6674(3)$ Å 3 , $Z = 4$, Raumgruppe C2/c, $\rho_{ber.} = 1.170$ mg m $^{-3}$, $\mu = 1.699$ mm $^{-1}$, $F(000) = 2532$; Datensammlung: $2\theta = 13.66$ bis 49.42° , 2θ -Bereich: $-27 \leq h \leq 27$, $-14 \leq k \leq 14$, $-27 \leq l \leq 27$, 15879 gemessene Reflexe, davon 4818 unabhängige ($R_{int} = 0.0255$) und 4298 beobachtete ($F > 4\sigma(F)$); Absorptionskorrektur SADABS (max./min. Transmission: 0.802 und 0.658); $R_1 = 0.0313$, $wR_2 = 0.0769$, $GOF(F^2) = 1.091$; größte Restelektronendichte: 0.757 eÅ $^{-3}$. Der Wichtigkeitsfaktor ist $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ mit $(P = F_o^2 + 2F_c^2)/3$ [15].
- [13] Kristallstrukturanalyse von **5**: Siemens P4-Diffraktometer, Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristall: $0.35 \times 0.3 \times 0.15$ mm fixiert mit Perfluorpolyether-Öl, Meßtemperatur: 183(3) K, $C_{60}H_{120}Ga_4O_4Si_4$, $M_r = 1296.80$, hellblaue Nadeln, monoklin, $a = 12.9644(3)$ Å, $b = 12.6179(1)$ Å, $c = 21.5522(4)$ Å, $V = 3502.4(1)$ Å 3 , $Z = 2$, Raumgruppe $P2/n$, $\rho_{ber.} = 1.230$ mg m $^{-3}$, $\mu = 1.629$ mm $^{-1}$, $F(000) = 1384$; Daten-

- sammlung: $2\Theta = 3.22$ bis 58.68° , 2Θ -Bereich: $-13 \leq h \leq 16$, $-15 \leq k \leq 15$, $-28 \leq l \leq 28$, 20318 gemessene Reflexe, davon 6244 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0300$) und 5210 beobachtete ($F > 4\sigma(F)$); Absorptionskorrektur SADABS (max./min. Transmission 0.680 und 0.551); $R_1 = 0.0478$, $wR_2 = 0.1161$, $\text{GOF}(F^2) = 1.084$; größte Restelektronendichte: $0.519 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Der Wichtungsfaktor ist $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0589 P)^2 + 7.3325 P$ mit $(P = F_o^2 + 2F_c^2)/3$ [15].
- [14] Kristallstrukturanalyse von $6 \times \text{H}_2\text{O}$: Siemens P4-Diffraktometer, Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristall: $0.4 \times 0.15 \times 0.1$ mm fixiert mit Perfluorpolyether-Öl, Meßtemperatur: 183(4) K, $\text{C}_{48}\text{H}_{118}\text{Ga}_4\text{O}_9\text{Si}_4$, $M_r = 1230.66$, farblose Nadeln, monoklin, $a = 13.95(1) \text{ \AA}$, $b = 8.680(1) \text{ \AA}$, $c = 27.3020(2) \text{ \AA}$, $V = 3245.55(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, Raumgruppe $P2/n$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.259 \text{ mg m}^{-3}$, $\mu = 1.760 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1316$; Datensammlung: $2\Theta = 3.04$ bis 57.36° , 2Θ -Bereich: $-12 \leq h \leq 18$, $-11 \leq k \leq 11$, $-35 \leq l \leq 35$, 17703 gemessene Reflexe, davon 5982 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0462$) und 5304 beobachtete ($F > 4\sigma(F)$); Absorptionskorrektur SADABS (max./min. Transmission 0.723 und 0.552); $R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.0987$, $\text{GOF}(F^2) = 1.295$; größte Restelektronendichte: $0.499 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Der Wichtungsfaktor ist $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0167 P)^2 + 8.4376 P$ mit $(P = F_o^2 + 2F_c^2)/3$ [15].
- [15] Die Strukturösungen (SHELX-97, Sheldrick, 1997) erfolgten mit direkten Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome unter Einschluß berechneter Atomlagen, die mit einem Reitermodell und fixierten isotropen U_i -Werten in die Verfeinerung einbezogen wurden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen sind als „supplementary publication no. CCDC-101641 (5), 101642 (1×0.5 5), 101643 ($1 \times \text{C}_7\text{H}_{14}$), 101644 ($6 \times \text{H}_2\text{O}$) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: +1223/336 033; e-mail: deposit@chem.crys.cam.ac.uk).
- [16] U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* 104 (1992) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 353.
- [17] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* 167 (1997) 217.
- [18] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, J. Knizek, I. Krossing, *Z. Naturforsch.* 53b (1998) 333.
- [19] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter, Berlin 1995.