

Synthesen und Kristallstrukturen von Dialkylgalliumhydriden – dimere versus trimere Formeleinheiten

Werner Uhl*, Lars Cuypers, Gertraud Geiseler, Klaus Harms und Werner Massa

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 2001.

Professor Joachim Strähle zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die einfache Synthese von Dialkylgalliumhydriden ($R = \text{Me, Et, } i\text{Pr, } i\text{Bu, Neopentyl}$) gelingt nach zwei unterschiedlichen Methoden. Dimethyl- und Diethyl-derivate bilden sich bei der Umsetzung von LiH mit den entsprechenden Dialkylgalliumchloriden über bisher nicht in reiner Form isolierte Lithiumdialkylhydridogallat-Intermediate. Die übrigen Verbindungen wurden durch Substituentenaustausch bei der Umsetzung von

Trialkylgalliumverbindungen mit $[\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}]$ erhalten. Die Dimethyl-, Diethyl- und Diisopropyl-Verbindungen liegen in Lösung trimer vor. Diese trimere Formeleinheit mit innerem Ga_3H_3 -Heterocyclus wurde für das Diisopropyl-Derivat auch durch Kristallstrukturbestimmung verifiziert. Di(neopentyl)galliumhydrid hat dagegen in Lösung und im festen Zustand eine dimere Struktur.

Syntheses and Crystal Structures of Dialkylgallium Hydrides – Dimeric versus Trimeric Formula Units

Abstract. Dialkylgallium hydrides ($R = \text{Me, Et, } i\text{Pr, } i\text{Bu, neopentyl}$) were obtained on two different synthetic routes. The dimethyl and diethyl compounds were formed by the reaction of LiH with the corresponding dialkylgallium chlorides via lithium dialkylhydridogallate intermediates, which so far have not been isolated in a pure form. On the second route, trialkylgallium compounds were treated with $[\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}]$ to yield the dialkylgallium hydrides

by a substituent exchange reaction. The dimethyl, diethyl and diisopropyl compounds are trimeric in solution. That trimeric structure was verified for the diisopropyl derivative by a crystal structure determination. Di(neopentyl)gallium hydride has a dimeric structure in solution and in the solid state.

Keywords: Gallium; Hydrides

Einleitung

Dialkylelementhydride mit den Elementen der dritten Hauptgruppe sind außerordentlich wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthese elementorganischer Folgeprodukte. Dazu werden sie beispielsweise mit aciden Reagenzien unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff umgesetzt, oder die E-H-Bindungen addieren sich direkt an ungesättigte Gruppen wie $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen. Während Dialkylbor- [1] oder Dialkylaluminiumhydride [2] nach lange bekannten Vorschriften präparativ leicht zugänglich und auch kommerziell verfügbar sind, wurden Dialkylgalliumhydride weit weniger intensiv untersucht, was möglicherweise mit der erwarteten geringeren thermischen Stabilität dieser Verbindungen zusammenhängt. Erwähnenswerte Ergebnisse sind beispielsweise die Gasphasenstruktur von Dimethylgalliumhydrid [3] sowie einige durch voluminöse Arylgruppen stabilisierte Verbindungen

[4]. Weitere relevante Ergebnisse aus der Literatur werden ausführlich im Hauptteil dieser Arbeit zitiert.

In jüngster Zeit untersuchten wir eingehend Hydroaluminierungsreaktionen, um durch Addition von Al-H-Bindungen an ungesättigte organische Verbindungen neuartige, aluminiumreiche Produkte zu erhalten. So führten Umsetzungen mit 1,1,4,4-Tetramethyl-2,3-diazabutadien zu Hydrazoniden [5] bzw. polycyclischen Hydrazin-Derivaten [6]. Polyalkine ergaben elementorganische Verbindungen mit bis zu vier koordinativ ungesättigten Aluminiumatomen, die als chelatisierende Lewis-Säuren in Phasentransfer-Prozessen oder in der Anionenerkennung eine Rolle spielen werden [7]. Aluminiumalkinide reagierten schließlich bei der Behandlung mit Dialkylaluminiumhydriden unter Kondensation und Freisetzung der entsprechenden Trialkylalane zu der neuen Verbindungsklasse der Carbaalane [8], die Cluster aus Kohlenstoff- und Aluminiumatomen bilden und Ähnlichkeiten zu Carbaboranen aufweisen. Im Gegensatz zu diesen vielfältigen Untersuchungen mit Aluminiumverbindungen liegen nur wenige Informationen zur Addition von Ga-H-Bindungen an ungesättigte Moleküle (Hydrogallierung) vor. Drei Reaktionen wurden unseres Wissens bisher in der Literatur beschrieben, die von Gallan-Amin-Addukten $[\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{R}]$ ausgingen [9]. Zwei wei-

* Prof. Dr. Werner Uhl
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
E-Mail: uhl@chemie.uni-marburg.de

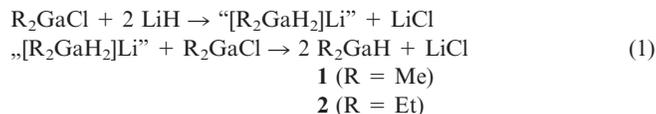
tere Publikationen berichteten über den Einsatz von Diethyl- bzw. Diisobutylgalliumhydrid [10, 11]. Für weitergehende Untersuchungen ist der einfache Zugang zu Dialkylgalliumhydriden notwendig, wie beispielsweise schon für Dimethylgalliumhydrid [3] oder Di(*tert*-butyl)galliumhydrid [12] beschrieben. Während die Dimethyl-Verbindung in der Gasphase dimer vorliegt, ist das Di(*tert*-butyl)-Derivat nach der Kristallstrukturbestimmung im festen Zustand trimer. Daraus ergibt sich neben der Entwicklung einfacher Synthesemethoden die interessante Fragestellung nach dem Aggregationsgrad solcher Verbindungen in Abhängigkeit vom Raumanpruch der Substituenten.

Synthese von Dialkylgalliumhydriden

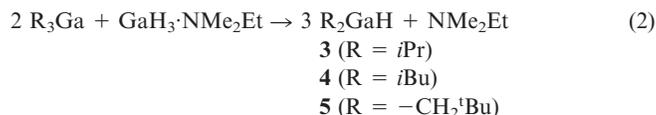
In der Literatur existieren bereits einige Berichte über die Synthese von donorfreien Dialkylgalliumhydriden, die kleine Alkylgruppen gebunden an Gallium enthalten. Bereits erwähntes Dimethylgalliumhydrid wurde durch Umsetzung von Trimethylgallan mit Na[GaH₄] bei Raumtemperatur in ungefähr 50 % Ausbeute erhalten und eingehend charakterisiert [3]. Diethylgalliumhydrid bildete sich bei der Reaktion von Diethylgalliumchlorid mit Diethylaluminiumhydrid [10]. Gleichzeitig entstehendes Dialkylaluminiumhalogenid wurde durch Komplexierung mit Kaliumchlorid abgefangen. Das Produkt ließ sich in einer Ausbeute von weniger als 25 % isolieren und wies offensichtlich noch Verunreinigungen durch Aluminiumverbindungen auf. Seine Charakterisierung erfolgte im wesentlichen anhand von Folgeprodukten. Diisobutylgalliumhydrid wurde aus dem entsprechenden Chlorid durch Umsetzung mit Lithiumhydrid erhalten und durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert [11]. Daneben wurde die Bildung von Alkylgalliumhydriden bei der Thermolyse von Trialkylgallanen beobachtet, diese Ergebnisse sollen aber hier wegen ihrer geringen präparativen Nutzbarkeit nicht eingehender diskutiert werden [13]. Mit Ausnahme von Dimethylgalliumhydrid liegen keine Informationen zum Aggregationsgrad der Verbindungen in Lösung, im Feststoff oder in der Gasphase vor. Kürzlich publizierten wir die Synthese von Di(*tert*-butyl)galliumhydrid [12], das nach der Kristallstrukturbestimmung im Festkörper trimer ist, in Lösung aber in einem temperaturabhängigen Dismutierungsgleichgewicht mit Tri(*tert*-butyl)gallan und dem Sesquihydrid [(Me₃C)₂GaH]₂[Me₃CGaH₂]₂ vorliegt.

Insgesamt fünf Dialkylgalliumhydride wurden hier erstmals oder auf neuem Weg synthetisiert, wobei zwei unterschiedliche, präparativ leicht nachzuvollziehende Methoden eingesetzt wurden. In Anlehnung an die Synthese von Dialkylaluminiumhydriden [2] wurde Dimethyl- bzw. Diethylgalliumchlorid mit überschüssigem Lithiumhydrid in Diethylether umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir farblose Feststoffe, die aufgrund der NMR-spektroskopischen Charakterisierung ein Etherat von Li[H₂GaR₂] enthielten; diese Intermediate ließen sich bisher nicht in reiner Form isolieren, sondern wurden direkt weiter umgesetzt. Durch sorgfältiges Evakuieren bei 45 °C wurde das Solvens

vollständig entfernt. Die weitere Umsetzung mit Dialkylgalliumchlorid ergab die Dialkylgalliumhydride (**1**: R = Me; **2**: R = Et) in 50 bis 70 % Ausbeute (Gl. (1)).



Die Synthese der Diisopropyl-, Dineopentyl- und Diisobutylverbindungen gelang über Substituentenaustauschreaktionen durch Umsetzung der entsprechenden Trialkylgalliumderivate mit dem Gallan-Amin-Addukt [GaH₃·NMe₂Et] (Gl. (2)). Für R = *i*Pr (**3**) und R = *i*Bu (**4**) bildeten sich die Produkte in kurzer Reaktionszeit von ungefähr 45 Minuten bereits bei Raumtemperatur, während für die Synthese des Neopentylderivates (**5**) für 20 Minuten auf 80 °C erhitzt werden mußte. **3** und **5** wurden als Feststoffe isoliert und durch Umkristallisieren gereinigt. Die Ausbeuten lagen bei 70 bis 80 %.



Zwei Verbindungen (**3** und **5**) wurden als Feststoffe isoliert, sie schmelzen ohne Zersetzung bei 46 bzw. 73 °C. Die Dimethylverbindung **1** ist bei Raumtemperatur flüchtig und läßt sich durch Destillation im Vakuum ohne Erwärmen reinigen [3]. Die übrigen Verbindungen (**2** und **4**) fallen als hochviskose Flüssigkeiten an, die sich zersetzen, bevor der Siedepunkt erreicht wird. Sie wurden ohne weitere Reinigung charakterisiert. Die Dimethyl- und Diethylverbindung zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur unter Galliumabscheidung, während sich die übrigen Hydride unter diesen Bedingungen über einen längeren Zeitraum ohne Veränderung aufbewahren lassen. Die chemischen Verschiebungen der an die Galliumatome gebundenen Wasserstoffatome liegen in den ¹H-NMR-Spektren zwischen δ = 2,93 (R = *i*Pr) und 3,62 (R = CH₂^tBu). Während hierfür kein systematischer Zusammenhang mit der Größe der Substituenten bzw. dem Aggregationsgrad (dimer oder trimer) zu erkennen ist, werden die ¹³C-NMR-Resonanzen der an die Galliumatome gebundenen α-Kohlenstoffatome kontinuierlich mit zunehmender Größe der organischen Gruppen nach tieferem Feld verschoben [δ = -5,1 (R = Me) bis 33,3 (R = CH₂^tBu)]. In den IR-Spektren werden sehr breite Absorptionen für die Valenzschwingungen der Ga-H-Ga-Gruppen mit Maxima in einem engen Bereich zwischen 1634 und 1652 cm⁻¹ beobachtet, die keine Abhängigkeit von der Molekülgröße erkennen lassen. Der Grad der Oligomerisierung hängt eindeutig vom Raumanpruch der Substituenten ab. Bei der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol wurde für die sterisch weniger abgeschirmten Verbindungen mit Methyl-, Ethyl- und

Tabelle 1 Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu den Kristallstrukturbestimmungen von **3**, **5** und **6**¹⁾

	3	5	6
Formel	C ₆ H ₁₅ Ga	C ₁₀ H ₂₃ Ga	C ₂₄ H ₅₄ Cl ₃ Ga ₃
Kristallsystem	monoklin	triklin	rhomboedrisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	R $\bar{3}c$
Z	12	2	6
T/K	193(2)	193(2)	193(2)
Dichte (ber.)/g·cm ⁻³	1,250	1,171	1,326
a/pm	1683,8(2)	622,41(4)	1066,79(7)
b/pm	932,26(5)	1006,3(1)	1066,79(7)
c/pm	1801,0(2)	1012,3(2)	5017,6(4)
α /°	90	106,209(8)	90
β /°	117,83(1)	90,60(1)	90
γ /°	90	96,733(9)	120
V (10 ⁻³⁰ m ³)	2500,2(4)	604,0(1)	4945,2(6)
μ /mm ⁻¹	3,205; numerische Absorptionskorrektur	2,228; numerische Absorptionskorrektur	2,687; empirische Absorptionskorrektur
Kristallabmessungen (mm)	0,1 × 0,15 × 0,2	0,3 × 0,35 × 0,4	0,2 × 0,2 × 0,04
Diffraktometer	STOE IPDS	CAD-4	STOE IPDS
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)		
Meßbereich	2,27 < θ < 24,99°	3,30 < θ < 25,01°	2,35 < θ < 24,91°
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-20 ≤ h ≤ 20 -10 ≤ k ≤ 10 -20 ≤ l ≤ 20	-7 ≤ h ≤ 0 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12 -6 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 59
symmetrieunabhängige Reflexe	4135 (Rint = 0,085)	2118 (Rint = 0,029)	1769
Reflexe mit F > 4 σ (F)	3004	1968	1253
Zahl der verfeinerten Parameter	213	110	51
Programm SHELXL-97 [23]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern			
R (F > 4 σ (F))	0,0384	0,0396	0,0360
wR ₂ (alle Daten)	0,0877	0,1376	0,0957
Max. Restelextronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	0,571	0,784	0,208
Min. Restelextronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	-0,432	-0,753	-0,282
R = $\Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $			
wR ₂ = $\{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$			

¹⁾ Die kristallographischen Daten der hier beschriebenen Verbindungen wurden als "supplementary publication no. CCDC-175848 (**3**), -175849 (**5**) und -175847 (**6**)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

Isopropylgruppen das Vorliegen trimerer Formeleinheiten mit Ga₃H₃-Sechsringen bestätigt, während für R = Neopentyl die dimere Formeleinheit mit Ga₂H₂-Heterozyklus beobachtet wurde. Die Molmasse der bereits früher publizierten Di(*tert*-butyl)-Verbindung in Lösung war nicht zu ermitteln, da sie, wie oben erwähnt, teilweise einer Dismutierungsreaktion unterliegt [12]. Aufgrund der IR-spektroskopischen Charakterisierung war für die Dimethylverbindung ein Gleichgewicht zwischen dimeren und trimeren Formeleinheiten postuliert worden [3].

Molekülstrukturen von Tris[diisopropylgalliumhydrid] (**3**), Bis[dineopentylgalliumhydrid] (**5**) und Tris[di(*tert*-butyl)galliumchlorid] (**6**)

Einkristalle der bereits bei niedriger Temperatur schmelzenden und sehr flüchtigen Verbindung **3** erhielten wir aus einer Schmelze, die in eine Kapillare abgefüllt und bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde. **3** kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit vier unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle (Tabelle 1). Die Kristalle sind pseudomeroedrisch verzwilligt, wodurch eine orthorhombische C-zentrierte Zelle vorgetäuscht wird. Die Molekülstruktur (Abb. 1) enthält trimere Formeleinheiten mit drei über Hydridbrücken miteinander verbundenen

Galliumatomen, so daß nahezu planare sechsgliedrige Ga₃H₃-Heterozyklen ähnlich wie im Di(*tert*-butyl)galliumhydrid [12] resultieren. Der maximale Abstand eines Atoms im Heterozyklus von der mittleren Ebene Ga₃H₃ beträgt 20 pm. Die Ga–Ga-Kontaktabstände im Ring liegen zwischen 303,0 und 320,3 pm; sie sind damit im Vergleich zu den in der *tert*-Butylverbindung beobachteten Werten (334 pm) signifikant verkürzt.

Einkristalle der Verbindung [(Me₃CCH₂)₂GaH]₂ (**5**) erhielten wir durch Umkristallisieren aus Cyclopentan bei -30 °C. Das Ergebnis der Kristallstrukturbestimmung ist Abbildung 2 zu entnehmen. **5** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit einer dimeren Formeleinheit in der Elementarzelle (Tab. 1). Es enthält einen viergliedrigen Ga₂H₂-Heterocyclus, dessen Mittelpunkt auf dem kristallographischen Inversionszentrum liegt. Die Molekülstruktur ähnelt somit derjenigen von Dimethylgalliumhydrid in der Gasphase [3]. Die Ga–H-Abstände sind allerdings in **5** nicht gleich lang, sie liegen mit 166(5) und 176(5) (Tab. 2) pm im erwarteten Bereich von verbrückenden Dreizentren-Ga–H–Ga-Bindungen [3,4]. Der Mittelwert entspricht der für die Methylverbindung durch Elektronenbeugung ermittelten Ga–H-Bindungslänge von 171 pm. Der transannulare Ga–Ga-Abstand beträgt in Übereinstimmung mit ähnlichen Verbindungen 263,0 pm und ist deut-

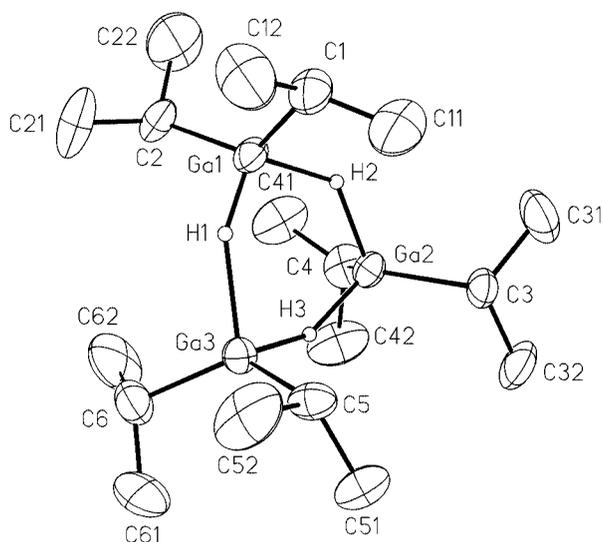


Abb. 1 Molekülstruktur von **3**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Die Wasserstoffatome der Methyl- und Methingruppen sind nicht eingezeichnet; hydridische Wasserstoffatome mit künstlichem Radius.

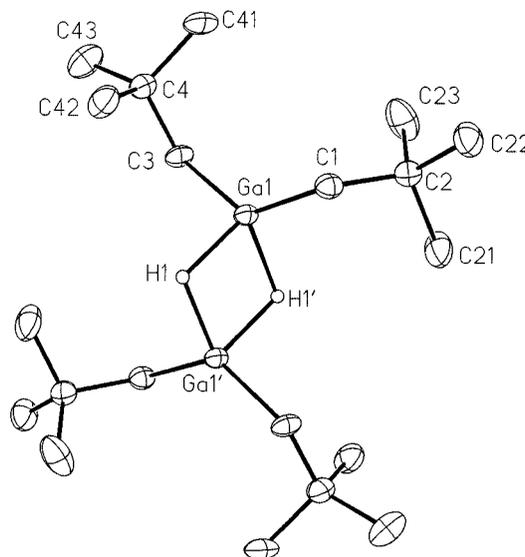


Abb. 2 Molekülstruktur von **5**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylenruppen sind nicht eingezeichnet; hydridische Wasserstoffatome mit künstlichem Radius.

lich kürzer als in den oben beschriebenen trimeren Derivaten (>303 pm) [12]. Diese Unterschiede in den Ga–Ga-Abständen lassen sich im Sinne von geschlossenen und offenen Ga–H–Ga-Dreizentrenbindungen interpretieren. Die Ga–C-Abstände von im Mittel 197,5 pm liegen im erwarteten Bereich. Die dimere Neopentylverbindung **4** hat somit eine andere Struktur als die trimere Isopropylverbindung. Dies läßt sich gut mit dem unterschiedlichen Raumanpruch der Substituenten korrelieren. Der Tolman'sche Kegelwinkel [14] der Isopropylgruppe ist mit 114° kleiner als derjenige der Neopentylgruppe (120°), so daß sich entsprechend der Erwartung mit der kleineren Isopropylgruppe der größere sechsgliedrige Heterozyklus bildet.

Die im Festkörper ebenfalls trimere Di(*tert*-butyl)-Verbindung [12] mit den deutlich sperrigeren *tert*-Butylgruppen (Kegelwinkel 126° [14]) fällt scheinbar aus der Reihe dieser Verbindungen heraus. Allerdings sollte gerade sie im Hinblick auf den Aggregationsgrad nicht zum Vergleich herangezogen werden. In der Literatur finden sich viele Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel [(Me₃C)₂E–X]₃ (E = Al, Ga, Si, Ge, Sn; X = H, Halogen, Chalkogen, NH₂ oder NH), die isotyp in der rhomboedrischen Raumgruppe R $\bar{3}$ c kristallisieren [15], obwohl dimere Formeleinheiten für diese Verbindungstypen in Lösung oder im Festkörper oftmals vorherrschen. Die Packung der voluminösen *tert*-Butylgruppen scheint die Bildung trimerer Moleküle mit einer Annäherung an die hexagonal dichteste Kugelpackung im Festkörper stark zu begünstigen. Dies zeigt sich auch in der Struktur von Di(*tert*-butyl)galliumchlorid (**6**), das seit langem bekannt ist [16], dessen Kristallstruktur wir aber erst jetzt im Zusammenhang mit der Diskussion um die besonderen Eigenschaften der Di(*tert*-butyl)element-Verbindungen bestimmten. **6** liegt in Benzol nach der Molmassenbe-

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° für die Verbindungen **3**, **5** und **6**

[HGa(CHMe ₂) ₂] ₃ ⁽³⁾			
Ga1–C1	201,2(8)	Ga2–C3	212,9(7)
Ga1–C2	212,2(9)	Ga2–C4	200,4(9)
Ga1–H1	138(5)	Ga2–H2	163(5)
Ga1–H2	171(5)	Ga2–H3	155(5)
Ga3–C5	211,9(6)	C1–Ga1–C2	132,6(3)
Ga3–C6	209,6(8)	C3–Ga2–C4	130,9(3)
Ga3–H1	193(5)	C5–Ga3–C6	131,6(3)
Ga3–H3	177(5)	Ga1–H2–Ga2	130(3)
		Ga1–H1–Ga3	151(3)
		Ga2–H3–Ga3	140(3)
[HGa(CH ₂ CMe ₃) ₂] ₂ ⁽⁵⁾			
Ga1–C1	197,0(4)	C1–Ga1–C3	132,8(2)
Ga1–C3	198,0(4)	Ga1–H1–Ga1'	101(2)
Ga1–H1	166(5)	H1–Ga1–H1'	79(2)
Ga1–H1'	176(5)		
H1' und Ga1' wurden erzeugt durch: $-x, -y + 1, -z + 1$			
[ClGa(CMe ₃) ₂] ₃ ⁽⁶⁾			
Ga1–C1	198,3(3)	C1–Ga1–C1'	131,6(2)
Ga1–Cl1	238,53(5)	Cl1–Ga1–Cl1''	102,45(5)
		Ga1–Cl1–Ga1'''	137,55(5)
Folgende Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome wurden eingesetzt:			
C1': $x-y+1/3, -y+2/3, -z+7/6$			
Cl1'': $-y+1, x-y, z$			
Ga1''': $-x+y+1, -x+1, z$			

stimmung dimer vor [16]. Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Bei der Vermessung auf einem Flächendetektorsystem (IPDS, Stoe) ergab sich anstelle der sonst für trimere Di(*tert*-butyl)element-Verbindungen beobachteten rhomboedrischen eine hexagonal primitive Elementarzelle mit allerdings ähnlichen

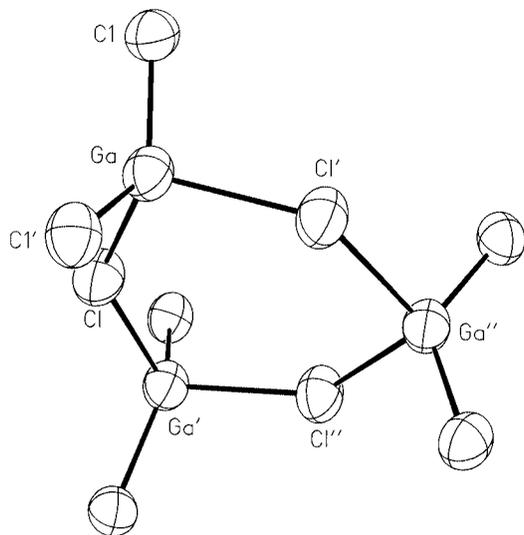


Abb. 3 Molekülstruktur von **6**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Die Methylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Gitterkonstanten. Im scheinbar trigonalen Beugungsbild von **6** zeigten die Schichten hkl mit $l = 3n$ das Fehlen von $2/3$ der Reflexe, die mit $l \neq 3n$ das Fehlen von $1/3$ der Reflexe. Dies entspricht dem typischen Erscheinungsbild eines rhomboedrischen obverse/reverse-Zwillings. Die Integration erfolgte deshalb mit der Orientierungsmatrix einer hexagonal/obverse aufgestellten rhomboedrischen Zelle. Ausgehend von dem Modell für $[t\text{Bu}_2\text{GaNH}_2]_3$ [15] wurde die Struktur dann nach Mittelung in der für den Zwillings geltenden Laue-Gruppe $\bar{3}$ in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ als Achsenzwilling nach $[001]$ verfeinert [SHELXL-97]. Der Zwillingsanteil ergab sich zu 45,4 %. Die Molekülstruktur von **6** (Abb. 3) enthält wiederum trimere Formeleinheiten mit sechsgliedrigen Ga_3Cl_3 -Heterocyclen. Die Bindungslängen der Galliumatome zu den terminalen Kohlenstoff- ($\text{Ga}-\text{C} = 198,3$ pm, Tabelle 2) bzw. den verbrückenden Chloratomen ($\text{Ga}-\text{Cl} = 238,53$ pm) entsprechen den erwarteten Werten. Aufgrund ihrer kristallographischen Lage sind die Ringe ideal planar. Interessanterweise ist die analoge Aluminiumverbindung auch im festen Zustand dimer [17].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in auf üblichem Weg getrockneten Lösungsmitteln (*n*-Pentan und Cyclopentan über $\text{Li}[\text{AlH}_4]$; Diethylether und Toluol über Na/Benzophenon; Pentafluorbenzol über Molekularsieb) durchgeführt. Dimethyl- und Diethylgalliumchlorid synthetisierten wir nach [18,10], die Trialkylgallane $\text{Ga}i\text{Pr}_3$ und $\text{Ga}i\text{Bu}_3$ nach [19,20]. Trineopentylgallan erhielten wir aus GaCl_3 und drei Äquivalenten Neopentyllithium in *n*-Hexan als Lösungsmittel nach 16 h Erhitzen unter Rückfluß als farblose, destillierbare (60°C , 10^{-3} Torr) Flüssigkeit; die Ausbeute

beträgt 73 % (siehe auch [21]). $[\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}]$ wurde uns von der Firma MOCHEM (Marburg) zur Verfügung gestellt.

Synthese von Dimethylgalliumhydrid (1): 2,14 g (15,8 mmol) Dimethylgalliumchlorid werden in 40 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 0,32 g (0,04 mol) Lithiumhydrid in 25 ml Diethylether getropft. Das Gemisch wird 20 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Der Rückstand wird sorgfältig im Vakuum ($<10^{-3}$ Torr) über drei Tage bei 45°C getrocknet, um den Ether vollständig zu entfernen. Der erhaltene Feststoff wird in 25 ml *n*-Pentan suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 2,14 g (15,8 mmol) Dimethylgalliumchlorid in 25 ml *n*-Pentan versetzt. Das Gemisch wird 16 h unter Rückfluß erhitzt und filtriert. Der Rückstand wird zweimal mit je 25 ml *n*-Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wird von den vereinigten Filtraten im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert. Den öligen Rückstand destilliert man bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr in eine auf -40°C gekühlte Falle. Trimethylgallium bleibt unter diesen Bedingungen nicht zurück und wird in einer nachgeschalteten Falle mit flüssigem Stickstoff abgefangen. Ausbeute an **1**: 1,56 g (49 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 3,37$ (1 H, breit, s, GaH); 0,03 (6 H, s, Me). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75,5 MHz, 298 K): $\delta = -5,1$. – IR (cm^{-1} ; Reinsubstanz; CsBr-Platten): 1651 vs, sehr breit νGaH ; 1204 s δCH_3 ; 1007 sh, 871 sh, 750 vs, breit δGaH ; 584 vs, 535 vs νGaC . – Molmasse (kryoskopisch in Benzol, 0,204 mol/l): gef. 270, ber. für das Trimer 302,4 g/mol.

Synthese von Diethylgalliumhydrid (2): 19,83 g (0,121 mol) Diethylgalliumchlorid werden in 50 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 5,7 g (0,72 mol) LiH in 50 ml Diethylether getropft. Das Gemisch wird 16,5 h zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Rückstand wird mit 20 ml Toluol gewaschen. Die Lösungsmittel des Filtrates werden bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird sechs Tage bei 45°C und einem Druck $<10^{-3}$ Torr getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird in 80 ml *n*-Pentan suspendiert und mit einer Lösung von 19,83 g (0,121 mol) Diethylgalliumchlorid in 20 ml *n*-Pentan versetzt. Das Gemisch wird 17 h unter Rückfluß erhitzt und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein farbloser, hoch-viskoser Rückstand, der sorgfältig im Vakuum getrocknet wird. Eine Destillation scheiterte an der geringen Flüchtigkeit und hohen thermischen Unbeständigkeit des Produktes. Ausbeute: 21,63 g (69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 3,14$ (1 H, breit, s, GaH); 1,22 (6 H, t, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, Me); 0,75 (4 H, q, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, GaCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125,8 MHz, 298 K): $\delta = 10,6$ (Me); 7,2 (breit, GaC). – IR (cm^{-1} ; Reinsubstanz; CsBr-Platten): 1651 sehr breit, vs νGaH ; 1460 s, 1418 m, 1376 s δCH ; 1232 m δCH_3 ; 1190 m, 1119 vw, 1000 vs, 960 m, 937 s νCC , $\delta,\gamma\text{CH}$; 804 br., w, 664 vs δGaH ; 569 vs, 510 vs, 465 v νGaC . – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 376 ($c = 0,286$ mol), 346 ($c = 0,057$ mol), ber. 386,6 g/mol für das Trimer.

Synthese von Diisopropylgalliumhydrid (3): 0,816 g (4,10 mmol) Triisopropylgallium werden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und als Feststoff mit 0,30 g (2,05 mmol) $[\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}]$ ohne Lösungsmittel versetzt. Das erstarrte Gemisch wird rasch auf Raumtemperatur erwärmt und 40 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand wird aus *n*-Pentan umkristallisiert ($20/-30^\circ\text{C}$). Ausbeute: 0,72 g (75 %); farblose Kristalle. – Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 46°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 2,93$ (1 H, breit, s, GaH); 1,33 (2 H, s, GaCH); 1,32 (12 H, s, Me). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125,8 MHz, 298 K): $\delta = 22,0$ (Me); 17,3 (GaC). – IR (cm^{-1} ; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1634 breit, vs νGaH ; 1462 vs, 1379 vs Nujol; 1261 w δCH_3 ; 1201 m, 1152 w, 1125 m 1071 m, 978 vs, 914 w, 871 s νCC , $\delta,\gamma\text{CH}$; 823 br., w, 721 m, 683 s,

653 s δ GaH; 588 s, 547 vs ν GaC; 400 m δ CC. – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 446 ($c = 0,118$ mol), ber. 470,7 g/mol für das Trimer.

Synthese von Diisobutylgalliumhydrid (4): 1,06 g (4,40 mmol) Triisobutylgallium werden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit 0,32 g (2,20 mmol) $[\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}]$ ohne Lösungsmittel versetzt. Das erstarrte Gemisch wird rasch auf Raumtemperatur erwärmt und 45 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, die sich wegen ihrer geringen Flüchtigkeit bzw. ihrer geringen thermischen Stabilität nicht unzersetzt destillieren läßt. Ausbeute: 1,00 g (82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 3,26$ (1 H, breit, s, GaH); 2,03 (2 H, neun Linien durch Überlagerung mehrerer Kopplungen, Abstand im Mittel 6,6 Hz, CH); 1,06 (12 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, Me); 0,93 (4 H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125,8 MHz, 298 K): $\delta = 27,6$ (CH); 27,1 (Me); 25,8 (GaC). – IR (cm^{-1} ; Reinsubstanz; CsBr-Platten): 1651 breit, s ν GaH; 1463 s, 1379 s, 1363 s, 1322 m δCH_3 ; 1203 m, 1160 s, 1076 s, 1019 s, 945 νCC , $\delta, \gamma\text{CH}$; 813 br., w, 711 vs, 634 vs δ GaH; 558 s, 456 m ν GaC; 418 m, 390 m δCC .

Synthese von Dineopentylgalliumhydrid (5): 1,74 g (6,15 mmol) Tri-neopentylgallium werden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit 0,447 g (3,07 mmol) $[\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}]$ ohne Lösungsmittel versetzt. Das Gemisch wird rasch auf 80 °C erwärmt und 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Cyclopentan umkristallisiert (20/–30 °C). Ausbeute: 1,55 g (79 %). – Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 73 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 3,62$ (1 H, breit, s, GaH); 1,13 (22 H, s, Überlagerung der Resonanzen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125,8 MHz, 298 K): $\delta = 34,1$ (Me); 33,3 (GaC); 31,6 (CH_2). – IR (cm^{-1} ; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1652 breit, m ν GaH; 1464 vs, 1377 vs Nujol; 1362 s, 1301 vw, 1261 w δCH_3 ; 1234 s, 1204 vw, 1175 vw, 1138 vw, 1099 m, 1037 vw, 1016 m, 1002 m, 970 vw, 932 vw, 914 vw, 772 m νCC , $\delta, \gamma\text{CH}$; 726 s δ GaH; 659 w, 634 w, 620 w, 597 vw, 571 vw, 455 w ν GaC; 389 vw δCC . – Molmasse (kryoskopisch in Benzol; $c = 0,047$ mol): gef. 432; ber. für das Dimer 426,0 g/mol.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung. Die Firma MOCHEM (Marburg) unterstützte uns freundlicherweise mit Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] R. Köster, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. XIII/3a, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982, S. 321.
- [2] H. Lehmkuhl, K. Ziegler, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. XIII/4, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970, S. 58; O. T. Beachley (Jr.), L. Victoriano, *Organometallics* **1988**, 7, 63; O. T. Beachley (Jr.), C. Tessier-Youngs, *Organometallics* **1983**, 2, 796.
- [3] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 805; P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2873.
- [4] A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, H. S. Isom, C. J. Carrano, M. R. Bond, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1253; A. H. Cowley, H. S. Isom, A. Decken, *Organometallics* **1995**, 14, 2589; R. J. Wehmschulte, J. F. Elli-

son, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6300.

- [5] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, F. Schmock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 909.
- [6] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1510.
- [7] W. Uhl, F. Breher, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 608, 54.
- [8] W. Uhl, F. Breher, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1477; W. Uhl, F. Breher, A. Lützen, W. Saak, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 406; W. Uhl, F. Breher, J. Grunenberg, A. Lützen, W. Saak, *Organometallics*, **2000**, 19, 4536; W. Uhl, F. Breher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1; W. Uhl, F. Breher, A. Mbonimana, J. Gauss, D. Haase, A. Lützen, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, im Druck; W. Uhl, F. Breher, B. Neumüller, A. Lützen, W. Saak, J. Grunenberg, *Organometallics* **2001**, im Druck.
- [9] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4868; M. J. Henderson, C. H. L. Kennard, C. L. Raston, G. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1203; W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 193.
- [10] J. J. Eisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3830.
- [11] V. V. Markova, V. A. Korner, A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR* **1967**, 37, 1662; *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, 37, 1744.
- [12] W. Uhl, L. Cuypers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 607.
- [13] D. K. Russell, A. S. Grady, R. E. Linney, Z. Mahmood, R. D. Markwell, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 327.
- [14] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [15] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 570, 37; D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Organometallics* **1993**, 12, 24; A. A. Naini, V. Young, Y. Han, M. Akinc, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3781; H. Puff, S. Franken, W. Schuh, W. Schwab, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 33; W. Clegg, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, 40, 433; H. Puff, D. Hänssgen, N. Beckermann, A. Roloff, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 37; L. V. Interrante, G. A. Sigel, M. Garbaskas, C. Hejna, G. A. Slack, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 252; H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, R. Zimmer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 591; H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, 271; W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, 38, 1648; H. Puff, S. Franken, W. Schuh, W. Schwab, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, C41.
- [16] H.-U. Schwering, E. Jungk, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 91, C4.
- [17] C. H. McMahon J. A. Francis, A. R. Barron, *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, 27, 191.
- [18] G. Bähr, P. Burba, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. XIII/4, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982, S. 315.
- [19] G. G. Hoffmann, R. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 590, 181.
- [20] R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2809.
- [21] O. T. Beachley (Jr.), J. C. Pazik, *Organometallics* **1988**, 7, 1516.
- [22] *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry* (Ed.: T. Hahn), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London 1989, vol. A.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.