

Zur Chemie des Galliums, III [1]

Darstellung und Struktur eines tetra(amino)substituierten Digallans

Chemistry of Gallium, III

Synthesis and Structure of a Tetraamino-Substituted Digallane

Gerald Linti*, Ronald Frey, Martin Schmidt

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

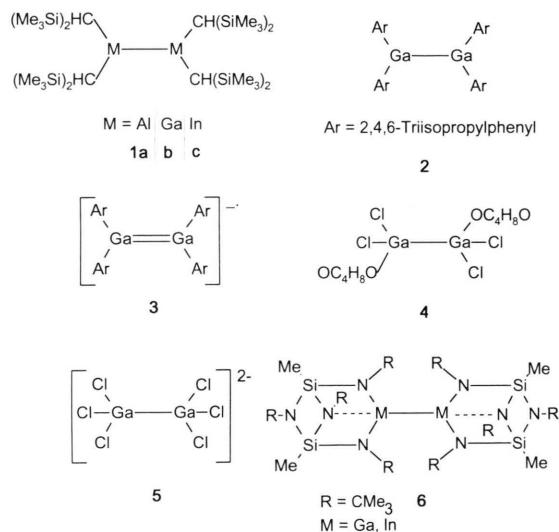
Z. Naturforsch. **49b**, 958–962 (1994); eingegangen am 31. Januar 1994

Gallium Amides, Digallane, Metal(II) Amide

Dehalogenation of tmp_2GaCl ($\text{tmp} = 2,2,6,6$ -tetramethyl piperidino group) with sodium/potassium alloy leads to the digallane $(\text{tmp})_2\text{Ga}—\text{Ga}(\text{tmp})_2$ as a pale yellow solid. Alternatively this digallane is prepared in good yields by reaction of four equivalents of tmpLi with $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ dioxane. $\text{Ga}_2(\text{tmp})_4$ is characterized by MS, NMR (^1H and ^{13}C) and X ray structure determination. The gallium–gallium bond length is 252.5(1) pm and its two GaN_2 units are twisted by 31° against each other.

Einleitung

Elementorganische Verbindungen des zweiwertigen Aluminiums, Galliums und Indiums mit Bindungen zwischen diesen Elementen wurden in letzter Zeit vor allem durch die Arbeitsgruppe Uhl [2] untersucht. Ihnen gelang die Charakterisierung der Tetraalkyl-substituierten Vertreter **1**. Power *et al.* [3] beschrieben das Tetraaryldigallan **2** und seine Reduktion zum Radikal-Anion **3**. Bereits länger bekannt sind Gallium(II)halogenide mit Metall–Metall-Bindung. Diese liegen entweder als Dioxan-Addukte **4** [4] oder als Hexahalogenodigallane **5** [5] vor. Bisher ist jedoch noch kein aminosubstituiertes Digallan strukturell untersucht worden. Das von Veith *et al.* [6] synthetisierte Silazanderivat **6** des Gallium(II) ist nicht strukturell untersucht. Die entsprechende Indiumverbindung besitzt vierfach koordinierte Metall-Atome. Aus Analogiegründen kann das Gallium-derivat eine ähnliche Struktur besitzen. Wir berichten in dieser Arbeit über die Darstellung und Struktur des ersten tetraaminosubstituierten Digallans mit dreifach koordinierten Gallium-Atomen.

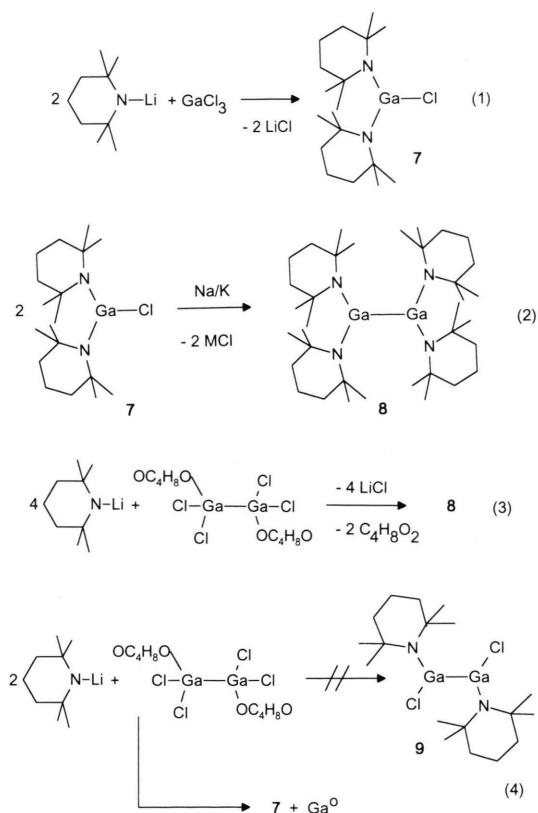


Synthese

Der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinorest (= tmp) ist aufgrund seiner Sperrigkeit hervorragend zur Stabilisierung niedriger Koordinationszahlen geeignet [7]. Das durch Umsetzung von Galliumtrichlorid mit zwei Äquivalenten tmpLi nach Gl. (1) darstellbare Bisaminogalliumchlorid **7** liegt in Lösung monomer vor [8]. Seine Enthalogenierung mit Natrium/Kalium-Legierung unter Ultraschall-Aktivierung nach Gl. (2) führt in mäßiger Ausbeute zum Digallan-Derivat **8**. Als Nebenprodukt fällt elementares Gallium an. **8** wird in Form

* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Linti.

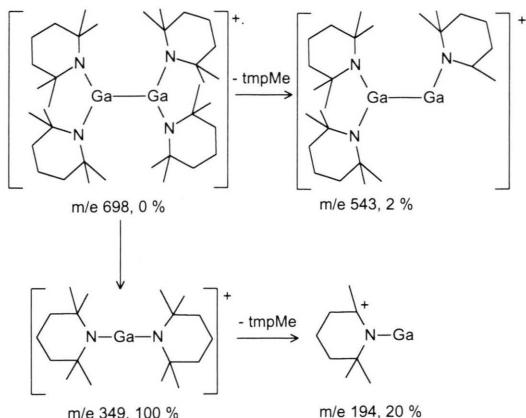
blaßgelber Plättchen isoliert, die mit Spuren von Feuchtigkeit sofort unter Abscheidung von tmpH hydrolyseren. Als Strukturbeweis kann die Synthese von **8** nach Gl. (3) durch Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan mit vier Äquivalenten tmpLi angesehen werden. Dies ist die Methode, nach der auch **1b** [2c] und **2** [3] dargestellt wurden. Wird $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan mit nur zwei Äquivalenten tmpLi zur Reaktion gebracht, entsteht gemäß Gl. (4) nicht das Bisaminodichlordigallan **9**, sondern unter Disproportionierung **7** und elementares Gallium. Diese Instabilität gemischt substituierter Digallane wurde von Uhl [2c] auch für die Alkylderivate $\text{Ga}_2\text{R}_2\text{X}_2$ beobachtet. In dieser Hinsicht entsprechen sich also Organyl- und Aminogallane.



Spektroskopische Charakterisierung

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **8** werden für die vier tmp-Reste jeweils nur einfache Signalsätze beobachtet. Dies spricht für ein in Lösung hochsymmetrisches Molekül mit frei rotie-

renden tmp-Gruppen und schließt eine oligomere, über Stickstoff-Atome verbrückte Struktur aus. Die Lage des Signals für die N-gebundenen quartären Kohlenstoff-Atome ($\delta^{13}\text{C} = 54,9$) ist sehr ähnlich wie in **7** und ebenfalls indikativ für terminale tmp-Gruppen. Wären die Stickstoff-Atome vierfach koordiniert, sollte ein Teil dieser Resonanzen bei tieferem Feld erscheinen [9].



Schema 1. Zerfall von **8** im Massenspektrum (eV, ^{69}Ga).

Das Massenspektrum von **8** (Schema 1) ist sehr fragmentarm. Der Molekülpeak wird nicht beobachtet. Die höchste Masse entspricht M-tmpCH_3 ($m/z = 543$) mit einem für zwei Gallium-Atome typischen Isotopenmuster. Dieses Bruchstück kann als Beleg für die Digallanstruktur von **8** gewertet werden. Basispeak des Spektrums ist das Kation $[\text{tmp}_2\text{Ga}]^+$, typisch für alle bisher von uns untersuchten Bisaminogalliumverbindungen [8].

Kristall- und Molekülstruktur von **8**

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Konstitution von **8** (Abb. 1). Ihre Ergebnisse sind in Tab. I und II zusammengefaßt. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül **8** liegt im Kristall als diskrete Digallan-Einheit mit dreifach koordinierten Stickstoff- und Gallium-Atomen vor, wobei die beiden Molekülhälften um 31° gegeneinander verdreht sind. Dies dürfte auf den Raumanspruch der tmp-Gruppen zurückzuführen sein. Noch größer ist diese Verdrillung im Tetraarylderivat **2** ($43,8^\circ$)

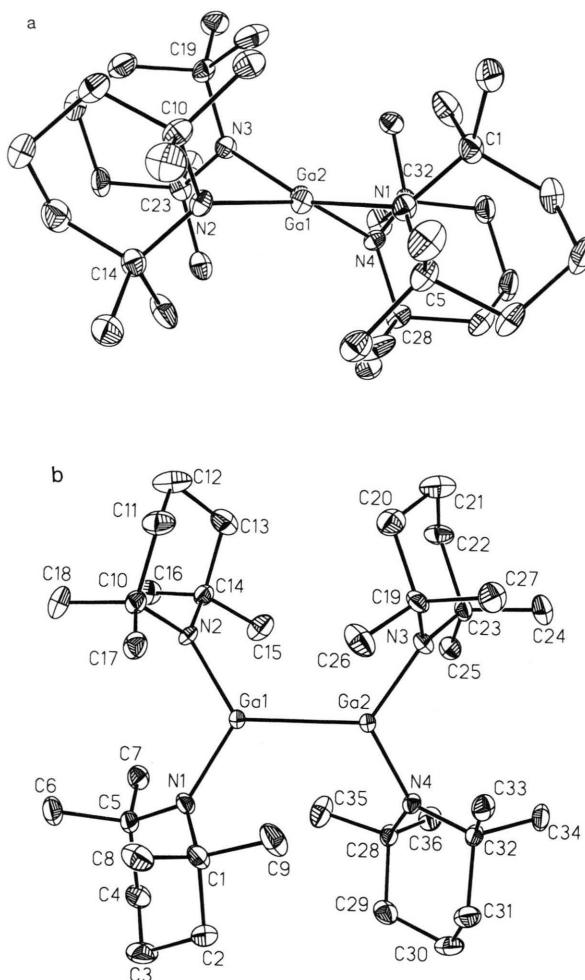


Abb. 1. Molekülansicht von **8** in ORTEP-Darstellung
a) entlang der Gallium–Gallium-Bindung und b) senk-
recht dazu. Die Ellipsoide entsprechen 30% Wahr-
scheinlichkeit. Die Wasserstoff-Atome wurden in der
Zeichnung der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

[3], während **1b** eine planare C_4Ga_2 -Einheit besitzt [2c]. Auch in tetraaminosubstituierten Di-boran(4)-Derivaten sind die Molekühlhälften (um 60 bis 70°) gegeneinander verdreht [10]. Der Bindungsabstand zwischen den trigonal planar koordinierten Gallium-Atomen in **8** beträgt 252,5(1) pm. Dieser ist erheblich länger als in den Derivaten **4** (240,6 pm) und **5** (239,0 pm) [4] und etwa vergleichbar mit den Ga–Ga-Bindungen in **1** (254,1 pm) [2c] und **2** (251,5 pm) [3]. Alle vier Stickstoff-Atome in **8** sind planar von Kohlenstoff- und Gallium-Atomen umgeben. Sie zeigen inner-

Tab. I. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^{\circ}$] (Standardabweichungen in Klammern).

Ga1–Ga2	252,5(1)	Ga1–N1	189,6(4)
Ga1–N2	190,1(4)	Ga2–N3	190,6(4)
Ga2–N4	190,1(4)	N1–C1	148,6(8)
N1–C5	150,4(7)	N2–C10	149,8(6)
N2–C14	149,0(7)	N3–C19	148,7(7)
N3–C23	149,1(6)	N4–C28	148,8(7)
N4–C32	149,6(7)		
Ga2–Ga1–N1	119,9(1)	Ga2–Ga1–N2	121,4(1)
N1–Ga1–N2	118,7(2)	Ga1–Ga2–N3	121,2(1)
Ga1–Ga2–N4	120,3(1)	N3–Ga2–N4	118,4(2)
Ga1–N1–C1	122,3(3)	Ga1–N1–C5	121,0(4)
C1–N1–C5	116,8(4)	Ga1–N2–C10	121,0(4)
Ga1–N2–C14	122,7(3)	C10–N2–C14	115,8(4)
Ga2–N3–C19	121,9(3)	Ga2–N3–C23	120,3(3)
C19–N3–C23	116,6(4)	Ga2–N4–C28	121,6(4)
Ga2–N4–C32	121,3(3)	C28–N4–C32	117,1(4)

halb der Standardabweichungen gleiche Gallium-Stickstoff-Abstände um 190 pm. Dies ist für Bindungen zwischen dreifach koordinierten Gallium- und Stickstoff-Atomen relativ groß.

Die bisher längsten Gallium–Stickstoff-Bindungen zwischen dreifach koordinierten Zentren wurden in den Galliumamiden $\text{Et}_2\text{GaN}(\text{'Bu})\text{BMes}_2$ (193,7(3) pm) [11], $\text{'Bu}_2\text{GaN}(1\text{-Adamantyl})\text{SiPh}_3$ (192,4(2) pm) [12] und $\text{tmp}_2\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (191,3(2) pm) [1] gefunden. Die kürzeste Bindung liegt im tmp_2GaOPh [8] (181,8(3) pm) vor. Die Tetramethylpiperidino-Reste haben unauffällige N–C- und C–C-Abstände und liegen in Sesselkonformation vor, wobei die γ -ständigen Methylengruppen voneinander weg nach außen gebogen sind. Ausdruck der räumlichen Beanspruchung ist auch die Verdrillung der NC_2 -Ebenen zu den GaN_2 -Ebenen um (im Mittel) 53° sowie die nahezu orthogonale Anordnung der beiden NC_2 -Ebenen an einem Gallium-Atom zueinander. Entsprechend diesen sterischen Gegebenheiten sind die Bindungswinkel an den Gallium-Atomen nahe an 120°.

Zusammenfassend wurde hier gezeigt, daß monomere Bisamide des Galliums mit dreifach koordinierten Gallium- und Stickstoff-Atomen nicht nur in der höchsten, sondern auch in der niedrigeren Oxidationsstufe II darstellbar sind. Auch hier tritt wie bei Organylderivaten des Galliums(II) eine Digallan-Struktur mit Gallium–Gallium-Bindung auf. Wir sind nun daran, die Reaktivität dieser Verbindungsklasse vergleichend mit den Organylderivaten zu untersuchen.

Tab. II. Atomkoordinaten von **8** ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ga(1)	3173(1)	6110(1)	2636(1)	23(1)
Ga(2)	1817(1)	3774(1)	2420(1)	22(1)
N(1)	4155(5)	6959(3)	3479(2)	27(2)
N(2)	3194(5)	7054(3)	1973(2)	26(2)
N(3)	1801(5)	2804(3)	1583(2)	28(2)
N(4)	834(5)	2938(3)	3100(2)	25(2)
C(1)	5375(7)	6575(5)	3838(3)	34(2)
C(2)	4901(8)	6497(5)	4552(3)	43(2)
C(3)	4656(9)	7679(6)	4905(3)	50(3)
C(4)	3320(8)	7943(5)	4522(2)	42(2)
C(5)	3734(7)	8069(4)	3814(2)	32(2)
C(6)	5147(8)	9334(5)	3813(3)	48(3)
C(7)	2162(7)	8122(5)	3469(3)	39(2)
C(8)	7231(7)	7423(5)	3850(3)	47(3)
C(9)	5296(8)	5265(5)	3515(3)	53(3)
C(10)	4821(7)	7842(5)	1758(3)	33(2)
C(11)	4936(7)	7421(6)	1023(3)	48(3)
C(12)	3393(8)	7371(7)	609(3)	62(3)
C(13)	1826(8)	6527(5)	852(3)	47(3)
C(14)	1645(7)	6927(4)	1575(2)	30(2)
C(15)	164(7)	5922(5)	1779(3)	48(3)
C(16)	1137(7)	8101(5)	1667(3)	44(3)
C(17)	6280(7)	7639(5)	2114(3)	37(2)
C(18)	5116(8)	9244(5)	1908(3)	50(3)
C(19)	3361(7)	2938(5)	1233(2)	31(2)
C(20)	3240(7)	3419(5)	598(3)	45(3)
C(21)	1646(8)	2619(6)	169(3)	57(3)
C(22)	107(7)	2546(6)	549(3)	44(3)
C(23)	175(7)	2075(4)	1197(2)	30(2)
C(24)	– 148(8)	653(5)	1047(3)	48(3)
C(25)	– 1285(7)	2261(5)	1585(3)	38(2)
C(26)	4857(7)	3890(5)	1664(3)	51(3)
C(27)	3803(8)	1729(5)	1073(3)	45(3)
C(28)	– 372(7)	3350(4)	3519(3)	31(2)
C(29)	57(8)	3383(5)	4246(3)	43(2)
C(30)	236(8)	2184(6)	4375(3)	51(3)
C(31)	1590(8)	1915(5)	3960(3)	42(3)
C(32)	1204(7)	1815(4)	3226(2)	29(2)
C(33)	2783(7)	1739(5)	2889(3)	36(2)
C(34)	– 217(7)	572(4)	2967(3)	41(2)
C(35)	– 232(8)	4674(5)	3458(3)	54(3)
C(36)	– 2232(7)	2544(5)	3342(3)	40(2)

U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, O_2 -freiem Stickstoff oder im Vakuum mittels Schlenk-Techniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden getrocknet und unter Inertgas destilliert.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker ACP 200 und JEOL GSX 400 in Benzol- d^6 gegen TMS. – MS: Varian-Atlas-CH7-Spektrometer. – Die röntgenographischen Messungen wurden mit einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt.

8: a) Eine Lösung von 1,84 g (4,77 mmol) tmp_2GaCl in 20 ml Hexan wurde bei R.T. mit 0,3 ml (5,2 mmol „e“) Na/K-Legierung versetzt und 4 h mit Ultraschall behandelt. Die stahlgraue Suspension wurde filtriert und die dunkelgelbe Lösung im Vakuum auf ein Fünftel eingeengt. Beim Stehen bei R.T. kristallisierten aus der Lösung 0,54 g **8** (32%) in blaßgelben Plättchen; Fp. 190–192 °C; ^1H -NMR: δ = 1,76 (cm, 8H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1,54 (s, 48H, CH_3), 1,40 (cm, 16H, $\beta\text{-CH}_2$); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): δ = 54,9 (NCMe₂), 40,7 ($\beta\text{-CH}_2$), 35,2 (CH_3), 19,3 ($\gamma\text{-CH}_2$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Ga}_2\text{N}_4$ (700,4)
Ber. C 61,73 H 10,36 N 8,00%,
Gef. C 59,86 H 9,98 N 7,81%.

b) Eine Suspension von 1,66 g (3,63 mmol) $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan in 10 ml Hexan wurde bei –78 °C zu einer Suspension von 2,12 g (14,5 mmol) tmpLi in 20 ml Hexan getropft. Nach langsamem Auftauen auf R.T. entstand eine dunkelgelbe Suspension, die noch weitere 20 h gerührt wurde. Durch Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Digerieren des Rückstands in 20 ml Hexan wurde vom Ungelösten abfiltriert. Aus der Lösung kristallisierten in der Kälte 1,80 g **8** (71%). Die physikalischen und spektroskopischen Daten von **8** aus beiden Darstellungsmethoden waren identisch.

Röntgenstrukturanalyse von **8** [13]: $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Ga}_2\text{N}_4$ (700,4), $\text{P}\bar{\text{T}}$ (No. 2), triklines Kristallsystem, Kristallgröße $0,15 \times 0,25 \times 0,4$ mm, a = 841,7(3), b = 1157,3(3), c = 2087,8(6) pm, α = 99,81(2), β = 90,65(4), γ = 109,03(3)°, V = 1,8896(10) nm³, Z = 2, ρ_{ber} = 1,231 g cm^{–3}, μ = 1,45 mm^{–1}, Meßtemperatur 223 K, MoK α -Strahlung, 2θ = 2–50° in $h \pm k \pm l$, 7859 gesammelte Reflexe, davon 6544 symmetrieeunabhängige ($R_{\text{int}} = 0,023$) und 4089 mit $F > 4\sigma(F)$, verfeinerte Parameter 379, semiempirische Absorptionskorrektur, ψ -scan (min./max. Transm. 0,692/0,768), R = 0,046, wR = 0,045, GOOF = 1,22, Restelektronendichte 0,67 eÅ^{–3}. Lösung (Direkte Methoden) und Strukturverfeinerung mit Siemens SHELXTL PC. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch positioniert und als riding model mit festen isotropen Temperaturparametern (U_i = 0,08 entsprechend dem 1,2- bis 1,5-fachen Wert des zugehörigen Kohlenstoff-Atoms) in die Endverfeinerung einbezogen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Nöth für seine Unterstützung und die Überlassung von Diffraktometerzeit. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- [1] 2. Mitteilung: R. Frey, G. Linti, K. Polborn, *Chem. Ber.* **127**, 101 (1994).
- [2] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **105**, 1449; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1386 (1993);
b) W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1113 (1988);
c) W. Uhl, M. Lay, T. Hildebrand, *J. Organomet. Chem.* **364**, 289 (1989);
d) W. Uhl, M. Lay, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **368**, 139 (1989).
- [3] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **105**, 761 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 717 (1993).
- [4] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **18**, 220 (1979).
- [5] K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 1843.
- [6] M. Veith, F. Göffing, S. Becker, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **406**, 105 (1991).
- [7] Z. B. H. Nöth, *Angew. Chem.* **100**, 1664 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1603 (1988).
- [8] G. Linti, R. Frey, K. Polborn, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [9] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1460 (1983); S. Weber, *Dissertation, Universität München* (1983).
- [10] H. Fußstetter, J. C. Huffman, H. Nöth, R. Schaeffer, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1441 (1976); D. Loderer, *Dissertation, Universität München* (1990).
- [11] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **465**, 79 (1994).
- [12] K. M. Waggoner, K. Ruhlandt-Senge, R. J. Wehmschulte, X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **32**, 2557 (1993).
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58303, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.