

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

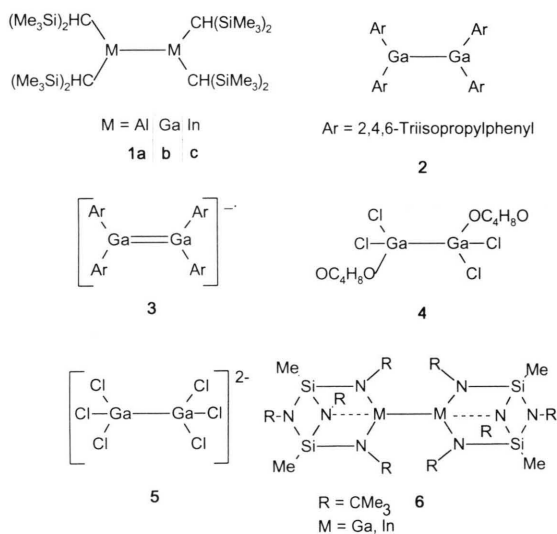
Z. Naturforsch. **49b**, 958–962 (1994); eingegangen am 31. Januar 1994

Gallium Amides, Digallane, Metal(II) Amide

Dehalogenation of tmp_2GaCl ($\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-tetramethyl piperidino group}$) with sodium/potassium alloy leads to the digallane $(\text{tmp})_2\text{Ga-Ga}(\text{tmp})_2$ 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 Hexahalogenodigallate **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 Galliumderivat eine ähnliche Struktur besitzen. Wir berichten in dieser Arbeit über die Darstellung und Struktur des ersten tetraaminosubstituierten Digallans mit dreifach koordinierten Gallium-Atomen.

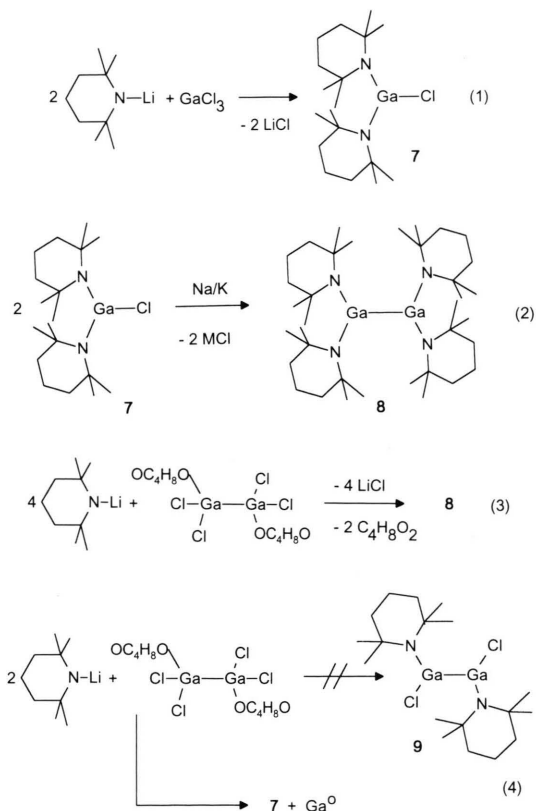


Synthese

Der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinorest (= tmp) ist aufgrund seiner Sperrigkeit hervorragend zur Stabilisierung niederer 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.

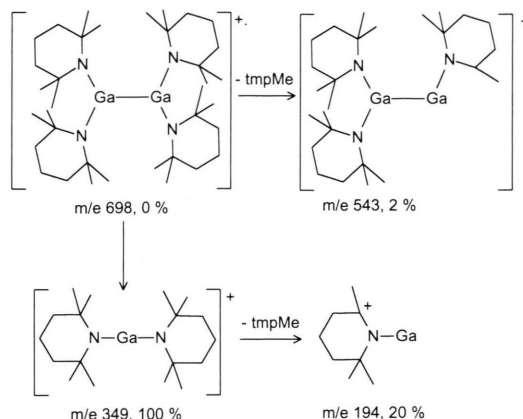
blaßgelber Plättchen isoliert, die mit Spuren von Feuchtigkeit sofort unter Abscheidung von tmpH hydrolysieren. Als Strukturbeweis kann die Synthese von **8** nach Gl. (3) durch Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan mit vier Äquivalenten tmpLi angesehen werden. Dies ist die Methode, nach 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 Aminodigallane.



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-tmpCH₃ ($m/z = 543$) 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 $P\bar{1}$ 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** ($43,8^\circ$)

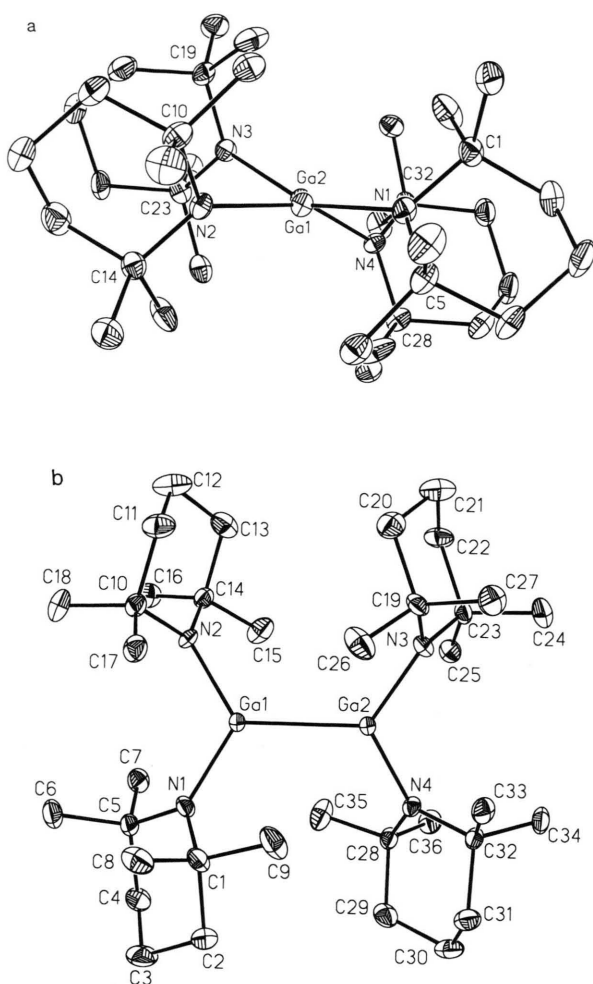


Abb. 1. Molekülsicht von **8** in ORTEP-Darstellung a) entlang der Gallium–Gallium-Bindung und b) senkrecht dazu. Die Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoff-Atome wurden in der Zeichnung der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

[3], während **1b** eine planare C_4Ga_2 -Einheit besitzt [2c]. Auch in tetraaminosubstituierten Di-boran(4)-Derivaten sind die Molekülhälften (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 [°] (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)		
<hr/>			
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 $Et_2GaN('Bu)BMes_2$ (193,7(3) pm) [11], $'Bu_2GaN(1-Adamantyl)SiPh_3$ (192,4(2) pm) [12] und $tmp_2GaSi(SiMe_3)_3$ (191,3(2) pm) [1] gefunden. Die kürzeste Bindung liegt in 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 Verdrehung 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	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
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, O₂-freiem Stickstoff oder im Vakuum mittels Schlenk-Techniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden getrocknet und unter Inertgas destilliert.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker ACP 200 und JEOL GSX 400 in Benzol-d₆ 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) tmp₂GaCl 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 eingengt. 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, γ -CH₂), 1,54 (s, 48H, CH₃), 1,40 (cm, 16H, β -CH₂); ¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆): δ = 54,9 (NCMe₂), 40,7 (β -CH₂), 35,2 (CH₃), 19,3 (γ -CH₂).

C₃₆H₇₂Ga₂N₄ (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) Ga₂Cl₄·2 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]: *C₃₆H₇₂Ga₂N₄* (700,4), P $\bar{1}$ (No. 2), triklinen Kristallsystem, Kristallgröße 0,15×0,25×0,4 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* ± *k* ± *l*, 7859 gesammelte Reflexe, davon 6544 symmetrieunabhängige (*R_{int}* = 0,023) und 4089 mit *F* > 4 σ (*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. Wehm-schulte, X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, Inorg. Chem. **32**, 2557 (1993).
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturunter-suchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leo-poldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnum-mer CSD 58303, der Autoren und des Zeitschriften-zitats angefordert werden.