

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

# **Synthese, Struktur und *ab initio* Berechnungen von Carben-analogen Gallat(I)-Komplexen**

Eva Susanne Schmidt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur  
2. Univ.-Prof. (komm.) Dr. W. Nitsch, em.

Die Dissertation wurde am 07. 03. 2001 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 24. 04. 2001 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1998 bis November 2000 unter der Anleitung von Professor Dr. H. Schmidbaur am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

MEINEM VEREHRTEN LEHRER

HERRN PROFESSOR DR. H. SCHMIDBAUR

DANKE ICH HERZLICH FÜR DAS INTERESSANTE THEMA DIESER DISSERTATION, DAS MIR STETS ENTGEGENBRACHTE PERSÖNLICHE WOHLWOLLEN, DIE AUSGEZEICHNETE BETREUUNG SOWIE DIE GEWÄHRTE WISSENSCHAFTLICHE FREIHEIT.

MEINER FAMILIE

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>B</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	4
<b>C</b>	<b>Bisheriger Kenntnisstand</b>	7
<b>1.</b>	<b>Elementorganische Verbindungen des Galliums in den seltenen Oxidationsstufen I und II</b>	7
<b>1.1</b>	<b>Synthese von niedervalenten Galliumverbindungen</b>	8
1.1.1	Reduktive Dehalogenierung von $R_2GaX$ bzw. $RGaX_2$	8
1.1.2	Substitution der Halogenatome in Galliumsubhalogeniden	8
<b>1.2</b>	<b>Niedervalente Galliumverbindungen - Struktur und Eigenschaften</b>	9
1.2.1	Galliumorganyl- und Galliumsilylverbindungen	9
1.2.2	Ga-Ga-Mehrfachbindungen	11
1.2.3	Gallium(I)-Arenkomplexe	13
<b>2.</b>	<b>Das auf elektronische Effekte basierende Stabilisierungskonzept der Arduengo-Carbene</b>	16
<b>2.1</b>	<b>Carbene</b>	17
<b>2.2</b>	<b>Arduengo-Carbene - Darstellung und Eigenschaften</b>	18
<b>2.3</b>	<b>Silylene und Germylene auf Basis der homologen Imidazol-2-ylidene</b>	20
<b>2.4</b>	<b>Kationische [<i>cis</i>-Ethen-1,2-di(alkylamido)]nitrenium-, phosphonium- und arsenium-Heterozyklen</b>	23
<b>2.5</b>	<b>Anionische [<i>cis</i>-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I)-Heterozyklen</b>	25
2.5.1	<i>Ab initio</i> -Berechnungen von zyklischen [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I)-Anionen	25

2.5.2	[ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di(alkylamido)]-Komplexe des zwei- und dreiwertigen Galliums	26
<b>3.</b>	<b>Gallium(I) in Sauerstoffheterozyklen</b>	28
<b>3.1</b>	<b>Substitution der Stickstoffatome durch Sauerstoffatome in [<i>cis</i>-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I)-Komplexen</b>	28
<b>3.2</b>	<b><i>cis</i>-Ethen-1,2-diolat- und <i>cis</i>-Ethen-1,2-diolat-gallium-Komplexe</b>	31
<b>3.3</b>	<b>Di(alkoholat)gallium(III)-halogenide</b>	32
<b>D</b>	<b>Neue Ergebnisse</b>	34
<b>1.</b>	<b>Synthese von [<i>cis</i>-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chloriden und hydriden</b>	34
<b>1.1</b>	<b>[<i>cis</i>-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-chloride</b>	36
1.1.1	Synthese und Charakterisierung von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]-gallium(III)-chlorid, <b>1a</b>	36
1.1.2	Festkörperstruktur von <b>1a</b>	37
1.1.3	Synthese und Charakterisierung von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>c</sup> hexylamido)]-gallium(III)-chlorid, <b>1b</b>	39
1.1.4	Festkörperstruktur von <b>1b</b>	40
<b>1.2</b>	<b>[<i>cis</i>-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydride</b>	41
1.2.1	Synthese von Dichlorgallan	41
1.2.2	Synthese und Charakterisierung von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]-gallium(III)-hydrid, <b>1c</b>	42
1.2.3	Festkörperstruktur von <b>1c</b>	45
1.2.4	Reaktivität von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallium(III)-hydrid, <b>1c</b>	46
<b>1.3</b>	<b>Isomerie von dimeren [<i>cis</i>-Ethen-1,2-di(alkylamido)]-gallium(III)-chloriden und -hydriden</b>	47

<b>2.</b>	<b>[<i>cis</i>-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I) - ein anionisches Carben-Analogon</b>	<b>48</b>
<b>2.1</b>	<b>[Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[<i>cis</i>-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I), <b>3</b></b>	<b>48</b>
2.1.1	Synthese und Charakterisierung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallat(I), <b>3</b>	50
2.1.2	Festkörperstruktur von <b>3</b>	51
<b>2.2</b>	<b>Lithium-bis[<i>cis</i>-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(III), <b>4</b></b>	<b>53</b>
<b>2.3</b>	<b>(Kalium-N,N,N',N'-tetramethyl-ethan-1,2-diamin)-[<i>cis</i>-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]-gallat(I), <b>5</b></b>	<b>55</b>
2.3.1	Synthese und Charakterisierung von (Kalium-N,N,N',N'-tetramethyl-ethan-1,2-diamin)-[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]-gallat(I), <b>5</b>	56
2.3.2	Festkörperstruktur von <b>5</b>	57
<b>2.4</b>	<b>Umsetzungen von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[<i>cis</i>-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I), <b>3</b>, mit Elektronenakzeptoren</b>	<b>59</b>
2.4.1	Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäuremethylester	59
2.4.2	Umsetzung mit Bis[zyklooctadien-rhodium(I)-chlorid] ([COD-RhCl] <sub>2</sub> )	60
2.4.3	Umsetzung mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid	61
<b>3.</b>	<b>Ansätze zur Synthese gesättigter Gallium(I)-Stickstoffheterozyklen</b>	<b>62</b>
<b>3.1</b>	<b>Umsetzung von Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butyldiamin) mit NaH und GaCl<sub>3</sub></b>	<b>65</b>
3.1.1	Charakterisierung von (Ethan-1- <sup>t</sup> butylamido-2- <sup>t</sup> butylamino)-gallium(III)-dichlorid, <b>8</b>	65
3.1.2	Festkörperstruktur von <b>8</b>	66
<b>3.2</b>	<b>Umsetzung von Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butylamin) mit <sup>t</sup>Butyllithium und GaCl<sub>3</sub></b>	<b>67</b>
3.2.1	Charakterisierung von Bis[(ethan-1- <sup>t</sup> butylamido-2- <sup>t</sup> butylamino)-gallium(II)-chlorid] <b>9</b>	68

3.2.2	Festkörperstruktur von <b>9</b>	68
<b>3.3</b>	<b>Umsetzung von Ethan-1,2-di(benzylamin) mit <sup>4</sup>Butyllithium und GaCl<sub>3</sub></b>	70
3.3.1	Festkörperstruktur von [Ethan-1,2-di(benzylamido)]gallium(III)-hydroxid-[lithium-(ethan-1-benzylamino-2-benzylamid)], <b>10</b>	70
<b>4.</b>	<b><i>Ab initio</i>-Studien zu Arduengo-Carben-analogen Gallat(I)-Komplexen</b>	71
4.1	Geometrieoptimierung auf MP2-Niveau für [( <sup>4</sup> Bu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )Ga] <sup>-</sup>	71
4.2	Geometrieoptimierung auf SCF- und RI-DFT-Niveau für [(Me <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )Ga] <sup>-</sup> und [(Me <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )Ga] <sup>-</sup> und Berechnung der Aromatizität mit Hilfe der ARCS (aromatic ring current shieldings)-Theorie	73
4.3	Geometrieoptimierung auf RI-DFT- sowie SCF-Niveau für Na <sub>2</sub> [(Me <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )Ga] <sub>2</sub>	76
<b>5.</b>	<b>Synthese von Gallium(III)-Sauerstoffheterozyklen</b>	78
<b>5.1</b>	<b>Umsetzung von Gallium-tetrachlorogallat mit Pinakol</b>	79
5.1.1	Darstellung von Gallium-tetrachlorogallat	79
5.1.2	Synthese und Charakterisierung von (2,3-Dimethyl-2-hydroxy-3-butanolat)gallium(III)-dichlorid, <b>11</b>	80
5.1.3	Festkörperstruktur von <b>11</b>	81
<b>5.2</b>	<b>Umsetzung von Gallium-tetrachlorogallat mit Brenzcatechin</b>	82
5.2.1	Synthese und Charakterisierung von (2-Hydroxy-phenolat)-gallium(III)-dichlorid, <b>12</b>	82
5.2.2	Festkörperstruktur von <b>12</b>	83
<b>E</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	85
<b>1.</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechnik</b>	85

<b>2.</b>	<b>Methoden zur Stoffcharakterisierung</b>	<b>85</b>
2.1	Elementaranalyse	85
2.2	Schmelz- und Zersetzungspunkte	85
2.3	Massenspektren	86
2.4	Kernresonanzspektren	86
2.5	Infrarotspektren	87
2.6	Röntgenstrukturanalyse	87
<b>3.</b>	<b>Durchführung der quantenchemischen Rechnungen</b>	<b>88</b>
<b>4.</b>	<b>Ausgangsverbindungen</b>	<b>88</b>
<b>5.</b>	<b>Durchführung der Umsetzungen</b>	<b>88</b>
5.1	Darstellung von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallium(III)-chlorid, 1a	88
5.2	Darstellung von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>h</sup> exylamido)]gallium(III)-chlorid, 1b	90
5.3	Darstellung von Dichlorgallan	90
5.4	Darstellung von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallium(III)-hydrid, 1c	92
5.5	Umsetzung von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallium(III)-hydrid, 1c, mit Lithiumdimethylamid	94
5.6	Umsetzung von [ <i>cis</i> -Ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallium(III)-hydrid, 1c, mit Natriumhydrid	94
5.7	Darstellung von Bis[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallium(II)]	95
5.8	Darstellung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallat(I), 3	96
5.9	Lithium-bis[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallat(III), 4	98
5.10	Umsetzung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallat(I), 3, mit Trifluormethan-sulfonsäuremethylester	99



5.11	Umsetzung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallat(I) mit Bis[zyklooktadien-rhodium(I)-chlorid]	100
5.12	Umsetzung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di( <sup>t</sup> butylamido)]gallat(I) mit (Triphenylphosphan)-gold(I)-chlorid	101
5.13	Darstellung von [Kalium-N,N,N',N',-tetramethyl-ethan-1,2-diamin]-[ <i>cis</i> -ethen-1,2-di-( <sup>t</sup> butylamido)]gallat(I), 5	101
5.14	Darstellung von (Ethan-1- <sup>t</sup> butylamido-2- <sup>t</sup> butylamino)-gallium(III)-dichlorid, 8	103
5.15	Darstellung von Bis[(ethan-1- <sup>t</sup> butylamido-2- <sup>t</sup> butylamino)-gallium(II)-chlorid], 9	104
5.16	Darstellung des Addukts von (Ethan-1,2-benzylamido)-gallium(III)-hydroxid mit Lithium-(ethan-1-benzylamido-2-benzylamin), 10	106
5.17	Darstellung von Gallium-tetrachlorogallat	107
5.18	Darstellung von (2,3-Dimethyl-2-hydroxy-3-butanolat)-gallium(III)-dichlorid], 11	108
5.19	Darstellung von (2-Hydroxy-phenolat)gallium(III)-dichlorid], 12	109
<b>F</b>	<b>Dank</b>	111
<b>G</b>	<b>Zusammenfassung</b>	113
<b>H</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	120

## A Einleitung

Der Chemiker Lecoq de Boisbaudran entdeckte 1875 das Gallium spektralanalytisch als Bestandteil einer Probe von Zinkblende und benannte es zu Ehren seiner Heimat Frankreich (lat. Gallia). Die Übereinstimmung mit den von Mendelejew 1869 vorausgesagten physikalischen und chemischen Eigenschaften des "Eka-Aluminiums" leistete einen wesentlichen Beitrag zur Akzeptanz der Gesetze der Periodizität.<sup>[1]</sup>

Gallium ist in der Natur in geringen Konzentrationen weit verbreitet. Dabei ist es als dreiwertiges Kation in Mineralen wie Bauxit, Zinkblende und Germanit mit Aluminium, Zink und Germanium, seinen horizontalen und vertikalen Nachbarn im Periodensystem, vergesellschaftet.<sup>[2]</sup>

Großtechnische Bedeutung bekam das Gallium erst durch die Entwicklung der Halbleitertechnologie. Dort findet es als Dotierungselement für Silicium und Germanium und in Verbindung mit Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon als III/V-Halbleiter Verwendung.<sup>[3]</sup> Da im Zeitalter der Informationstechnologie der Bedarf und Anspruch an Halbleitermaterialien rasch wächst, werden immer bessere Herstellungsverfahren für die Grundstoffe und Bauelemente benötigt. Ziel ist hierbei oft die Erzeugung von dünnen Schichten und der Aufbau von komplizierten dreidimensionalen Heterostrukturen auf verschiedenen Substraten. Es besteht ein ständig steigender Bedarf an neuen problemadaptierten chemischen und chemisch-physikalischen Kombinationsverfahren. Solche sind beispielsweise die chemische Dampfphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition), die Molekularstrahl-Orientierungskristallisation (Molecular Beam Epitaxy) sowie die Sol-Gel-Chemie. Diesen Verfahren gemeinsam ist das Konzept der molekularen Vorstufen, den "Precursoren". Dünne Schichten von GaP oder GaAs werden beispielsweise technisch durch gemeinsame Abscheidung der Elemente aus Gasgemischen von Trimethylgallan und Phosphan bzw. Arsan hergestellt.<sup>[4]</sup> Aktuelle Forschung beschäftigt sind mit neuen Verfahren, denen weniger toxische und pyrophore Precursoren sowie die sogenannten Einkomponentenvorstufen ("single-source-Precursoren") zugrunde liegen sollen. Letztere Verbindungen ermöglichen eine Vereinfachung des Abscheideprozesses, da die

beiden Halbleiterelemente bereits in einem Molekül und im richtigen stöchiometrischen Verhältnis vorliegen.<sup>[5]</sup>

GaAs sowie GaN, GaP und GaSb werden in der Elektronikindustrie, besonders in der Optoelektronik, vielseitig verwendet. Dioden, Transistoren im GHz-Bereich, Mikrowellengeräte, Photoelemente, Solarzellen und LED's, Infrarotfenster und Feststofflaser sind einige Anwendungsformen.<sup>[6]</sup> Gerade die LED-Technologie (Lichtemittierende Dioden), die in digitalen Anzeigen bei Taschenrechnern, elektrischen Geräten und Uhren ihre Anwendung findet, profitiert von den einzigartigen Eigenschaften der III/V-Halbleiter. InP,  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  sowie mit Silizium dotiertes GaAs emittieren infrarotes Licht, Halbleiter des Typs  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  rotes bis orangefarbenes Licht, mit Stickstoff dotiertes GaP grünes und GaN blaues Licht. Bei hinreichend starker Ladungsträgerinversion können Besetzungsinversion und stimulierte Emission erreicht werden, man erhält dadurch Laserdioden.<sup>[7]</sup>

In der 13. Gruppe des Periodensystems beobachtet man beim Übergang von den leichten zu den schweren Homologen, daß zunehmend neben der Oxidationsstufe +III auch die Oxidationsstufe +I realisiert wird, denn der energetische Abstand von ns und np Orbitalen nimmt bei den schwereren Elementen einer Gruppe stark zu, was im Grenzfall zu einem inerten s-Elektronenpaar führt.<sup>[8]</sup> Betrachtet man die schwereren Homologen des Bors, so ist die Oxidationsstufe +I für Thallium dominant, während sie für Indium und Gallium bereits eine eher untergeordnete und für Aluminium kaum eine Rolle spielt.<sup>[9]</sup> Molekulare Gallium(I)- und Aluminium(I)-Verbindungen sind deshalb rar und damit gleichzeitig eine große synthetische Herausforderung, sowohl vor dem Hintergrund der Halbleitertechnologie, als auch aufgrund des großen wissenschaftlichen Interesses an niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen.<sup>[10]</sup>

Das bei Gallium mit der Oxidationsstufe +I einher gehende freie Elektronenpaar und der damit verbundene Lewis-basische Charakter macht Gallium(I)-Verbindungen potentiell zu guten Ligandsystemen für eine facettenreiche Koordinationschemie. Diese prinzipiell vielfältig funktionelle Verbindungsklasse ist bis auf wenige Beispiele noch weitgehend unerforscht. Dabei ist gerade das Interesse an Gallium-Übergangsmetallkomplexen groß, da diese potentielle Einkomponentenvorstufen für intermetallische Phasen sind. Letztere haben sich bereits als grenzflächenstabile, epitaktische Kontaktmetalle für (ideale) Schottky-Barrieren und Ohm'sche Kontakte auf

III/V-Halbleitern erwiesen. Die Systeme Co/Ga, Rh/Ga, Au/Ga und Ni/Ga werden hierfür ebenfalls diskutiert.  $\beta$ -CoGa konnte bereits erfolgreich durch Abscheidung aus dem Mischkomplex  $[(\text{CO})_4\text{Co-GaCl}_2(\text{THF})]$  in dünnen epitaktischen Schichten hergestellt werden.<sup>[11]</sup>

## B Aufgabenstellung

Seit Arduengo et al. Anfang der neunziger Jahre die spektakuläre Synthese des ersten stabilen Carbens (Typ **A** Abb. B1) gelang, ist diese bis dahin wenig faßbare Verbindungsklasse theoretisch und experimentell intensiv untersucht worden. Es dauerte dabei nicht lange, bis das Konzept der Imidazol-2-ylidene **A** auch auf die höheren Homologen des Kohlenstoffs übertragen werden konnte, und analoge Silylene **B** und Germylene **C** dargestellt wurden.

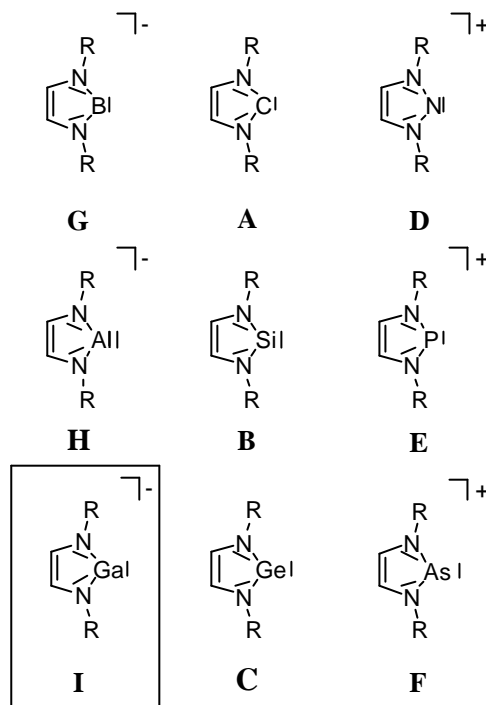


Abb. B1: Imidazol-2-yliden-analoge Heterozyklen mit Elementen der 13.-15. Gruppe.

Der sogenannte "Arduengo-Ligand"  $R-NCH=CHN-R$  scheint offenbar in vielen Fällen ein geeignetes System zu sein, Hauptgruppenelemente in niedriger Oxidationsstufe und Koordinationszahl zu stabilisieren. So konnte auch ein Phospheniumkation **E**, das isoelektronisch zu dem links davon stehenden Silylen **B** ist, als Komponente eines stabilen Salzes isoliert werden. Dieses Kation enthält dreiwertigen Phosphor mit der ungewöhnlich niedrigen Koordinationszahl zwei.

Es stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, dieses Konzept auch auf die Elemente der 13. Gruppe zu übertragen, insbesondere auf Bor, Aluminium und Gallium (Verbindungen vom Typ **G - F**).

Aufgabe dieser Arbeit ist es speziell, einen zum Germylen **C** (Abb. B1) isoelektronischen anionischen Gallat(I)-Komplex **I** zu synthetisieren und seine Strukturchemie sowie seine chemischen Eigenschaften zu untersuchen.

Das einem solchen Anion im ursprünglichen Modell zugrundeliegende System besitzt im Ligandsystem eine Doppelbindung, die zusammen mit den symmetrie-geeigneten freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen den Aufbau eines *quasi*-aromatischen  $6\pi$ -Elektronengerüsts nahelegt. Um die Bedeutung dieser "Aromatizität" für die niedervalenten Spezies zu klären, wurden in der Vergangenheit auch die gesättigten Analoga untersucht. Im Sinne dieser Fragestellung sollten auch die den Galliumverbindungen **I** entsprechenden gesättigten Verbindungen **J** (Abb. B2) in die Untersuchungen einbezogen werden.

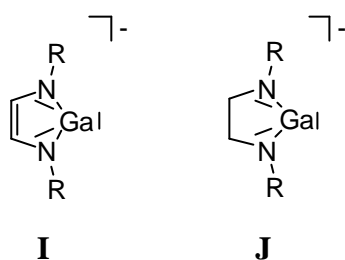


Abb B2: Gallium(I)-Stickstoff-Fünfringheterozyklen mit C=C-Doppel- (**I**) oder C-C-Einfachbindung (**J**).

Schließlich sollten die Konsequenzen des Austausches der Stickstoffatome durch Sauerstoffatome untersucht werden. Die Stickstoffheterozyklen auf der Basis der Imidazol-2-ylidene vom Typ **A - I**, und in einigen Fällen auch deren analoge gesättigte Verbindungen, haben sich mehrfach zur Stabilisierung von niedervalenten Hauptgruppenelementen als geeignete Systeme erwiesen. Auch Sauerstoffatome bringen aber mit sogar zwei freien Elektronenpaaren die nötige Grundvoraussetzung für eine Stabilisierung von analogen Ringsystemen mit.

Vergleichbare Verbindungen des Galliums sind bisher nicht literaturbekannt. Syntheseziel sind Gallium-Sauerstoffheterozyklen vom Typ **K** und **L** mit gesättigter oder ungesättigter C-C-Bindung (Abb. B3).

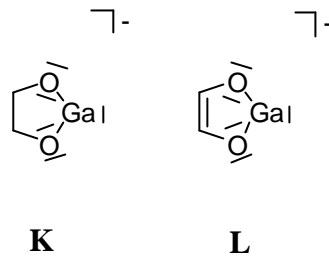


Abb B3: Gallium(I)-Sauerstoff-Fünfringheterozyklen mit C-C-Einfach- **K** oder C=C-Doppelbindung **L**.

In diesem Zusammenhang galt es, Synthesen für die bisher wenig bekannten zyklischen Diolatverbindungen des dreiwertigen Galliums zu entwickeln, und danach die Reduzierbarkeit der so gewonnenen Vorstufen zu überprüfen.

## C Bisheriger Kenntnisstand

### 1. Elementorganische Verbindungen des Galliums in den seltenen Oxidationsstufen I und II

In den letzten zehn Jahren konnte die Forschung auf dem Gebiet der molekularen Verbindungen des ein- und zweiwertigen Galliums zeigen, daß dieser bis dahin wenig erforschte Teilbereich eine weitaus größere Diversität als vielleicht ursprünglich erwartet aufweist. Die allgemeine Tendenz der Gallium(I)-organischen Verbindungen, im Festkörper zu Clustern zu aggregieren, spielt eine wichtige Rolle für die Strukturvielfalt dieser Substanzklasse (Abb. C1). Die Gestalt und Größe der organischen Reste hat auf die Stabilisierung des niedervalenten Galliums und die jeweils im Festkörper realisierte Anordnung einen entscheidenden Einfluß. Im allgemeinen macht man sich den stabilisierenden Effekt sterisch anspruchsvoller Reste zunutze.<sup>[12]</sup>

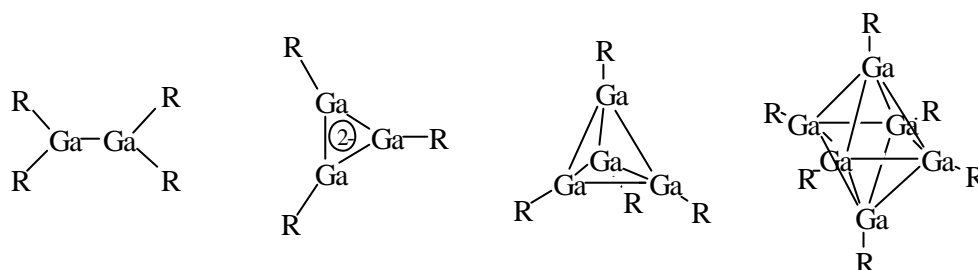


Abb. C1: Ausgewählte Festkörperstrukturprototypen mit niedervalentem Gallium.

Verbindungen mit kleinen organischen Resten sind meist nicht isolierbar. Erst 1999 gelang die Synthese von Methylgallium durch UV-Bestrahlung einer methanhaltigen Argonmatrix und thermisch erzeugten Galliumatomen. Die äußerst reaktive Verbindung konnte dabei unterstützt durch DFT-Rechnungen über ihre Infrarotspektren identifiziert und charakterisiert werden.<sup>[13]</sup> Ein Übergangsmetallstabilisierter Ga(I)Me-Komplex  $[(\text{CO})_5\text{Cr-Ga}\{(\text{CH}_3)(\text{TMEDA})\}]$  wurde schon 1996 dargestellt, das erste Molekül mit einer Gallium-Chrom-Bindung. Dieser Komplex konnte im folgenden aufgrund seiner



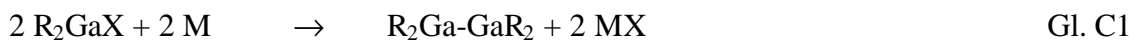
Flüchtigkeit für MOCVD-Experimente verwendet werden. Die dabei erhaltenen dünnen Filme zeigten für Chrom und Gallium die exakte Stöchiometrie von 1 : 1.<sup>[14]</sup>

## 1.1 Synthese von niedervalenten Galliumverbindungen<sup>[12]</sup>

Es stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung, niedervalente metallorganische Verbindungen des Galliums zu synthetisieren. Man kann entweder Organogallium(III)-halogenide vom Typ  $R_2GaX$  oder  $RGaX_2$  reaktiv dehalogenieren, oder die Halogenatome in den Subhalogeniden  $GaX$  oder  $Ga_2X_4$  durch Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen substituieren. Es besteht somit die Wahl, die Reduktion zur niedervalenten Galliumspezies vor oder nach Einführung des organischen Restes durchzuführen. Im folgenden sollen diese beiden Verfahren vorgestellt werden.

### 1.1.1 Reduktive Dehalogenierung von $R_2GaX$ bzw. $RGaX_2$

Da Galliumsubhalogenide allgemein und insbesondere einfache Gallium(I)-halogenide nur über größeren Aufwand verfügbar sind, stellt die Reduktion von dreiwertigen Galliumverbindungen des Typs  $R_2GaX$  bzw.  $RGaX_2$  mit Reagenzien wie den Alkalimetallen oder Riecke-Magnesium in der Regel die bequemere Methode dar (Gl. C1, C2).<sup>[12]</sup>



M = Alkalimetall      X = Halogen

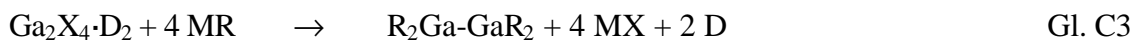
### 1.1.2 Substitution der Halogenatome in Galliumsubhalogeniden

Diese Syntheseroute bedient sich der Möglichkeit, das Halogen in Galliumsubhalogeniden in nukleophilen Reaktionen auszutauschen (Gl. C3, C4).

Gallium(II)-dihalogenid-Donoraddukte (zum Beispiel  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot (\text{Dioxan})_2$ ) finden aufgrund der bereits vorhandenen Gallium-Galliumbindung unter Erhalt der Oxidationsstufe +II in der Synthese von substituierten Digallanen des Typs  $\text{R}_2\text{Ga-GaR}_2$  Anwendung (Gl. C3). Bei der Verwendung sperriger Substituenten R können dabei aber auch über Disproportionierungsreaktionen Gallium(I)-organische Verbindungen des Typs GaR entstehen.<sup>[12]</sup>

Die Verwendung der einfachen Gallium(I)-halogenide GaX hat erst in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen. Diese rein binären 1:1-Verbindungen konnten erst kürzlich durch die Umsetzung von Gallium mit wasserfreiem Halogenwasserstoff bei hohen Temperaturen und anschließendes Abschrecken auf  $-196^\circ\text{C}$  in Form von metastabilen Präparaten in ausreichenden Mengen synthetisiert und für weitere Syntheseschritte zugänglich gemacht werden.<sup>[12]</sup> Durch Umsetzung mit geeigneten metallorganischen Reagenzien erhält man nach Gleichung C4 die gewünschten Gallium(I)-organyle.<sup>[12]</sup>

Die schon seit längerem bekannten gemischtvalenten Gallium(I)-tetrahalogenogallate(III)  $\text{Ga}(\text{GaX}_4)$  finden bisher kaum Anwendung. Bemerkenswerterweise aber konnte durch deren Kristallisation aus benzolischer Lösung schon Anfang der achtziger Jahre die ersten Gallium(I)-Arenkomplexe isoliert und strukturell charakterisiert werden.



M = Alkalimetall      X = Halogen

## 1.2 Niedervalente Galliumverbindungen - Struktur und Eigenschaften

### 1.2.1 Galliumorganyl- und Galliumsilylverbindungen

Wie schon an früherer Stelle ausgeführt, macht man sich in vielen Fällen den sterischen Anspruch großer organischer Liganden zunutze, um niedervalentes Gallium zu stabilisieren. Der räumliche Einfluß kann am Beispiel des Trimethylsilylmethylsystems, welches durch die Variation der Anzahl an Trimethylsilylgruppen unterschiedlichen Raumanpruch aufweist, veranschaulicht werden. Die Umsetzung von

$\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot (\text{Dioxan})_2$  mit dem kleinsten der drei möglichen Liganden, dem Trimethylsilylmethylithium, führt lediglich zur Ausscheidung von elementarem Gallium.<sup>[12a]</sup> Demgegenüber führt der Einsatz des nächst größeren Liganden über Bis[trimethylsilyl]methylithium nach Gl. C3 zu dem entsprechenden Tetraalkyldigallium (Abb. C2).<sup>[15]</sup>

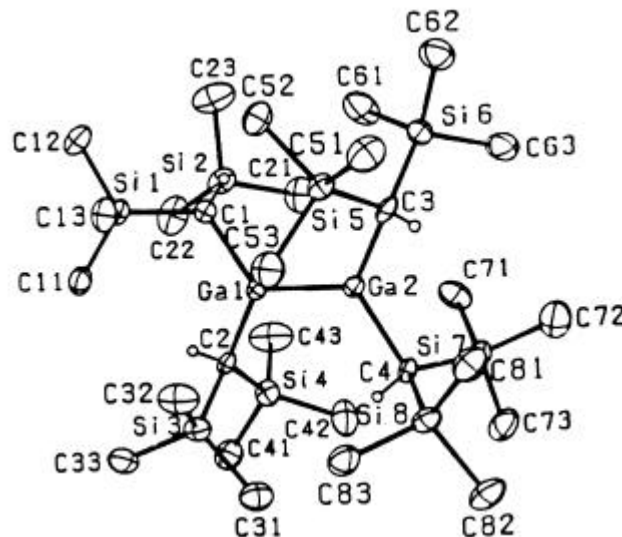


Abb. C2: Festkörperstruktur von  $\text{Ga}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ .

Geht man zum Tris(trimethylsilyl)methyl über, dem sterisch anspruchvollsten System in der Reihe der Trimethylsilylmethyl-Liganden, so erhält man über eine Disproportionierungsreaktion Tris(trimethylsilyl)methylgallium(I) in Ausbeuten von 15 % neben nicht näher charakterisierten Gallium(III)-Verbindungen.<sup>[16]</sup> Später wurde eine neue effektivere Syntheseroute entwickelt, die über die Reduktion von  $\text{Li}[\text{C}_3\text{GaC}(\text{SiMe}_2\text{R})]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) mit Magnesium zu Ausbeuten von 76 % führt.<sup>[17]</sup> Im Festkörper ordnen sich die Moleküle in Tetrameren an, bestehend aus einem zentralen  $\text{Ga}_4$ -Tetraeder mit vier Tris(trimethylsilyl)methylgruppen, die in die vier Raumrichtungen des Tetraeders zeigen (Abb. C3).<sup>[16, 17]</sup> Die Ga-Ga-Bindungslängen sind mit einem mittleren Abstand von 268.8 pm um 15 pm länger als die des  $\text{Ga}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_4$  (253.8 pm).<sup>[15]</sup>

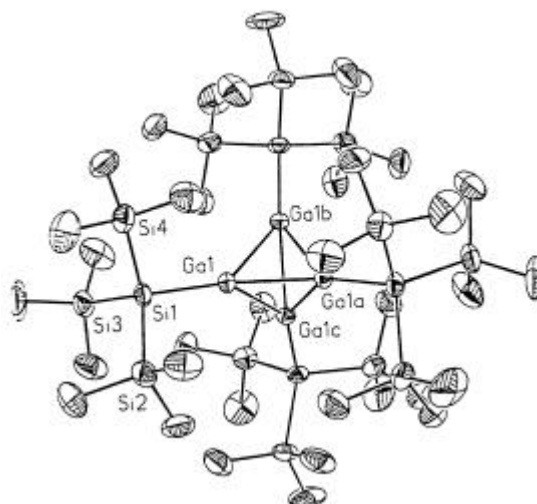


Abb. C3: Festkörperstruktur von  $\text{Ga}_4(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_4$ .

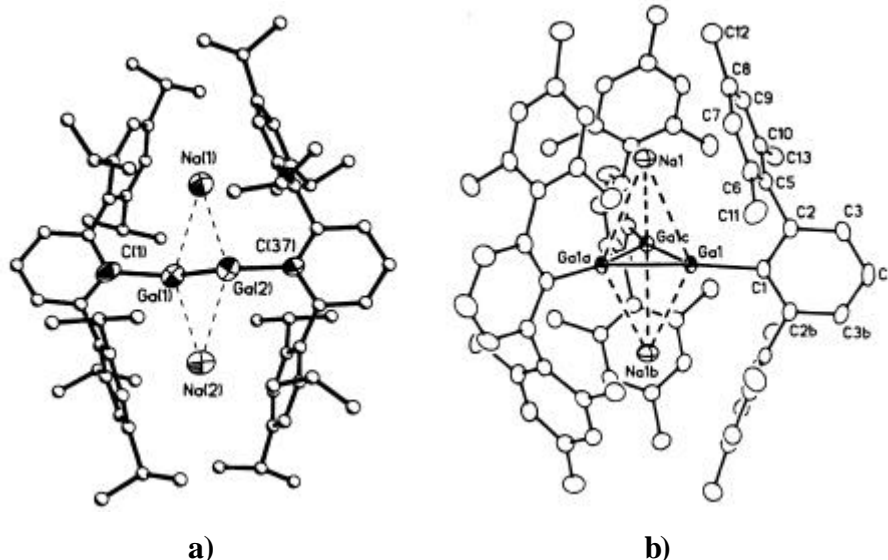
Das Hypersilylgallium(I)  $\text{Ga}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ , welches im Festkörper ebenfalls als Tetrameres vorliegt, konnte analog zu  $\text{Ga}_4(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_4$  über Disproportionierungsreaktionen dargestellt werden. Diese Verbindung wurde im Gegensatz zu  $\text{Ga}_4(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_4$  in der Gasphase als Monomeres nachgewiesen.<sup>[18]</sup>

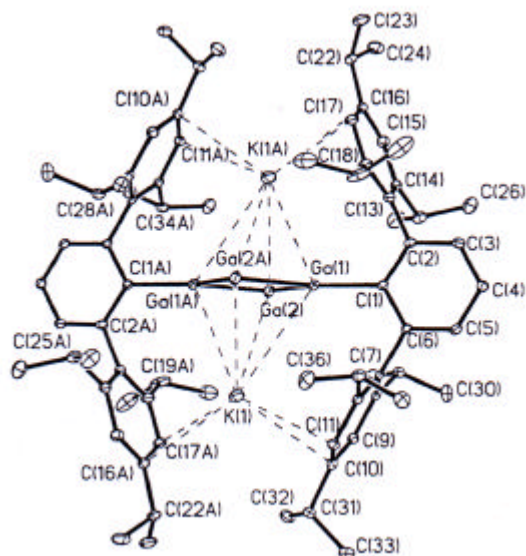
### 1.2.2 Ga-Ga-Mehrfachbindungen

Seit mittels geeigneter Liganden Digallane mit einer Ga-Ga-Einfachbindung stabilisiert werden können (z.B.  $\text{Ga}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ ), lag es nahe, auch die Darstellung von Galliumorganylen mit Ga-Ga-Mehrfachbindungen zu versuchen. Ausgehend von  $\text{Ga}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_4$  konnte auch tatsächlich über Einelektronenreduktion mit  $\text{LiCH}_2\text{CH}_3$  ein Radikalanion erzeugt werden, welches ein einfach besetztes Ga-Ga- $\pi$ -Orbital aufweist. Damit hat die Ga-Ga-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter. Die Kristallstrukturanalyse liefert in Übereinstimmung mit diesem Sachverhalt einen Ga-Ga-Abstand, der im Vergleich zum Edukt (254.0 pm) um 14 pm verkürzt ist (240.1 pm).<sup>[19]</sup> In Analogie dazu konnte ein Tetraaryl-gallanradikalanion ( $\text{Ga}_2\text{Ar}_4^-$ ),  $\text{Ar} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{iPr}_3$ , synthetisiert werden, dessen Ga-Ga-Bindungsabstand gegenüber der neutralen Verbindung sogar um 17 pm verkürzt ist.<sup>[20]</sup> Die Reduktion mit einem weiteren Elektron

zum Dianion, das dementsprechend ein voll besetztes  $\pi$ -Orbitals aufweisen würde, konnte bislang nicht erreicht werden.<sup>[21]</sup>

Durch reduktive Dehalogenierung von Bis(2,6-dimesityl<sup>\*</sup>)phenyl-galliumdichlorid mit drei Äquivalenten Natrium wurde ein Präparat isoliert, dem eine bis heute sehr umstrittene Ga-Ga-Dreifachbindung zugeschrieben wurde. Das erhaltene [Bis(2,6-dimesityl<sup>\*</sup>)phenyl-gallium]<sub>2</sub>-Dianion (Abb. C4 a) liegt als Dinatriumsalz vor (mesityl<sup>\*</sup> = 2,4,6-i-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). Der Ga-Ga-Bindungsabstand beträgt 231.9 pm und ist damit vergleichsweise kurz, was als Indiz für eine Mehrfachbindung gewertet wurde.<sup>[22]</sup> Variiert man das Ligandsystem in Richtung etwas weniger sterisch anspruchsvoller Arylreste (R = Bis(2,6-dimesityl)phenyl) erhält man als neues Strukturmotiv einen dreiatomigen Ring. Dieses Dianion liegt ebenfalls als Dinatriumsalz vor (Abb. C4 b).<sup>[23]</sup> Die Ga-Ga-Bindungslängen sind mit 244.1 pm relativ kurz, was mit der Annahme übereinstimmt, daß die Ga-Ga-Bindungen aufgrund der Delokalisierung von  $2\pi$ -Elektronen innerhalb des Dreirings partiellen Doppelbindungscharakter haben. Obwohl diese Ga-Ga-Mehrfachbindungen sehr umstritten sind, veranlassen die genannten Beobachtungen die Autoren zu der Schlußfolgerung, eine Analogie zum Acetylen und zum Cyclopropyliumkation zu sehen.<sup>[24]</sup> Interessanterweise reagiert das Bis(2,6-dimesityl<sup>\*</sup>)phenyl-galliumdichlorid mit Kalium anstelle von Natrium nicht zu einem Dimeren mit Ga-Ga-Dreifachbindung, sondern zu einem Molekül mit zentralem Ga<sub>4</sub>-Quadrat. An zwei gegenüberliegende Galliumatome ist jeweils ein Mesityl<sup>\*</sup>-Rest gebunden. Oberhalb und unterhalb des Quadrates befinden sich zwei Kaliumatome (Abb. C4 c).<sup>[25]</sup>





c)

- Abb. C4:      a) Festkörperstruktur von  $\text{Na}_2[(2,6\text{-dimesitylphenyl})\text{Ga}]_2$ .  
                  b) Festkörperstruktur von  $\text{Na}_2[(2,6\text{-dimesitylphenyl})\text{Ga}]_3$ .  
                  c) Festkörperstruktur von  $\text{K}_2[\text{Ga}_4(2,6\text{-dimesitylphenyl})_2]$ .

### 1.2.3 Gallium(I)-Arenkomplexe

Halogenide des niedervalenten Galliums sowie seiner schweren Homologen Indium und Thallium sind erstaunlich gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich. In Kontrast dazu sind die Salze der schweren Alkalimetalle, obwohl sie die gleiche Ladung und sehr ähnliche Ionenradien besitzen, bekanntlich in aromatischen Lösungsmitteln nicht löslich. Die niedervalenten Metalle der 13. Gruppe gleichen hier eher den niedervalenten Metallen der benachbarten 14. Gruppe (Ge(II), Sn(II) und Pb(II)), mit denen sie die gleiche Außenelektronenkonfiguration  $(n-1)d^{10}ns^2$  teilen. Arbeiten über  $\eta^6$ -Arenkomplexe dieser Metalle wurden schon 1957 begonnen,<sup>[26]</sup> während erste analoge  $\eta^6$ -Arenkomplexe des monovalenten Galliums erst Anfang der achtziger Jahre durch Kristallisation von  $\text{Ga(I)Ga(III)Cl}_4$  aus Benzol als Bis(benzol)gallium(I) Tetrachlorogallat(III) synthetisiert wurden (Abb. C5).<sup>[27]</sup>

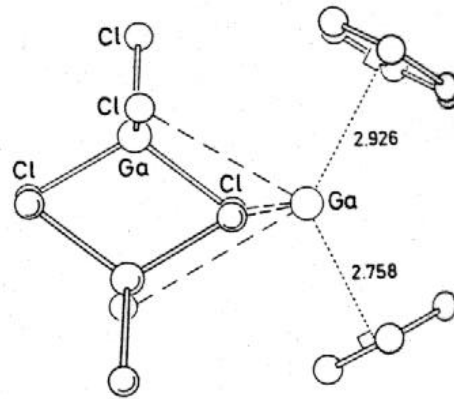


Abb. C5: Festkörperstruktur von Bis(benzol)gallium(I)-tetrachlorogallat(III).

In der Folge wurden einige weitere analoge Verbindungen isoliert, über deren Kristallstruktur, Charakterisierung durch  $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektroskopie und Bindungstheorie ausführlich berichtet wurde.<sup>[28]</sup>

Zehn Jahre später gelang die Synthese und Charakterisierung des ersten  $\eta^5$ -Zyklopentadienyl-gallium(I)-Komplexes. Diese Verbindung konnte ausgehend von metastabilem Gallium(I)-halogenid und Biszyklopentadienyl-magnesium in geringer Ausbeute dargestellt werden. Bisher mißglückte jedoch die Isolierung dieser Verbindung in Reinform aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit (Partialdruck ungefähr gleich dem der verwendeten Lösungsmittel) und Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser, so daß die Charakterisierung rein mit spektroskopischen Methoden, speziell der  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektroskopie, unterstützt durch *ab initio* Rechnungen erfolgen mußte (Abb. C6).<sup>[29]</sup>

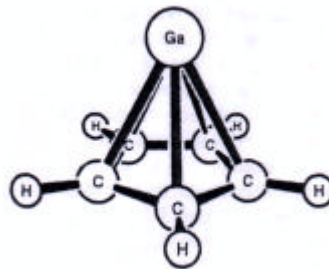


Abb. C6: Berechnete Struktur von Gallium(I)-zyklopentadienyl.

Die Darstellung des analogen Pentamethylzyklopentadienylgallium(I)-Komplexes  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  gelang nach derselben Synthesestrategie. Diese Verbindung konnte in Reinform isoliert werden und kristallisiert bei  $4^\circ\text{C}$  aus der Schmelze. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse stellte man fest, daß im Festkörper hexamere Aggregate vorliegen. Diese enthalten in Analogie zum homologen  $\text{InCp}^{*[30]}$  (zentrales Indiumoktaeder) und im Gegensatz zum homologen  $\text{AlCp}^{*[31]}$  (zentrales Aluminiumtetraeder) ein zentrales Galliumoktaeder (Abb. C7).<sup>[32]</sup>

Die Ga-Ga-Bindungsabstände sind mit 407.3 / 417.2 pm äußerst lang, so daß angenommen wird, daß das hexamere Aggregat wohl lediglich über van-der-Waals-Kontakte zwischen den  $\text{Cp}^*$ -Liganden denn über Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten wird.

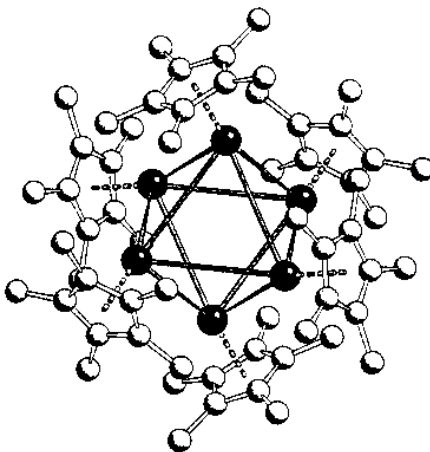


Abb. C7: Festkörperstruktur von  $[\text{GaCp}^*]$ .

Eine alternative Synthese über die reduktive Dehalogenierung von  $\text{Cp}^*\text{GaI}_2$  mit Kalium erbrachte eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an  $\text{Cp}^*\text{Ga}$ .<sup>[33]</sup> Dadurch wurde die Substanz in ausreichenden Mengen verfügbar und konnte u.a. in Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden. Wie bereits an früherer Stelle ausgeführt, handelt es sich bei Gallium(I)-Komplexen im allgemeinen aufgrund ihres freien Elektronenpaares am Metallatom um Donorligandsysteme. Die Anwendung von  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  als endständiger und verbrückender Ligand in der Chemie des Chroms, Eisens, Kobalts und Nickels bestätigte diesen Sachverhalt.<sup>[33]</sup> Hinweise aus Röntgenstrukturanalysen und IR-Spektroskopie führen zu der Annahme, daß ein starker



$\sigma$ -Donorligand mit wenig ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften vorliegen muß. Abbildung C8 zeigt die Festkörperstrukturen von  $\text{Fe}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_4$  und  $(\text{CO})_3\text{Co}[\mu_2-(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ga})]_2\text{-Co}(\text{CO})_3$  als Beispiele für Systeme mit endständiger und verbrückender Position des neuen Liganden.

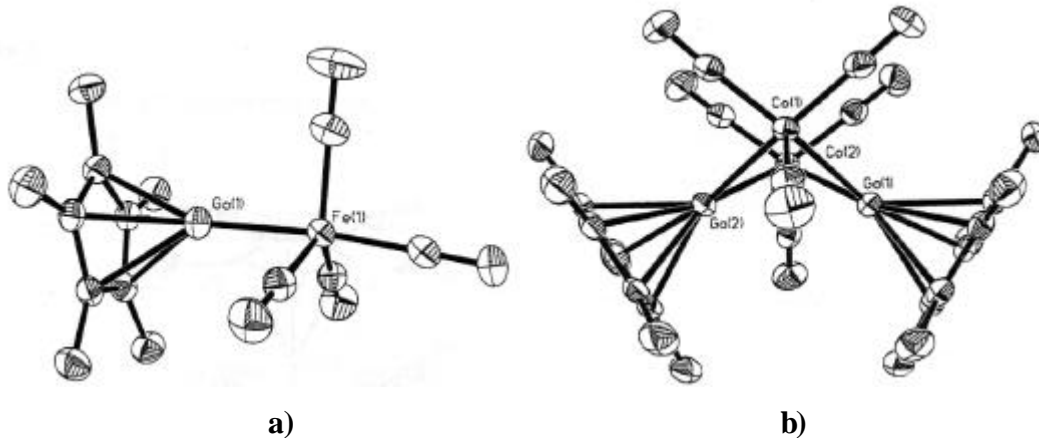


Abb. C8: a) Festkörperstruktur von  $\text{Fe}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_4$ .  
b) Festkörperstruktur von  $(\text{CO})_3\text{Co}[\mu_2-(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ga})]_2\text{-Co}(\text{CO})_3$ .

Neben den bereits aufgeführten Gallium(I)-Verbindungen niederer Nuklearität gibt es noch eine Reihe interessanter Spezies mit größeren Galliumpolyedern. Genannt seien hier das  $\text{Ga}_{22}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_8$ ,<sup>[34]</sup> der bisher größte metallatomzentrierte neutrale Metallcluster im Bereich der Hauptgruppenelemente,  $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Ga}_{12}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_{10}]$ ,<sup>[35]</sup> die erste molekulare Verbindung mit ikosaedrischem  $\text{Ga}_{12}$ -Gerüst sowie  $[\text{R}_6\text{Ga}_9]$ ,<sup>[36]</sup> ein polyedrisches Nonagallan.

## 2. Das auf elektronische Effekte basierende Stabilisierungskonzept der Arduengo-Carbene

Bisher wurden Gallium(I)-Verbindungen vorgestellt, die, wenn auch in manchen Fällen in der Gasphase monomer, im Festkörper über Metall-Metall-Wechselwirkungen zu Clustern aggregiert sind. Der sterische Anspruch eines Liganden ( $\text{Cp}^*$ ,  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  oder  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) reicht nicht aus, um intermolekulare Ga-Ga-Kontakte zu unterbinden. Somit

ist das eigentlich freie Elektronenpaar nicht mehr einem Galliumatom zugeordnet, sondern bildet im Cluster Metall-Metall-Bindungen. Diese Wechselwirkungen führen zu relativ hohen Koordinationszahlen am Galliumatom. Eine Koordinationszahl kleiner als drei und damit einhergehend eine Lokalisierung des freien Elektronenpaares an einem Galliumatom ist bis auf die Festkörperstruktur einer erst kürzlich dargestellten und durch äußerst raumerfüllende organische Reste abgeschirmten Gallium(I)- $\beta$ -diketiminat-Verbindung im Festkörper noch nicht beobachtet worden.<sup>[37]</sup>

Um eine solche Verbindung ohne allzu große organische Reste darzustellen, ist eine Stabilisierung durch elektronische Effekte erforderlich. Hierzu kann man sich eines Konzeptes bedienen, daß sich schon in der Chemie der niedervalenten Verbindungen der benachbarten Elemente der 14. Gruppe bewährt hat. Im folgenden sollen einige Vertreter dieser Substanzklasse vorgestellt werden.

## 2.1 Carbene

Carbene sind neutrale Verbindungen des niedervalenten Kohlenstoffs, die sich vom Methylen  $:\text{CH}_2$  ableiten. Sie sind nur als äußerst reaktive Spezies bekannt, treten meist als Intermediate auf und haben sehr kurze Lebenszeiten (unter einer Sekunde).<sup>[38]</sup> Beispielsweise wird Dichlorcarben aus Chloroform und Base in situ erzeugt, um anschließend mit C=C-Doppelbindungen Additionsreaktionen einzugehen.<sup>[39]</sup>

Je nachdem, ob im Grundzustand die beiden freien Elektronen am Kohlenstoff sich paarweise in einem Orbital (Singulett-Grundzustand) oder ungepaart in zwei verschiedenen Orbitalen (Triplett-Grundzustand) aufhalten, bezeichnet man sie als Singulett- oder Triplett-Carbene. Welcher der beiden Zustände jeweils der Grundzustand ist, hängt von den Substituenten ab. Die Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulettzustand ist meist gering und wird für Methylen (Triplett-Grundzustand) auf 9 - 11  $\text{kJmol}^{-1}$  geschätzt.<sup>[40]</sup>

Wenn die Substituenten, wie beispielsweise auch im Dichlorcarben, gute  $\pi$ -Donoren sind, wechselt der Grundzustand vom Triplett zum Singulett, da der Singulettzustand nun durch dipolare Grenzstrukturen stabilisiert ist.<sup>[41]</sup>

## 2.2 Arduengo-Carbene - Darstellung und Eigenschaften

Die ersten für eine Isolierung und erschöpfende Charakterisierung ausreichend stabilen Carbene wurden von Arduengo et al. 1992 synthetisiert. Dazu wurde 1,3-Di-(1-adamantyl)-imidazolium-chlorid mit NaH zu 1,3-Di(1-adamantyl)-imidazol-2-yliden umgesetzt, das in Form von farblosen Kristallen anfällt (Abb. C9).<sup>[42]</sup>

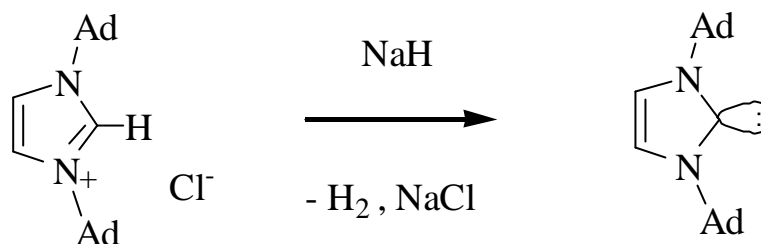


Abb. C9: Darstellung des 1,3-Di(1-adamantyl)-imidazol-2-yliden.

Die Verbindung ist unter Inertgasatmosphäre und Raumtemperatur stabil und schmilzt bei 240 - 241°C unzersetzt. Im Festkörper liegt das Molekül monomer mit einem planaren Fünfring vor. Der kleine N-C-N-Winkel am Carbenzentrum von 102.2(2)° deutet auf ein Singulettcarben hin.

Die enorme Stabilität dieser Verbindung ist auf elektronische Effekte zurückzuführen, die von den benachbarten Stickstoffatomen und der Doppelbindung ausgehen.

Die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen stehen mit dem leeren p-Orbital des Carbenkohlenstoffs in Wechselwirkung und stabilisieren, wie bereits früher ausgeführt, über dipolare Grenzstrukturen den Singulettzustand (Abb. C10 b, c). Auf der Basis von *ab initio* Rechnungen ordnet man den Singulett-Zustand etwa 80 kcal/mol unterhalb des Triplett-Zustandes ein.<sup>[43]</sup> Mit den beiden  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung und den vier p-Elektronen der Stickstoffatome bestehen unter Heranziehung der fünf parallelen p-Orbitale des Ringsystems sogar die Voraussetzungen für eine aromatische Delokalisierung als  $6\pi$ -System (Abb. C10 d).<sup>[44, 45]</sup>

Der aus dem freien p-Orbital folgende elektrophile Charakter des Carbenkohlenstoffatoms ist damit erheblich abgeschwächt. Der aromatische Charakter und der darauf beruhende Stabilisierungseffekt wird jedoch in der Literatur nach wie vor kontrovers diskutiert.<sup>[46, 47]</sup> Der mit dem freien Elektronenpaar am Kohlenstoffatom

verbundene nucleophile Charakter wird durch die benachbarten Stickstoffatome moderiert. Aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes zum Kohlenstoff wird über die C-N- $\sigma$ -Bindungen Elektronendichte vom Carbenzentrum abgezogen.<sup>[42, 48]</sup>

Eine ausschließlich kinetische Stabilisierung des reaktiven Zentrums durch die sterisch anspruchsvollen Adamantylreste kann aufgrund der Stabilität weiterer in der Folge dargestellter Imidazol-2-ylidene mit kleineren Resten (Beispielsweise 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden) ausgeschlossen werden.<sup>[49]</sup>

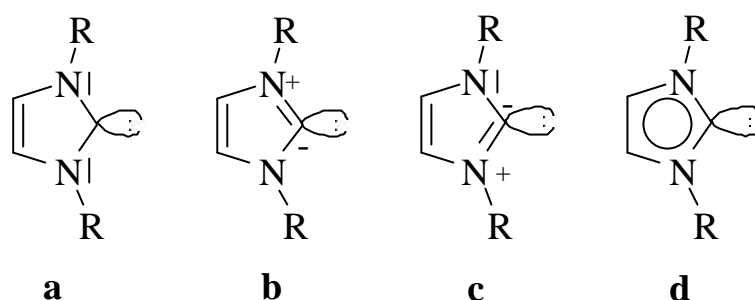


Abb. C10: Mögliche Grenzstrukturen der Imidazol-2-ylidene.

Eine Dimerisierung der Imidazol-2-ylidene zu den entsprechenden Olefinen wird unabhängig vom sterischen Anspruch der Reste nicht beobachtet. Interessant ist aber in diesem Zusammenhang, daß die analogen gesättigten Verbindungen durch einen zusätzlichen sterischen Schutz an einer Dimerisierung gehindert werden müssen. Gesättigte Systeme sind nur mit großen Liganden wie beispielsweise im 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden<sup>[50]</sup> oder 1,3-Di-<sup>t</sup>butyl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden<sup>[51]</sup> monomer erhältlich. Die Methyl-, Ethyl- und Isopropyl-Derivate sind zwar noch als Monomere darstellbar, dimerisieren aber in Lösung nach mehreren Tagen zu den entsprechenden Olefinen.<sup>[51]</sup> Diese Dimere der 4,5-Dihydroimidazol-2-ylidene sind nicht erst in den letzten zehn Jahren entdeckt worden, sondern wurden schon 1961 von Wanzlick am Beispiel des Bis[1,3-diphenyl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidens] untersucht. Schon damals wurde ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht postuliert.<sup>[52]</sup>

### 2.3 Silylene und Germylene auf Basis der homologen Imidazol-2-ylidene

Schon bald nach der Synthese des ersten stabilen Carbens durch Arduengo gelang auch die Darstellung des analogen Germylens<sup>[53]</sup> und Silylens.<sup>[54]</sup>

Das gesättigte Germylen entsteht entweder bei der Umsetzung von N,N'-Di(<sup>t</sup>butyl)-ethan-1,2-diamin mit Germaniumtetrachlorid und Triethylamin und anschließende Reduktion mit Li oder direkt bei der Reaktion von Germaniumdichlorid-Dioxanaddukt mit N,N'-Dilithio-1,2-di-(<sup>t</sup>butylamido)-ethan (Abb. C11). Der ungesättigte Heterozyklus kann als Dehydrierungsprodukt des gesättigten Zyklus gewonnen werden, er fällt aber auch aufgrund seiner offenbar größeren Stabilität bei der Darstellung des gesättigten Zyklus als Nebenprodukt an. Schließlich kann die ungesättigte Verbindung auch direkt durch die Umsetzung von N,N'-Dilithio-1,2-di-(<sup>t</sup>butylamido)-ethen mit Germaniumdichlorid-Dioxanaddukt erhalten werden.<sup>[53]</sup>

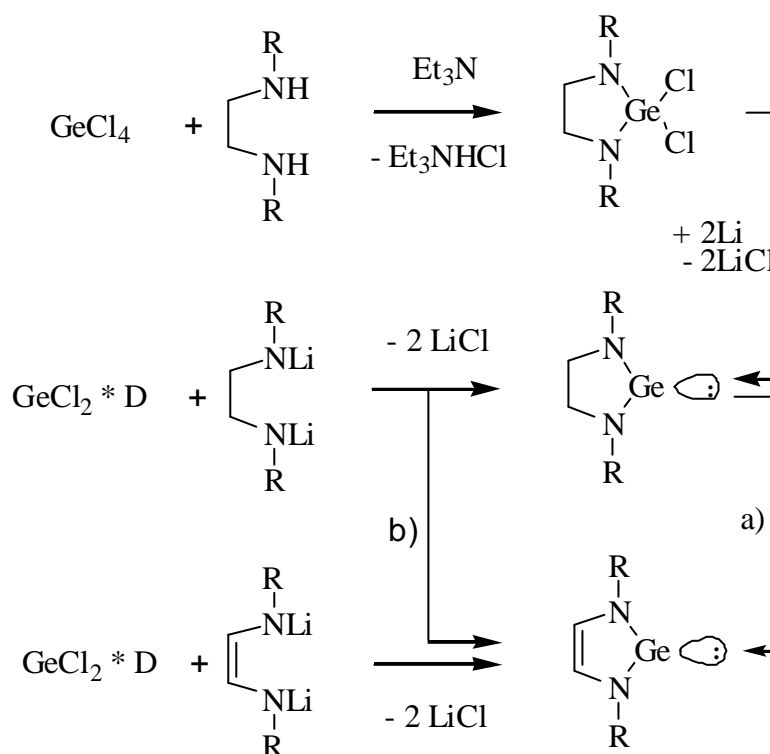


Abb. C11: Darstellung des gesättigten und ungesättigten Germylens.

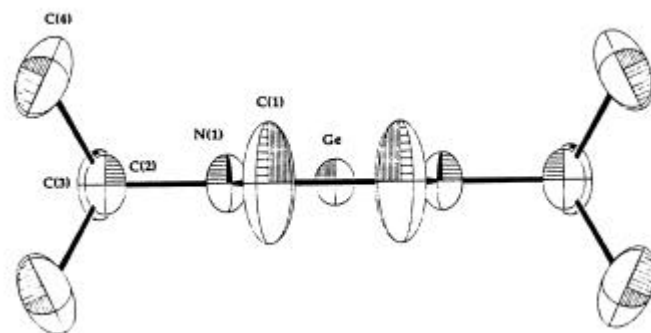
a) + [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NLi; - [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NH, -LiH; D = 1,4-Dioxan, R = <sup>t</sup>Bu.

b) formale Abspaltung von H<sub>2</sub>.

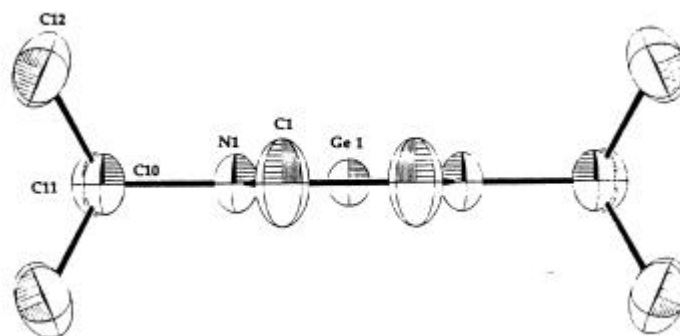
Das gesättigte sowie das ungesättigte Germylen konnten röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.<sup>[53]</sup>

Der gesättigte Zyklus (Abb. C12 a) scheint auf den ersten Blick einen fast planaren Ring aufzuweisen, jedoch handelt es sich wie an den großen Schwingungsellipsoiden und einer scheinbar zu kurzen C-C-Bindung erkennbar um eine Fehlordnung, in der sich die Ringkohlenstoffatome in den zwei möglichen Positionen einer *envelope*-Konformation befinden. Die Verfeinerung der Struktur nach diesem Modell liefert C-C- und C-N-Bindungslängen von 157.1(7) bzw. 145.9(4) pm und einen Ge-N-Abstand von 183.3(2) pm. Der N-Ge-N-Winkel beträgt 88.0°.

Der ungesättigte Zyklus (Abb. C12 b) ist dagegen streng planar mit Ge-N-Abständen von 185.6(1) pm und einem N-Ge-N-Winkel von 84.8°. Die ringinternen C-N- und C-C-Bindungen sind sich mit 138.4(1) und 136.4(1) pm sehr ähnlich.



a)



b)

Abb. C12: a) Festkörperstruktur von  $(\text{CH}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{Ge}$ .  
b) Festkörperstruktur von  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2\text{Ge}$ .

Das entsprechende ungesättigte Silylen kann durch die Reduktion des analogen Dichlorsilans mit Kalium dargestellt werden (Abb. C13).<sup>[54]</sup>

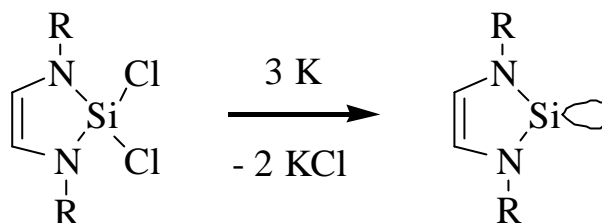


Abb. C13: Darstellung des zyklischen ungesättigten Silylens  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2\text{Si}$ .

Gasphasen-Elektronenbeugungsexperimente ergaben einen planaren Fünfring mit  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abb. C14). Die Si-N-Bindungsabstände betragen 175.3(5) pm, die C-N und C-C-Bindungsabstände 140.0(9) bzw. 134.7(21) pm. Der N-Si-N-Winkel beträgt  $95.4(1)^\circ$ . *Ab initio* Rechnungen bestätigen die strukturellen Daten für die Gasphase. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind dagegen aufgrund von Zwillingskristallbildung weniger zuverlässig.<sup>[54]</sup>

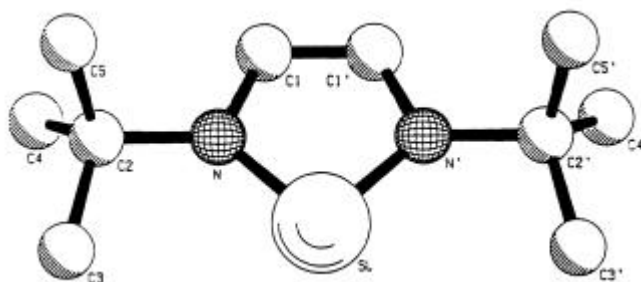


Abb. C14: Modellstruktur von  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2\text{Si}$ .

Das gesättigte Silylen wurde durch Reaktion von lithiiertem N,N'-Di-<sup>t</sup>butylethandiamin mit Siliciumtetrafluorid und anschließende Reduktion mit Riecke-Magnesium dargestellt. Die Verbindung ist weniger stabil als das ungesättigte Silylen, sie liegt im Festkörper dimer vor, sublimiert aber als Monomer.<sup>[55, 56]</sup>

Die genannten Germylene und Silylene sind (abgesehen vom gesättigten Silylen) im Festkörper monomer. Es kann analog zu den Carbenen eine Stabilisierung durch dipolare Grenzstrukturen angenommen werden. Der teilweise aromatische Charakter ist im Fall der ungesättigten Zyklen ebenfalls nachweisbar.<sup>[56]</sup> Die Ergebnisse von *ab initio* Rechnungen zeigen, daß die Effekte qualitativ mit denen der Carbene vergleichbar sind, jedoch quantitativ geringer ausfallen.<sup>[44, 45, 57]</sup>

Die aufgrund der internen Stabilisierung hier ausbleibende Dimerbildung ist bei anderen Silylenen und Germylenen keineswegs unbekannt. Einfache Dialkyl-, Diaryl- und Disilylderivate des zweiwertigen Siliciums und Germaniums treten aufgrund fehlender interner Stabilisierung als Disilylene und Digermylene mit einer homonuclearen Doppelbindung auf.<sup>[58]</sup>

#### 2.4 Kationische [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]nitrenium-, -phosphenium- und arsenium-Heterozyklen

Wie die voranstehenden Kapitel gezeigt haben, sind die Heteroimidazolsysteme besonders geeignet, Elemente E der 14. Gruppe in der ungewöhnlichen Koordinationszahl 2 zu stabilisieren. Die entsprechenden Nitrenium-, Phosphenium- und Arsenium-Kationen sind isoelektronische Systeme mit Stickstoff, Phosphor oder Arsen als jeweils zweifach-koordiniertes Heteroatom.

Im folgenden soll nur auf die Darstellung und Eigenschaften der Phosphenium-<sup>[59, 60]</sup> und Arseniumkationen<sup>[61]</sup> genauer eingegangen werden. Bezüglich der Nitreniumionen sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[62]</sup>

Die Darstellung von Phospheniumkationen des genannten Typs erfolgt über die Umsetzung von N,N'-Dilithio-1,2-di-(<sup>t</sup>butylamido)-ethen mit Siliciumtetrachlorid und anschließende Metathese mit Phosphortrichlorid (Abb. C15).<sup>[59]</sup> Das resultierende Produkt ist ionisch aufgebaut und besteht aus dem gesuchten Phospheniumkation und einem Chloridanion. Den gesättigten nichtaromatischen Phosphorheterozyklus erhält man durch Umsetzung von 1,2-Di-(<sup>t</sup>butylamino)-ethan mit Phosphortrichlorid. Im Gegensatz zum ungesättigten System dissoziiert dieses Produkt nicht zu einem Ionenpaar.<sup>[60]</sup>



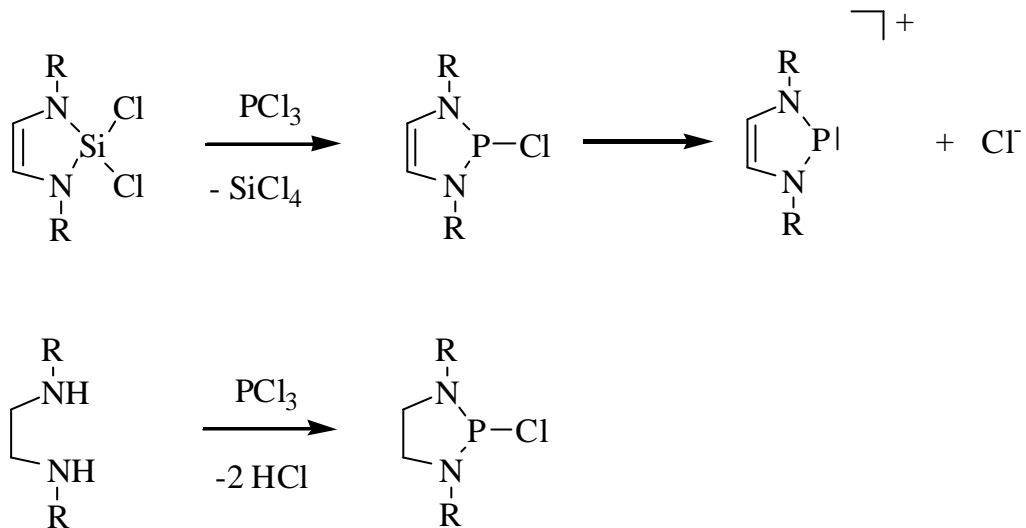
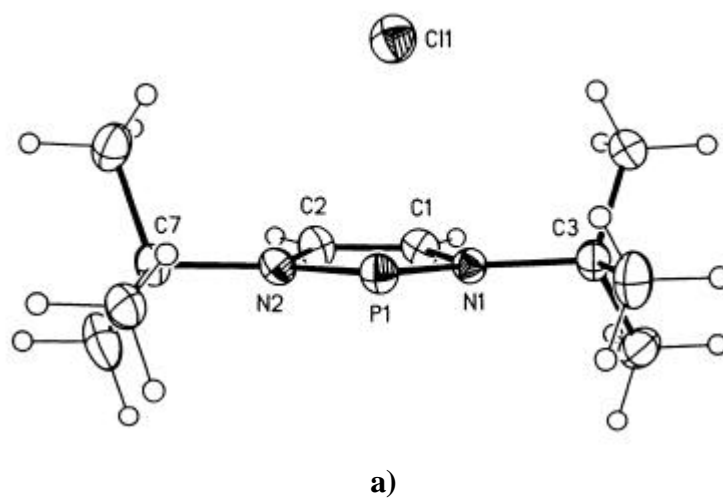


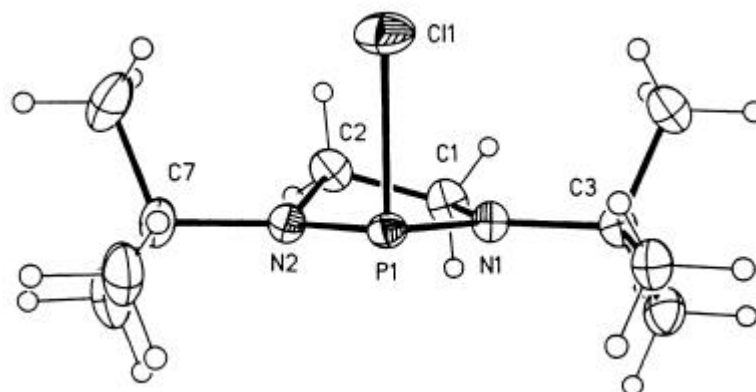
Abb. C15: Darstellung von  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2\text{P}^+ \text{Cl}^-$  und  $(\text{CH}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{P}\text{Cl}$ .

Beide Verbindungen konnten röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (Abb. C16).<sup>[60]</sup>

Der ungesättigte Fünfring (Abb. 16 a) ist planar und der P-Cl-Abstand mit 275.9(2) pm sehr lang. Die ringinternen N-C- und C-C-Bindungsabstände sind mit 137.9(3) und 134.7(3) ppm ähnlich.

Der gesättigte Zyklus (Abb. C16 b) nimmt die übliche *envelope*-Konformation ein. Der P-Cl-Abstand beträgt 231.36(7) pm.





b)

Abb. C16: a) Festkörperstruktur von  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2\text{P}^+ \text{Cl}^-$ .  
 b) Festkörperstruktur von  $(\text{CH}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$ .

Die Darstellung der entsprechenden Arsenverbindung gelingt über die Umsetzung von N,N'-Dilithio-ethan-1,2-di-(<sup>t</sup>butylamid) mit Arsenrichlorid, den analogen gesättigten Heterozyklus kann man aus N,N'-Dilithio-ethan-1,2-di-(<sup>t</sup>butylamid) und Arsenrichlorid erhalten. Beide Produkte wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Ihre Strukturen gleichen denen der homologen Phosphorverbindungen.<sup>[61]</sup>

## 2.5 Anionische [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I)-Heterozyklen

### 2.5.1 *Ab initio*-Berechnungen von zyklischen [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I)-Anionen

Anionische [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I)-Komplexe vom Typ I (Abb. B1 und C17), die zu den bereits besprochenen zyklischen ungesättigten Germylenen und Arseniumkationen isoelektronisch sind, sind nicht literaturbekannt. Darüberhinaus kennt man noch keine isoelektronischen Borate und Alanate. Allerdings wurden bereits

*ab initio*-Rechnungen für diese Verbindungsklasse mit den Elementen Bor, Aluminium, Gallium und Indium durchgeführt.<sup>[63, 64]</sup>

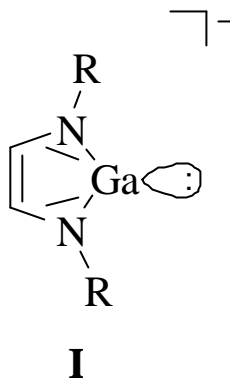


Abb. C17: [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I)-Anionen.

Die Moleküle sind Minima auf der Potentialhyperfläche und eine Geomerieoptimierung ergibt planare Fünfringe. Mit negativer Ladung ergibt sich für diese Spezies eine isoelektronische Beziehung zu den Carbenen, Silylenen und Germylenen. Die beiden freien Elektronen des Metallzentrums sind gepaart, entsprechend einem Singulett-Grundzustand. Die Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand wird für das Galliummolekül zu  $28.1 \text{ kcalmol}^{-1}$  berechnet.<sup>[63]</sup>

### 2.5.2 [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]-Komplexe des zwei- und dreiwertigen Galliums

In Arbeiten der letzten Jahre war es bereits möglich, einige [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]-Komplexe des zwei-<sup>[65]</sup> und dreiwertigen<sup>[65, 66]</sup> Galliums darzustellen. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer potentiellen Reduzierbarkeit zu Gallat(I)-Komplexen hier von unmittelbarem Interesse. Besonders bedeutungsvoll ist das Resultat der Umsetzung von  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$  Dioxan mit N,N'-Dilithium-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid) zu Bis[*cis*-ethen-1,2-di-(<sup>t</sup>butylamid)Gallium(II)], einem Digallanderivat mit Ga-Ga-Bindung (Abb. C18).<sup>[65]</sup> Die Umsetzung verläuft nicht ohne Bildung eines Nebenproduktes, dem radikalischen Gallium(III)-bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid)]. Die

beiden Produkte ließen sich nicht trennen, so daß ein Cokristall röntgenstrukturanalytisch untersucht werden mußte. Die Ga-Ga-Bindungslänge beträgt 233.3(1) pm und ist damit vergleichsweise kurz. Die beiden Ringsysteme stehen aufgrund der sterischen Effekte der <sup>t</sup>Butylgruppen orthogonal zueinander.

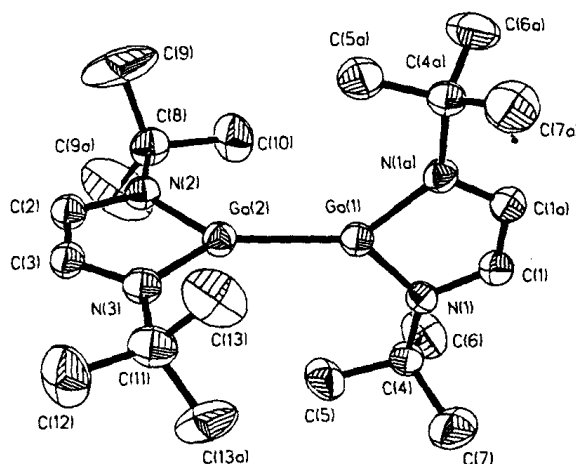


Abb. C18: Festkörperstruktur von Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid)Gallium(II)].

Darüberhinaus existieren einige Gallium(III)-[*cis*-ethen-1,2-di(alkylamid)]-Komplexe<sup>[65, 66]</sup>. Unter den dafür eingesetzten Syntheseverfahren interessiert hier vor allem die Umsetzung von <sup>t</sup>Butyl-galliumdichlorid mit N,N'-Dilithio-*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid), die zu <sup>t</sup>Butyl-gallium(III)-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid)] führt, und dessen Festkörperstruktur in Abbildung C19 dargestellt ist.<sup>[66]</sup> Die Lewis-sauren Galliumzentren stabilisieren sich über intermolekulare N-Ga-Donor-Akzeptor-Bindungen. Die dabei entstehenden C<sub>2</sub>-symmetrischen Dimere enthalten einen Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring mit Ga-N-Bindungslängen von Ga-N(1) 205.6(12) und Ga-N(1') 204.1(8) pm. Die restlichen den Fünfringen angehörigen Ga-N-Bindungen sind mit 192.8(5) pm etwas kürzer. Der Vierring ist mit Winkeln von nahezu 90° annähernd rechteckig. Die Fünfringe stehen trans zu der durch den Vierring definierten Ebene und ergeben für den Trizyklus eine sesselförmige Anordnung.

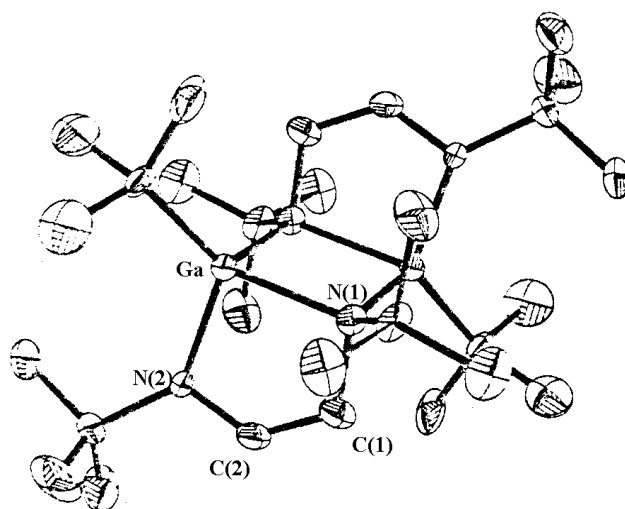


Abb. C19: Festkörperstruktur von dimerem <sup>1</sup>Butyl-gallium(III)-[*cis*-ethen-1,2-(<sup>1</sup>butyldiamid)].

Relevant für die Substanzklasse der gesättigten Heterozyklen ist die Synthese der *cis*-Ethen-1,2-di-(<sup>1</sup>propylamid)-Komplexe des dreiwertigen Galliums. Die Darstellung erfolgte über die Hydrogallierungsreaktion von N,N'-Di-(<sup>1</sup>propyl)-1,4-diazabutadien mit H<sub>3</sub>GaNMe<sub>3</sub>. Der resultierende Fünfring dimerisiert nach Art des oben angeführten ungesättigten <sup>1</sup>Butyl-gallium(III)-[*cis*-ethen-1,2-di-(<sup>1</sup>butylamids)].<sup>[67]</sup>

### 3. Gallium(I) in Sauerstoffheterozyklen

#### 3.1 Substitution der Stickstoffatome durch Sauerstoffatome in [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I)-Komplexen

Imidazol-2-yliden-artige Sauerstoffheterozyklen und analoge zyklische Silylene und Germylene sind nicht bekannt. Man kennt auch noch keine isoelektronischen Verbindungen mit niedervalenten Elementen der 13. Gruppe. Dennoch gibt es einige Hinweise, die eine erfolgreiche Darstellung solcher Komplexe in Aussicht stellen (Abb. C20).

Die Sauerstoffatome könnten einerseits die für eine dipolaren Grenzstrukturen notwendigen freien Elektronenpaare liefern und sollten andererseits aufgrund ihrer

Elektronegativität in der Lage sein, Elektronendichte über die  $\sigma$ -Sauerstoff-Element-Bindungen abziehen. Damit müßten sie insgesamt für die Stabilisierung der niedervalenten Zentren alle notwendigen Voraussetzungen erfüllen.

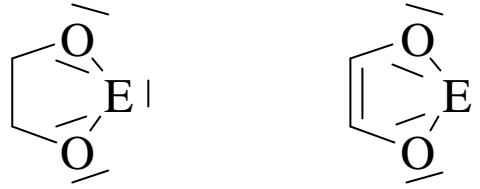


Abb. C20: Schematische Darstellung der gesättigten und ungesättigten Element-Sauerstoff-heterozyklen. E = C; Si, Ge oder (B, Al, Ga)  $\bar{}$ .

Die strukturellen Befunde des 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxalan-2-ylum-Carbokations (Abb. C21 und C22) belegen den elektronenliefernden Charakter der Sauerstoffatome in diesem eng verwandten elektronendefizitären System.

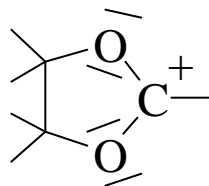


Abb. C21: Das 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxalan-2-ylum-Carbokation. Die Methylgruppen sind als Striche angedeutet.

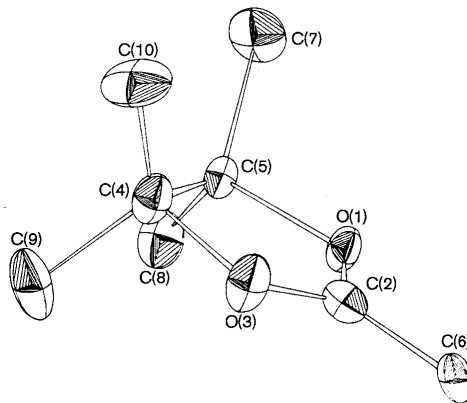


Abb. C22: Festkörperstruktur des 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxalan-2-ylum-Carbokations.

Die C-O-Bindungslängen deuten einen partiellen Doppelbindungscharakter an. Das Fünfringsystem ist, obwohl teilweise gesättigt, planar. Die vier Methylgruppen stehen gestaffelt, da der Verlust an Mesomerieenergie des Systems durch eine Ringverdrillung anscheinend größer wäre als der bei einer Ringverdrillung unter Abbau der sterischen Wechselwirkung erzielbare Energiegewinn.<sup>[68]</sup>

Die Existenz und Struktur des 4,5,9,10-Oktamethyl-dioxaborolan-2-yl-dioxaborolans ist ein Hinweis auf die Tragfähigkeit der Stickstoff-Sauerstoffanalogie beim Übergang zu den Elementen der 13. Gruppe. Die im Vergleich zu anderen Dialkoxiboranen kurzen B-O-Bindungen zeigen erheblichen BO- $\pi$ -Bindungscharakter an (Abb. C23). Die Fünfringe sind planar und liegen in einer Ebene.<sup>[69]</sup>

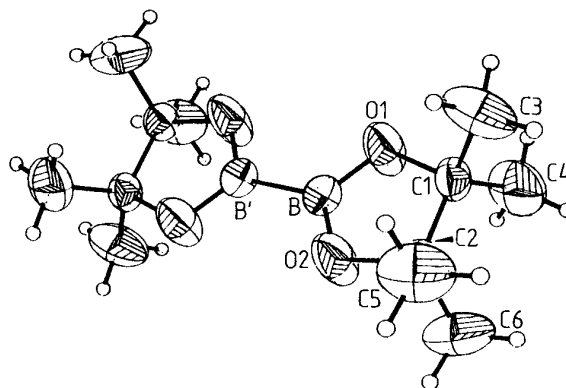


Abb. C23: Festkörperstruktur von 4,5,9,10-Oktamethyl-dioxaborolan-2-yl-dioxaborolan.

Wenn auch noch keine sauerstoffhaltigen niedervalenten Galliumverbindungen mit direkter Analogie zu den oben angeführten *cis*-Ethen-1,2-diamido-Gallat(I)-Komplexen untersucht wurden, gab es dennoch Anstrengungen, Galliumdisauerstoff-Struktureinheiten für die Stabilisierung von niedervalentem Gallium zu nutzen. So wurde ein Gallium(II)- $\beta$ -Diketonat realisiert. Bei der Umsetzung von  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$  mit Natrium(tmhd) (tmhd = 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat) erhält man neben einigen Nebenprodukten Chlorogallium(II)(tmhd) als dimeres Molekül mit einer zentralen Ga-Ga-Bindung (Abb. C24).<sup>[70]</sup> Das Molekül besitzt kristallographische  $\text{C}_2$ -Symmetrie, die Ga-Ga-Bindungslänge beträgt 239.6(3) pm. Der  $\beta$ -Diketonatligand ist jeweils annähernd symmetrisch an das zugehörige Galliumatom mit vergleichsweise

kurzen Ga-O-Bindungslängen von 188.8(6) und 188.9(6) pm gebunden. Die Galliumatome sind vierfach koordiniert.

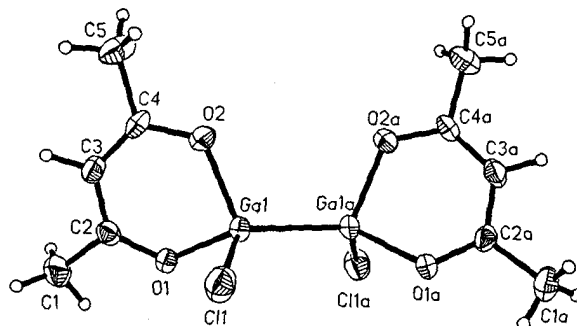


Abb. C24: Festkörperstruktur von Chlorogallium(II)(tmhd) (tmhd = 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat).

### 3.2 *cis*-Ethen-1,2-diolat- und *cis*-Ethan-1,2-diolat-gallium-Komplexe

*cis*-Ethen-1,2-diolat- sowie *cis*-Ethan-1,2-diolat-Komplexe sind weder vom einwertigen noch vom dreiwertigen Gallium bekannt. Die dem gesuchten Strukturmotiv am ehesten nahekommenden Verbindungen sind zyklische 1-Alkoxy-2-alkoholat-Komplexe, die eine Galliumalkoholatbindung und eine Ethersauerstoff-Gallium-Donor-Akzeptor-Bindung enthalten.

Bei der Umsetzung von Trimethylgallium mit 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-ethanol oder 2-Methoxyphenol entstehen jeweils die entsprechenden zyklischen Galliumsauerstoff-Komplexe (Abb. C25).<sup>[71]</sup>

Im Festkörper kommt es über weitere intermolekulare Ga-O-Brücken zur Dimerisierung über ein zentrales rautenförmiges Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierringmotiv. Die Galliumatome sind durch drei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatome pentakoordiniert.



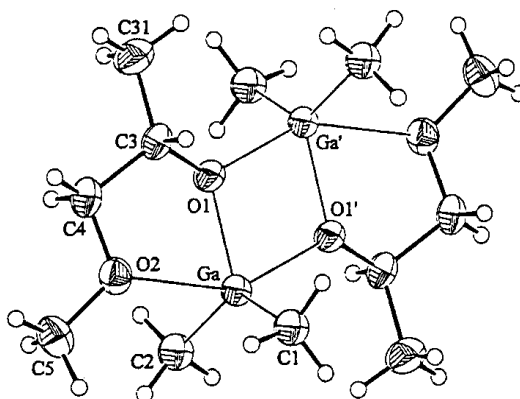
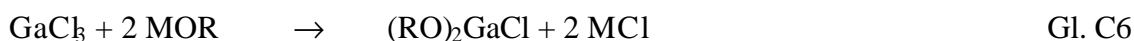
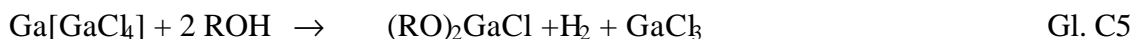


Abb. C25: Festkörperstruktur von Dimethylgallium-1-methoxy-2-propanolat.

Die vierringinternen Ga-O-Bindungen sind fast gleich lang und liegen zwischen 191.4 und 193.9 pm. Die dative Bindung des Ethersauerstoffatoms zum Galliumatom ist wesentlich länger mit Werten zwischen 244.2 und 262.4 pm. Die O-Ga-O-Winkel innerhalb der Vierringe und innerhalb der Fünfringe sind mit  $71.4^\circ$  bzw.  $78.0^\circ$  stark verengt.

### 3.3 Di(alkoholat)gallium(III)-halogenide

Di(alkoholat)gallium(III)-halogenide sind aufgrund ihrer Reduzierbarkeit wichtige potentielle Vorstufen für die Erzeugung von Di(alkoholat)gallat(I)-Komplexen. Zyklische Verbindungen dieser Art sind wie bereits angemerkt noch nicht bekannt. Aber auch azyklische Analoga sind bisher kaum untersucht. Eine Vorschrift aus dem Jahr 1968 beschreibt die Darstellung von Di(methanolat)- und Di(ethanolat)-gallium(III)-chloriden durch Umsetzung von  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$  mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Alkohols.<sup>[72]</sup> Nach Reaktionsgleichung C5 erfolgt unter Wasserstoffabspaltung die Bildung von Di(alkoholat)gallium(III)-chloriden. Darüberhinaus wird die Umsetzung von zwei äquivalenten Alkalimetallalkoholat mit Galliumtrichlorid nach Gleichung C6 beschrieben.



Die Umsetzung gelingt jedoch nur für die Methyl- und Ethylhomologen, die Verwendung größerer organischer Reste führt zur Ausscheidung von elementarem Gallium oder zur Verharzung der Reaktionsmischungen. Bei direkter Umsetzung von Galliumtrichlorid mit den Alkoholen findet nicht die gewünschte Alkohololyse des Chlorids statt, sondern es entstehen einfache Koordinationsverbindungen.

Die Gallium(III)-alkoholate sind weiße, in gebräuchlichen organischen Solventien unlösliche feinpulvrige Substanzen. Die Verbindungen sind röntgenamorph und überraschend unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Aufgrund der geschilderten Eigenschaften ist keine Aussage über den strukturellen Aufbau möglich, insgesamt kann aber von einem hochmolekularem, koordinativ polymeren Aufbau ausgegangen werden. Ein strukturell charakterisiertes Di(alkoholat)gallium(III)-chlorid jüngeren Datums ist das über die Umsetzung von  $[\text{ClGa}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_3]_2$  mit 2,4,6-Trimethylphenol synthetisierte Di(2,4,6-trimethylphenolat)gallium(III)-chlorid, das als potentieller Precursor für Di(alkoholat)gallium(I)-Verbindungen diskutiert wird. Die Kristallstruktur wurde für das Methylaminaddukt bestimmt (Abb. C26).<sup>[73]</sup>

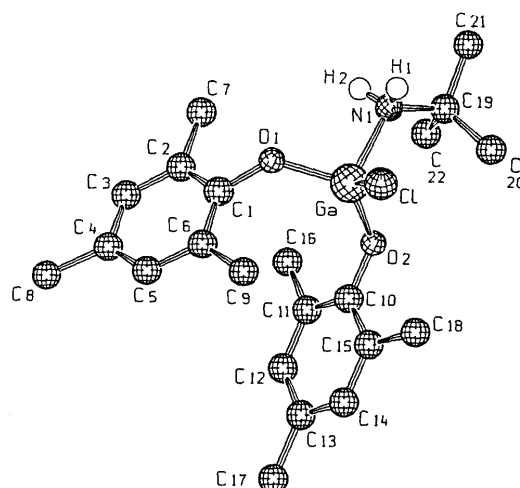


Abb. C26: Festkörperstruktur von Di(2,4,6-trimethylphenolat)gallium(III)-chlorid-Methylaminaddukt.

## D Neue Ergebnisse

### 1. Synthese von [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chloriden und -hydriden

Die Darstellung von Gallium(I)-Organylen gelingt, wie aus Abschnitt C 1.1.1 Gl. C2 zu entnehmen ist, über die reduktive Dehalogenierung von Organo-gallium(III)-halogeniden. Diese Synthesestrategie ist auch Grundlage der hier durchgeführten Reaktionsschritte. Die speziell in dieser Arbeit für die Synthese von [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallat(I) benötigten Vorstufen können bei der Reaktion von wasserfreiem Galliumtrichlorid und N,N'-Dilithium-ethen-1,2-dialkylamid durch Salzeliminierung synthetisiert werden. Die Produkte werden über zwei nachfolgende Reduktionsschritte zum gewünschten Gallium(I)-Fünfring umgesetzt (Abb. D1 zeigt die Syntheseroute).

Als bisher noch nicht beschriebene Alternative zur reduktiven Dehalogenierung wird die thermische Zersetzung von Diorganyl-gallium(III)-hydriden untersucht. Dabei will man sich die im allgemeinen thermische Labilität der Galliumwasserstoffbindung<sup>[74, 75, 76]</sup> zunutze machen. Beispielsweise beginnt Dichlorgallan sich bei Temperaturen über 0°C zu Galliumtetrachlorogallat und Wasserstoff zu zersetzen, bei Temperaturen von 150°C ist die Zersetzung quantitativ.<sup>[74]</sup> Die Darstellung des dafür benötigten [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-hydrids kann über eine Salzeliminierung bei der Reaktion von Dichlorgallan mit N,N'-Dilithium-ethen-1,2-di(alkylamid) erfolgen (Abb. D1).

Um den sterischen Einfluß der Alkylgruppen auf Struktur und Stabilität der Zielverbindungen zu untersuchen, werden die Reste R an den Stickstoffatomen variiert (R = <sup>t</sup>Butyl, <sup>h</sup>Hexyl und <sup>i</sup>Propyl). Die entsprechenden [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chloride mit den Alkylgruppen <sup>t</sup>Butyl und <sup>h</sup>Hexyl sowie das [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydrid können rein dargestellt und isoliert werden. Die Verwendung von <sup>i</sup>Propylgruppen führt nur zu einem Produktgemisch.

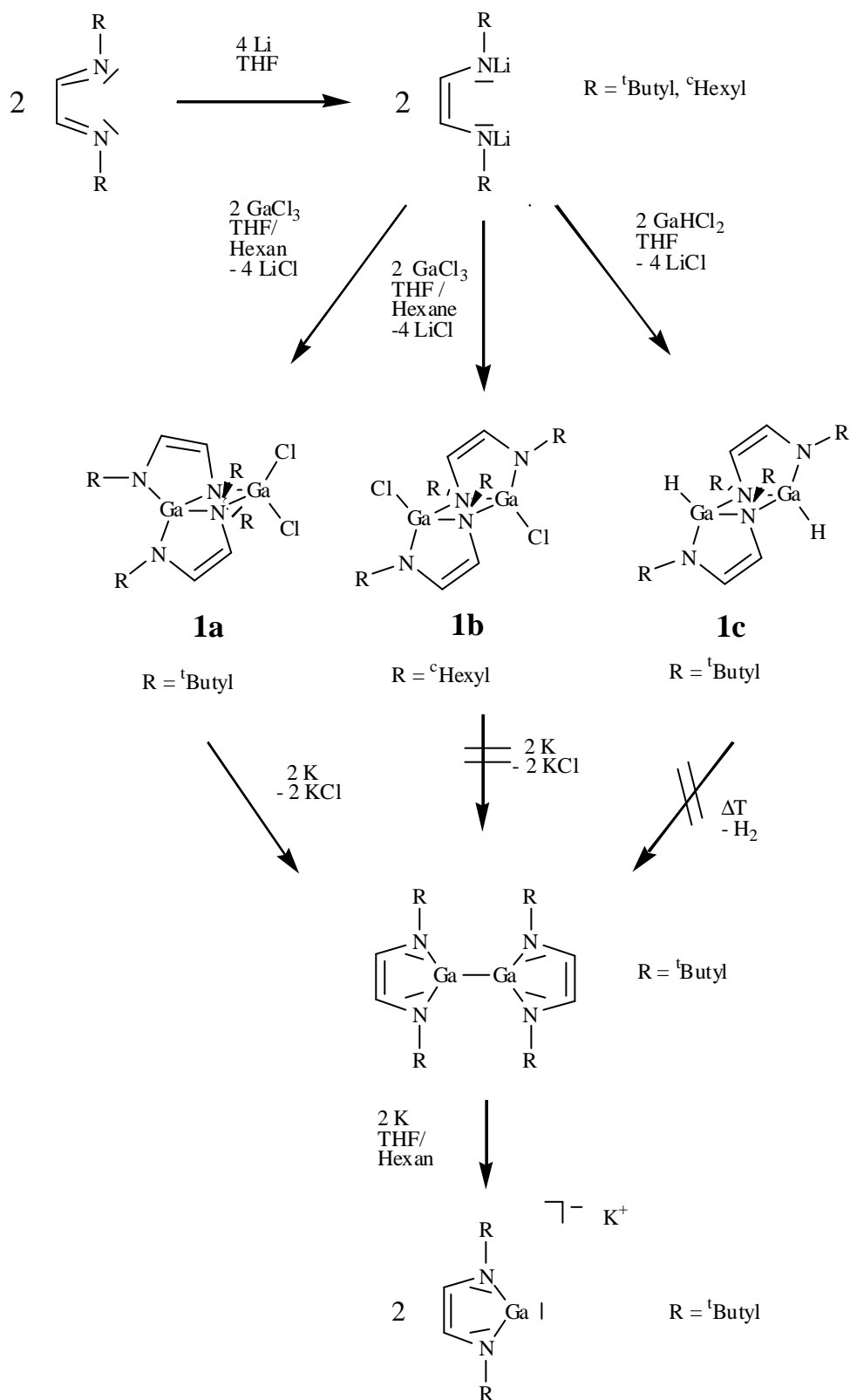


Abb. D1: Synthesepan zur Darstellung der [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chloride **1a**, **1b** und des -hydrids **1c** sowie der weiteren Umsetzungen.

## 1.1 [cis-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chloride

### 1.1.1 Synthese und Charakterisierung von [cis-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-chlorid, **1a**

Die Synthese gelingt durch die Reaktion von N,N'-Dilithium-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid) mit einem Äquivalent wasserfreiem Galliumtrichlorid in einem Hexan-THF-Gemisch bei 0°C. Die Lösung färbt sich nach vollständiger Zugabe des Chlorids rasch tiefdunkelgrün. Die Farbe ist auf das Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-Radikal zurückzuführen, das gegen Ende der Reaktion als Nebenprodukt (Abb. D2) gebildet wird. Die Bildung lässt sich durch sofortiges Abbrechen der Reaktion nach Zugabe des Chlorids und rasches Aufarbeiten etwas zurückdrängen, jedoch nicht ganz vermeiden. Die Trennung der Produkte gelingt nur durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan und unter großem Substanzverlust.

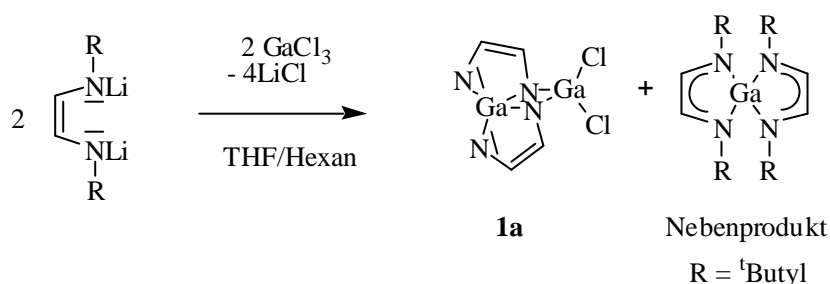


Abb. D2: Synthese von [cis-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-chlorid **1a**. Die Alkylreste R sind zur besseren Übersicht bei **1a** nicht dargestellt.

**1a** wurde mit den gängigen NMR-spektroskopischen, massenspektrometrischen und elementaranalytischen Methoden charakterisiert. Wie schon in Abbildung D1 und D2 angedeutet, dimerisieren die bei der Salzeliminierung entstehenden Fünfring-Monomere unter Aufhebung der C<sub>2</sub>-Symmetrie des Ligandgerüsts zu trizyklischen Systemen. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigen deshalb Signale für zwei unterschiedliche CHN-<sup>t</sup>Bu-Einheiten.

Im olefinischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums erkennt man zwei Dubletts bei  $\delta = 6.35$  und  $5.23$  ppm mit Kopplungskonstanten von  $4.62$  Hz. Im aliphatischen Bereich findet man zwei Singulets für die zwei unterschiedlichen  $^1\text{Bu}$ gruppen bei  $\delta = 1.32$  und  $1.12$  ppm. Analog zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum den beiden unterschiedlichen  $\text{CHN-}^1\text{Bu}$ -Einheiten entsprechend je zwei Signalsätze für die olefinischen Kohlenstoffatome und für die  $^1\text{Bu}$ reste.

Die CI-Massenspektren zeigen den Molekülpeak der dimeren Spezies  $[(\text{CHN-}^1\text{Bu})_2\text{GaCl}]_2$  ( $m/z = 544$ ).

### 1.1.2 Festkörperstruktur von **1a**

Zitronengelbe quaderförmige Einkristalle der Verbindung **1a** konnten durch Umkristallisieren aus Pentan bei  $-28^\circ\text{C}$  gewonnen und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. **1a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit einer außergewöhnlich großen Elementarzelle ( $V = 18468 \text{ \AA}^3$ ), die nicht weniger als 28 monomere Moleküle enthält. Wie aus Abbildung D3 hervorgeht, enthält die asymmetrische Einheit dreieinhalb Dimere. Das halbe Dimer weist kristallographische  $C_2$  Symmetrie auf, wobei die zweizählige Achse auf der Verbindungslinie der Galliumatome Ga(41) und Ga(42) liegt.

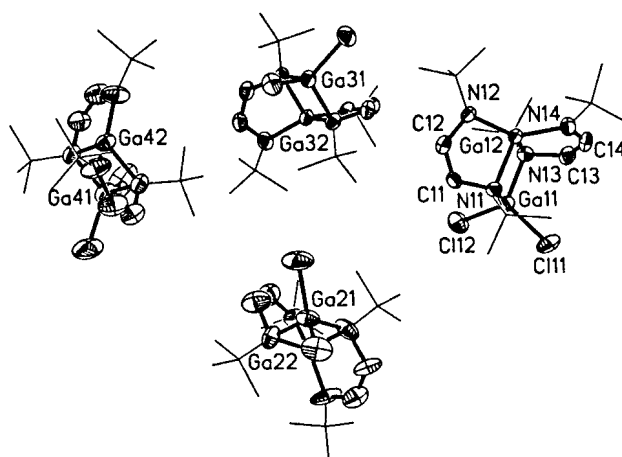


Abb. D3: Asymmetrische Einheit von **1a**. Die  $^1\text{Bu}$ gruppen sind vereinfacht als Strichformeln angegeben.

Die Molekülparameter sind für die vier kristallographisch unterschiedlichen Dimere annähernd gleich, so daß die weitere Beschreibung anhand eines ausgewählten Moleküls stellvertretend für die restlichen Moleküle durchgeführt werden kann (Abb. D4). Wie man anhand der Abbildung erkennen kann, hat die Dimerisierung unter Ligandenumverteilung stattgefunden, wobei je ein Chlor- und ein Amidstickstoffatom an beiden Galliumatomen die Plätze getauscht haben. Es entsteht eine trizyklische Struktur mit zwei unterschiedlichen Galliumatomen, eines ist tetraedrisch von vier Stickstoffatomen, das andere von zwei Chlor- und zwei Stickstoffatomen umgeben. Im Zentrum des Moleküls befindet sich ein nahezu quadratischer Gallium-Stickstoff-Vierring, an dem die beiden Fünfringe von benachbarten Kanten ausgehend nach entgegengesetzten Seiten zeigen.

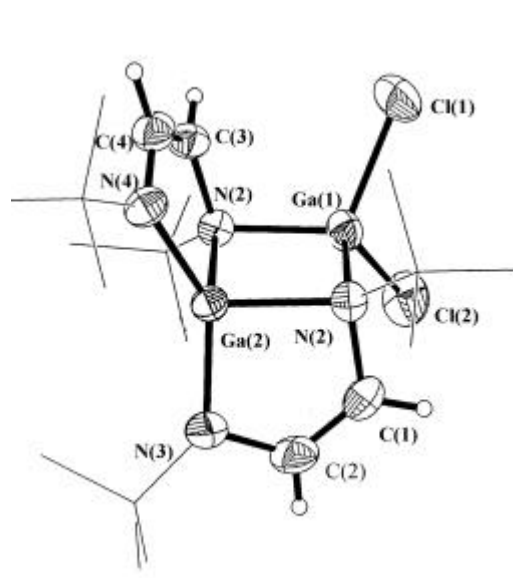


Abb. D4: Festkörperstruktur von *[cis-Ethen-1,2-di(tert-butylamido)]gallium(III)-chlorid 1a*. Die tert-Butylgruppen sind vereinfacht als Strichformeln dargestellt.

Bindungslängen: Ga(2)-N(1) 203.1, Ga(2)-N(3) 184.6, Ga(2)-N(2) 204.7, Ga(2)-N(4) 185.7, Ga(1)-N(2) 197.9, Ga(1)-N(2) 197.9, Ga(1)-Cl(1) 217.1, Ga(1)-Cl(2) 217 pm.

Bindungswinkel: N(1)-Ga(2)-N(3) 92.2(2)°, N(4)-Ga(2)-N(2) 91.7(2)°, Cl(1)-Ga(1)-Cl(2) 104.80(9)°.

### 1.1.3 Synthese und Charakterisierung von [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>ε</sup>hexylamido)]-gallium(III)-chlorid, **1b**

Die Synthese wird mittels der Reaktion von N,N'-Dilithium-ethen-1,2-di(<sup>ε</sup>hexylamid) mit einem Äquivalent wasserfreiem Galliumtrichlorid in Hexan/THF bei 0°C durchgeführt (Abb. D5). Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abdestilliert und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Hexan erhält man farblose Kristalle von **1b**.

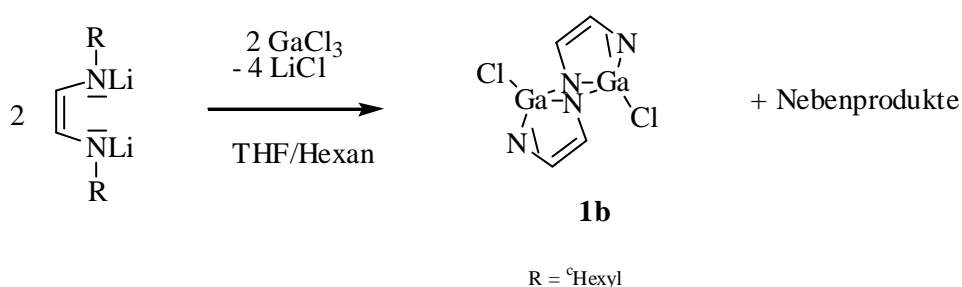


Abb. D5: Synthese von [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>ε</sup>hexylamido)]gallium(III)-chlorid **1b**. Die <sup>ε</sup>Hexylreste R sind zur besseren Übersichtlichkeit bei **1b** nicht dargestellt.

Die Charakterisierung wird mittels gängiger NMR-spektroskopischer, massenspektrometrischer und elementaranalytischer Methoden durchgeführt. Wie schon in Abbildung D1 und D5 angedeutet, dimerisieren auch hier die bei der Salzeliminierung entstehenden Fünfringe unter Aufhebung der C<sub>2</sub>-Symmetrie des Liganden zu trizyklischen Systemen. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigen aufgrund dessen wiederum Signale für zwei unterschiedliche CHN-R-Einheiten.

Im olefinischen Bereich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erkennt man zwei Dubletts bei δ = 6.37 und 5.18 ppm mit Kopplungskonstanten von 6.96 Hz. Im aliphatischen Bereich sind nur die Multipletts der *ipso*-Wasserstoffatome der <sup>ε</sup>Hexylreste bei δ = 3.29 und 2.98 ppm gesondert zuzuordnen, die übrigen Resonanzen erscheinen überlagert in einem breiten Multiplett von δ = 2.20 bis 0.86 ppm.



Analog zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls zwei Signalsätze für die olefinischen Kohlenstoffatome und für die Alkylreste.

Die CI-Massenspektren weisen einen Massenpeak für die dimere Spezies  $[(\text{CHN-hexyl})_2\text{GaCl}]_2$  ( $m/z$  648) auf.

#### 1.1.4 Festkörperstruktur von **1b**

**1b** kristallisiert aus Hexan bei  $-28^\circ\text{C}$  in farblosen Quadern mit der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und zwei monomeren Einheiten in der Elementarzelle. Durch intermolekulare N-Ga-Donor-Akzeptor-Bindungen kommt es zur Dimerisierung. Im Zentrum des so gebildeten Moleküls entsteht dabei ein  $\text{Ga}_2\text{N}_2$ -Vierring, an dessen gegenüberliegenden Kanten die Fünfringe in entgegengesetzte Richtungen weisend angeordnet sind. Im Mittelpunkt des Vierringes befindet sich ein kristallographisches Inversionszentrum (Abb. D6).

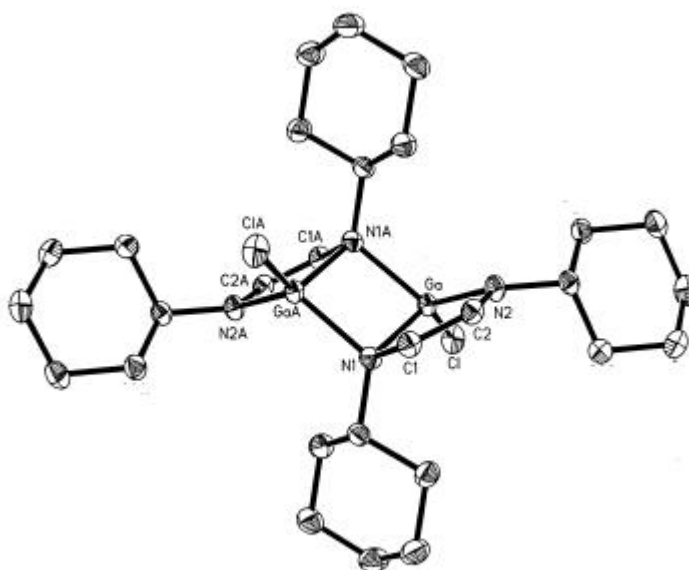


Abb. D6: Festkörperstruktur von **1b**.

Bindungslängen: Ga-N(2) 186.3(2), Ga-N(1) 201.7(2), Ga-N(1A) 198.6(2), Ga-Cl 215.5(1).

Bindungswinkel: N(2)-Ga-N(1)  $91.57(8)^\circ$ , N(1A)-Ga-N(1)  $87.76(8)^\circ$ , Ga-N(1)-Ga(A)  $92.24(8)^\circ$ ,

N(1A)-Ga-N(2)  $118.68(8)^\circ$ .

Die Bindungsabstände sind mit denen von Verbindung **1a** vergleichbar. Die Kanten des  $\text{Ga}_2\text{N}_2$ -Vierrings sind mit Werten von ca. 200 pm etwas länger als die übrigen Ga-N-Bindungen mit ca. 185 pm.

Im Kristallgitter ordnen sich die Moleküle in langen Reihen nebeneinander liegender Trizyklen an, wobei sich die  $\text{C}_6$ -Hexylreste übereinander stapeln (Abb. D7). Es sind jedoch keine diskreten sub-van-der-Waals-Kontakte zwischen den Molekülen festzustellen.

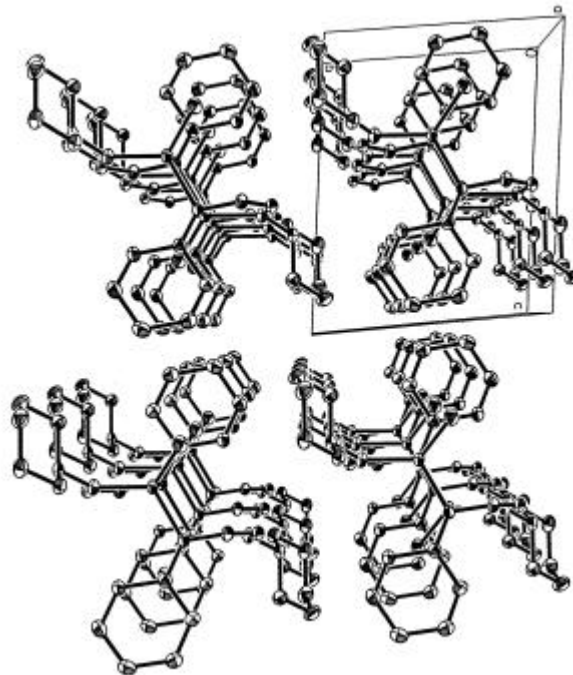


Abb. D7: Stapelung der Dimere (**1b**) im Kristallgitter. Sicht entlang der c-Achse.

## 1.2 [cis-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydride

### 1.2.1 Synthese von Dichlorgallan

Reines und lösungsmittelfreies Dichlorgallan wurde erstmals durch die quantitative Umsetzung von wasserfreiem Galliumtrichlorid mit 1.1 Äquivalenten Trimethylsilan dargestellt.<sup>[74]</sup> Hier konnte nun durch Verwendung von Triethylsilan, welches im Vergleich zu gasförmigem Trimethylsilan bei Raumtemperatur und Normdruck flüssig und zudem kommerziell erhältlich ist, die Synthese erheblich vereinfacht werden. Die Umsetzung erfolgt lösungsmittelfrei bei -

13°C und ist quantitativ (Abb. D8). Das gebildete Triethylchlorsilan kann bei 0°C im Vakuum vollständig abdestilliert werden. Aufgrund der thermischen Labilität von Dichlorgallan muß ein Erwärmen der Reaktionsmischung über 0°C unbedingt vermieden werden.

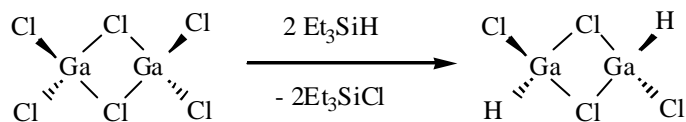


Abb D8: Darstellung von Dichlorgallan.

Die Identifizierung erfolgt u. a. über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, wobei ein stark verbreitertes Signal bei  $\delta = 5.51$  ppm den Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann.

### 1.2.2 Synthese und Charakterisierung von [*cis*-Ethen-1,2-di( $^t$ butylamido)]gallium(III)-hydrid, **1c**

Bei der Umsetzung von *N,N'*-Dilithium-ethen-1,2-di( $^t$ butylamid) mit einem Äquivalent Dichlorgallan bei -78°C in THF und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man ohne sichtbare Zersetzung des Dichlorgallans das Produkt **1c**. Nach Entfernen des THF im Vakuum und anschließendem Extrahieren mit Pentan erhält man nach erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels das Produkt **1c** in Form eines hellgelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 78 %.

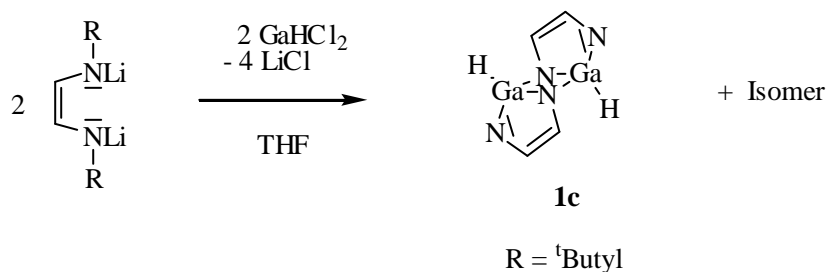


Abb. D9: Darstellung von [*cis*-Ethen-1,2-di( $^t$ butylamido)]gallium(III)-hydrid **1c**. Die  $^t$ Butyl-reste R sind zur besseren Übersichtlichkeit bei **1c** nicht dargestellt.

Die Charakterisierung erfolgt anhand NMR-spektroskopischer, massenspektrometrischer, elementaranalytischer und IR-spektrometrischer Methoden.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind im Vergleich zu denen von Verbindung **1a** und **1b** komplizierter, was auf die Bildung mehrerer Produkte hindeutet. Dabei handelt es sich offenbar um Isomere. Die Struktur eines der beiden Isomere konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden, die Konstitution des anderen ist noch nicht bekannt. Ein vierfacher Signalsatz weist auf vier verschiedene CHN- $^t\text{Bu}$  Einheiten hin. (Abb. D10 und D11). Wie bei der NMR-Spektroskopie von **1a** und **1b** bereits besprochen, erhält man durch die Dimerisierung zweier Monomere einen doppelten Signalsatz. Ein vierfacher Signalsatz sollte daher im Vorhandensein zweier isomeren Dimere begründet sein. Verbindung **1a** und **1b** zeigen bereits zwei Arten von Monomerverknüpfungen an, eine dritte Möglichkeit ist die Verknüpfung nach Art von **1b**, jedoch mit *cis*-ständigen Fünfringen. Diese wannenförmige Anordnung des Trizyklus wurde schon bei vergleichbaren Aluminiumkomplexen<sup>[77]</sup> mit gesättigtem Liganden beobachtet ( $\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{N}$  anstelle von  $\text{NCH=CHN}$ ).

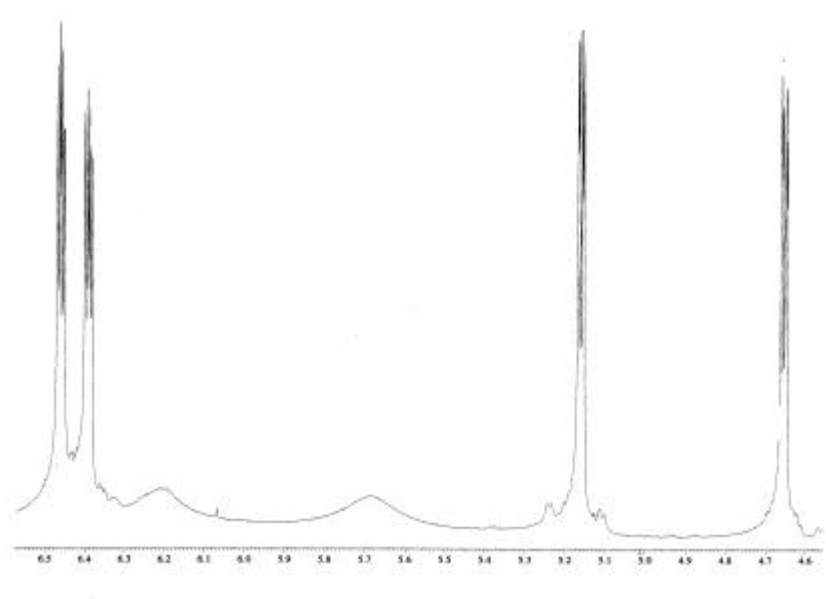


Abb. D10: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von [*cis*-Ethen-1,2-di( $^t$ butylamido)]-gallium(III)-hydrid **1c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur.

Die Signale der olefinischen Protonen ( $\delta = 6.46, 6.38, 5.15$  und  $4.65$  ppm) können paarweise über eine  $^3\text{J}$ -Kopplungskonstante von  $4.0$  Hz bzw.  $4.4$  Hz einander zugeordnet werden. Eine

zweite kleinere  $^4\text{J}$ -Kopplung von 1.1 bzw. 2.9 Hz zu den an Gallium gebundenen Wasserstoffatomen führt zur Aufspaltung zum Pseudoquartett. Letztere zeigen nur zwei stark verbreiterte Signale ( $\delta = 6.19$  und  $5.67$  ppm). Die  $^t$ Butylgruppen ergeben bei der gewählten Feldstärke drei Signale ( $\delta = 1.28$ ,  $1.23$  und  $1.21$  ppm) von denen eines wegen Signalüberlagerung doppelte Intensität aufweist. Die Verteilung der Signalintensitäten weist auf ein Isomerengemisch von 1 : 1 hin.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert ebenso einen vierfachen Signalsatz und kann mit den Befunden der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie gut in Einklang gebracht werden.

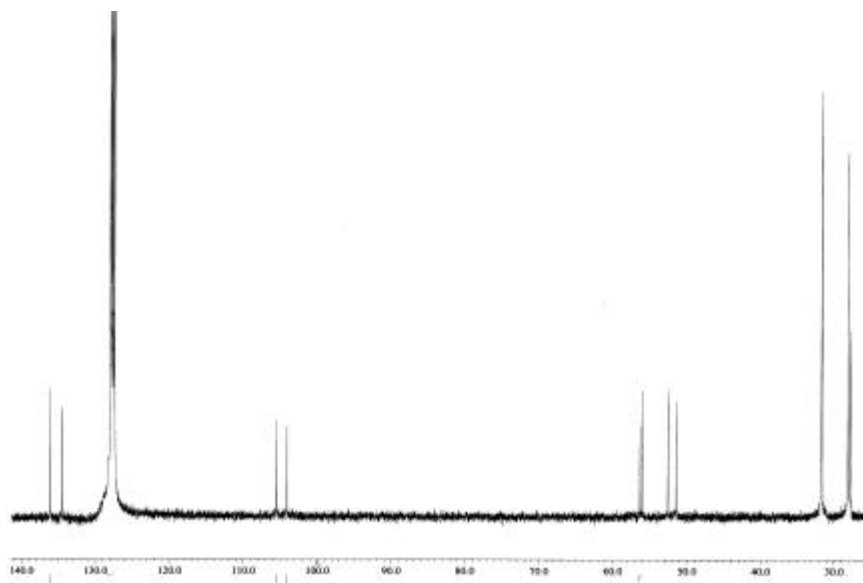


Abb. D11:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von [*cis*-Ethen-1,2-di( $^t$ butylamido)]gallium(III)-hydrid **1c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur. Methylgruppen:  $\delta = 31.73$ ,  $31.69$ ,  $28.15$ ,  $27.86$  ppm; quartäre Kohlenstoffatome:  $\delta = 56.35$ ,  $56.06$ ,  $52.57$ ,  $51.47$  ppm; olefinische Kohlenstoffatome:  $\delta = 136.10$ ,  $134.56$ ,  $105.46$ ,  $104.02$  ppm.

Von Hochtemperatur-NMR-Untersuchungen mußte wegen der limitierten Stabilität der Verbindung in Lösung abgesehen werden.

Weitere Informationen liefert die IR-Spektroskopie. Im Bereich der Ga-H-Streckschwingungen sind zwei Banden bei  $1917.7$  und  $1927.1$   $\text{cm}^{-1}$  deutlich zu unterscheiden,

die den beiden isomeren Dimeren zugeordnet werden können. Sie sind verglichen mit dem Edukt Dichlorgallan ( $2018\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[74]</sup> um ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im CI-Massenspektrum entspricht der Mutterpeak der Masse des Dimeren  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2(\text{tBu})_2\text{GaH}]_2$  ( $m/z = 476$ ). Diese Beobachtung stützt die Vermutung, daß zwei sich rein in der Konstitution unterscheidende Dimere vorliegen. Die Elementaranalyse bestätigt die daraus geforderte Zusammensetzung.

### 1.2.3 Festkörperstruktur von **1c**

Farblose Einkristalle von **1c** erhält man aus einer Pentanlösung bei Raumtemperatur durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels. Die Kristalle enthalten nur ein Isomer, welches in seiner Konstitution Verbindung **1b** entspricht. Die Moleküle sind fehlgeordnet, die Struktur konnte aber verfeinert werden, indem ein Modell angewendet wurde, das beiden Positionen Rechnung trägt (Abb. D12).

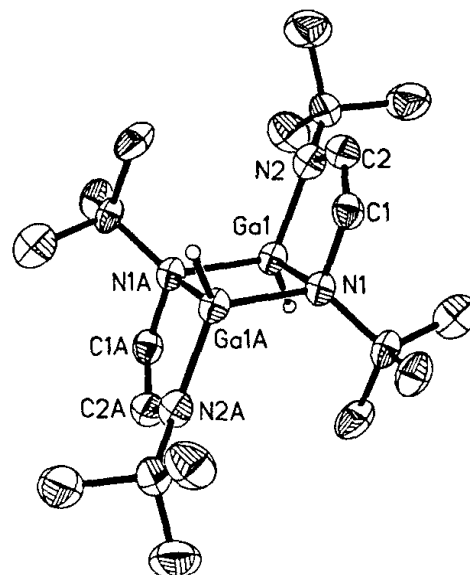


Abb. D12: Festkörperstruktur von **1c**.

Bindungslängen: Ga(1)-N(1)  $200.4(3)$ , Ga(1)-N(2)  $186.7(6)$ , Ga(1)-N(1A)  $202.1(3)$ .

Bindungswinkel: N(2)-Ga(1)-N(1)  $90.4(2)^\circ$ , N(1A)-Ga(1)-N(1)  $86.4(1)^\circ$ , Ga(1)-N(1)-Ga(1A)  $93.7(1)$ , N(1A)-Ga1-N(2)  $113.5(2)$ .

**1c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die strukturellen Daten des zentralen Trizyklus unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Verbindung **1b**. Die zwei Fünfringe sind in einer an einen Sessel erinnernden Form am zentralen Ga-N-Vierring angeordnet.

Für das andere in Lösung existierende Isomer kann vorläufig kein verbindlicher Strukturvorschlag gemacht werden. Bei Raumtemperatur stehen offenbar beide Isomere durch auf der NMR-Zeitskala langsame Umwandlung miteinander im Gleichgewicht, und nur eines der beiden Isomere kristallisiert aus, vermutlich bestimmt durch seine geringere Löslichkeit.

#### 1.2.4 Reaktivität von [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydrid, **1c**

Um Einfluß auf das intermolekulare Donor-Akzeptor-Verhalten der Verbindung zu nehmen, wurde **1c** mit verschiedenen stark basischen Reagenzien wie Triethylamin, Lithiumdimethylamid und NaH umgesetzt. Mit dem neutralen Donor Triethylamin beobachtet man keine Reaktion. Die anionischen Donoren Dimethylamid und Hydrid jedoch sind in der Lage, die dimere Struktur aufzubrechen und in vollständiger Reaktion die entsprechenden Addukte **2a** und **2b** zu bilden (Abb D13). Die Umsetzung erfolgte jeweils in THF bei Raumtemperatur.

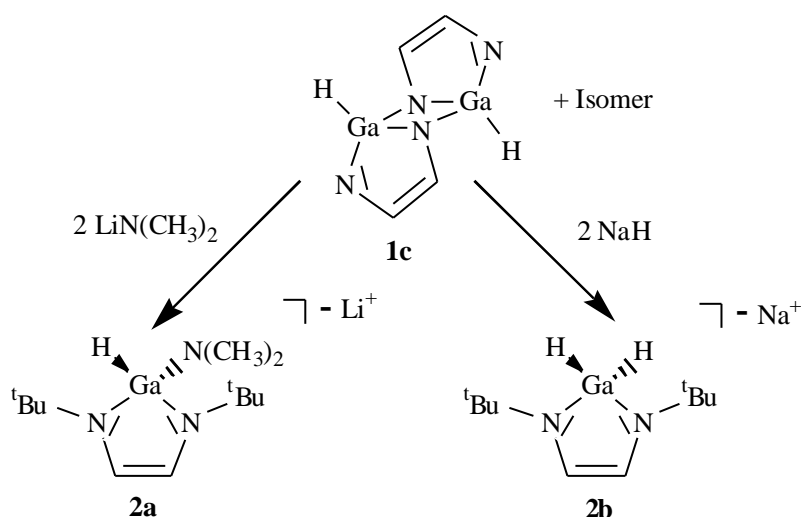


Abb. D13: Reaktionen von **1c** (Isomerengemisch) mit Lithiumdimethylamid und NaH. Die <sup>t</sup>Butylreste R sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Man erkennt anhand der einfachen Signalsätze, daß sich ausgehend vom Isomerengemisch nur einheitliches Produkt mit symmetrisch koordiniertem Ligand bildet. Die Integration der Spektren zeigt eine 1 : 1 Zusammensetzung von Ligand und Donor. Daraus kann auf den in Abbildung D13 angedeuteten Aufbau von **2a** und **2b** geschlossen werden. Im IR-Spektrum von Verbindung **2a** findet man nur eine Bande bei  $1814.3\text{ cm}^{-1}$ , die der Ga-H-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Sie liegt im Vergleich zum Edukt um ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Von Verbindung **2b** konnte aufgrund der extremen Empfindlichkeit kein zuverlässiges IR-Spektrum aufgenommen werden.

Zur Abklärung der thermischen Stabilität von **1c** im Hinblick auf die geplanten weiteren Versuche wurde das Temperaturverhalten der Verbindung in weiten Bereichen untersucht. Die ursprünglichen Erwartungen, wonach eine thermisch labile Ga-H-Bindung vorliegen sollte, haben sich nicht bestätigt. Die Substanz ist im Festkörper bis weit über  $100^\circ\text{C}$  stabil und sublimiert bei dieser Temperatur im Ölpumpenvakuum. Weiteres Erhitzen führt zu unkontrollierter Zersetzung. Die erhoffte einheitlich verlaufende Abspaltung von Wasserstoff, die eine definierte Ga(II)-Vorstufe hätte liefern können, trat nicht ein.

### 1.3 Isomerie von dimeren [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chloriden und -hydriden

Wie aus den Abschnitten D 1.1 und D 1.2 hervorgeht, treten bei den Verbindungen **1a**, **1b** und **1c** aufgrund der Dimerbildung Konstitutionsisomere auf (Abb. D14 **a - c**). In den neu hinzugekommenen Röntgenstrukturanalysen und in den Literaturberichten<sup>[66, 77]</sup> (Abb. C19) sind die Isomere **a** und **b** verwirklicht. **1c** liegt in Lösung als Isomerengemisch vor, wobei nur eines der beiden Isomere auskristallisiert.

Isomer **c** wurde auch bei einer Aluminiumverbindung<sup>[77]</sup> mit gesättigtem Liganden  $\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{N}$  (anstelle von  $\text{NCH=CHN}$ ) gefunden.

Die Isomere **b** und **c** unterscheiden sich lediglich durch *cis*- (wannenförmig) und *trans*- (sesselförmig) ständige Fünfringe, die beiden Galliumatome sind jeweils äquivalent. Isomer **a**,



das bisher nur bei Verbindung **1a** beobachtet wird, entsteht durch Ligandumverteilung, wobei ein Stickstoff- und ein Chloratom die Plätze tauschen. Im Gegensatz zu **b** und **c** sind die Galliumatome in **a** inäquivalent.

Da man im Kristallgitter der Verbindungen **1a -1c** keine sub-van-der-Waals-Kontakte zwischen den Dimeren findet, die einen maßgeblichen Einfluß auf die Struktur haben könnten, ist das Auftreten der jeweiligen Isomere auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Substituenten zurückzuführen.

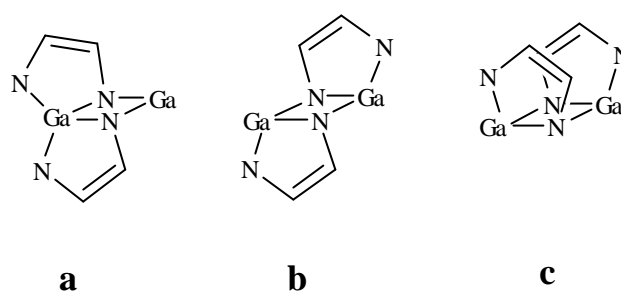


Abb. D14: Isomerie der dimeren [*cis*-Ethen-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chloride und-hydride. Zur Vereinfachung sind die Reste R an den Stickstoffatomen sowie die Chlorid- bzw. Hydridliganden nicht abgebildet.

## 2. [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I) - ein anionisches Carben-Analogon

### 2.1 [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]-gallat(I), **3**

Die Reduktion des [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-chlorids **1a** zu Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)gallium(II)] und anschließend zum [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I)-Anion gelingt mit dem Alkalimetall Kalium (Abb. D15). Die analoge Reduktion von [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>c</sup>hexylamido)]gallium(III)-chlorid **1b** führt nur zu Produktgemischen und zu elementarem Gallium.

Unter den drei leichteren Alkalimetallen hat sich Kalium als Reduktionsmittel als besonders geeignet erwiesen. Dazu erzeugt man durch Sublimation an der Innenseite eines Kolbens einen Kaliumspiegel, der eine große reaktive Oberfläche bietet, die eine saubere Reduktion ohne die Bildung von Nebenprodukten gewährleistet. Darüberhinaus ist das bei der Reduktion gebildete Kaliumchlorid in THF vergleichsweise schlechter als Natrium- oder Lithiumchlorid löslich und läßt sich damit direkt und quantitativ aus dem Reaktionsgemisch entfernen.

Als Zielprodukt erhält man das Kaliumsalz des anionischen Galliumheterozyklus. Da die Analogie zum Arduengo-Carben nur im freien Anion gewährleistet ist, muß das Kation, um einen Kation-Anion-Kontakt zu vermeiden, anderweitig koordinativ abgesättigt werden. Aufgrund dessen wird bei der Synthese der Kaliumkomplexbildner 18-Krone-6 zugegeben.

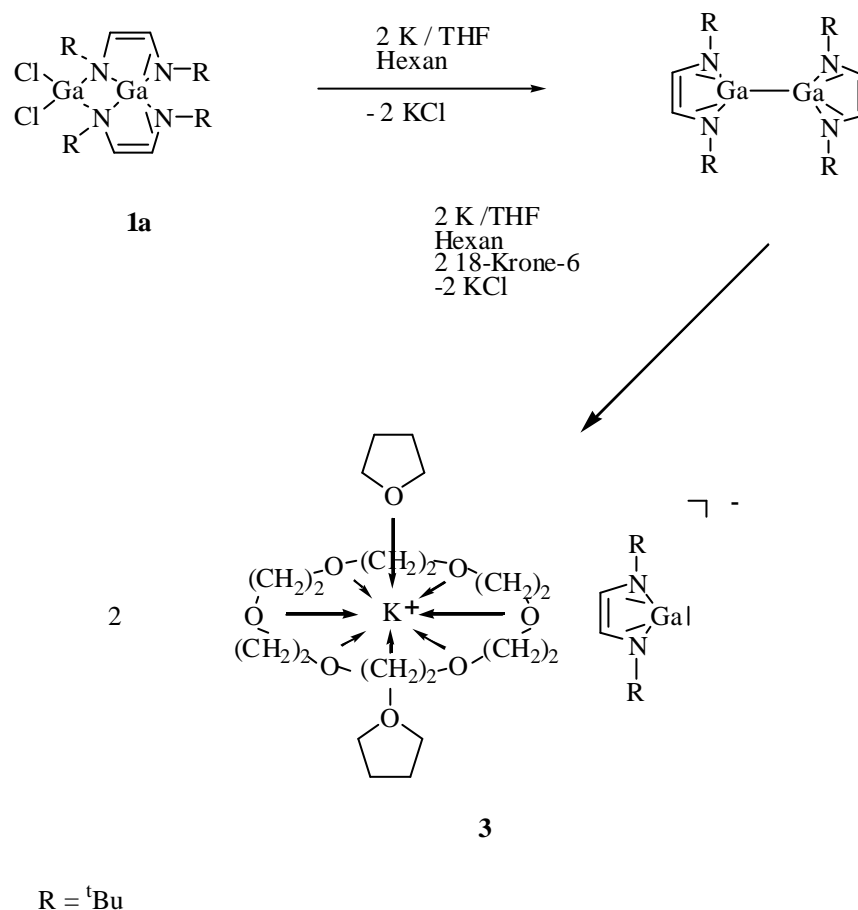


Abb. D15: Darstellung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butyl-amido)]gallat(I) **3**.

### 2.1.1 Synthese und Charakterisierung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]- [*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I), **3**

Die besten Ergebnisse erzielt man mit einer Eintopfsynthese, bei der auf eine nur unter hohem Substanzverlust durchführbare Isolierung der Zwischenprodukte verzichtet wird. Eine aus Lithiummetall und N,N'-Di-<sup>t</sup>butyl-1,4-diazabutadien dargestellte Lösung von N,N'-Dilithiumethen-1,2-di-<sup>t</sup>butylamid in THF wird bei 0°C langsam mit einer Hexanlösung von wasserfreiem Galliumtrichlorid versetzt. Galliumtrichlorid wird dabei im leichten Überschuß eingesetzt, um eine rasche und vollständige Salzeliminierung sicherzustellen. Nur so wird die Bildung von Nebenprodukten zurückgedrängt. Die Hexan-THF-Lösung wird nach abgeschlossener Salzeliminierung, die man an der dunkelgrünen Farbe der Lösung erkennt, durch Filtration von gebildetem Lithiumchlorid abgetrennt und direkt in ein Gefäß mit internem Kaliumspiegel überführt. Nach ca. 11 Tagen hat **1a** vollständig abreagiert und man erhält nahezu quantitativ Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)gallium(II)] (Abb. D15). Der exakte Endpunkt wird dabei mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Proben ermittelt. Die als Zwischenprodukt erhaltene Gallium(II)-Verbindung ist bereits literaturbekannt<sup>[65]</sup> (Abb. C18) und kann anhand der bekannten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten identifiziert werden. Die im Unterschied zu **1a** symmetrische Anordnung der Liganden liefert einfache Spektren. So erscheint im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Signal im olefinischen (6.63 ppm) und eines im aliphatischen Bereich (1.40 ppm), und im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erkennt man entsprechend drei Signale (117.0, 54.5 und 33.8 ppm).<sup>[65]</sup> Die Verbindung wurde zur vollständigen Charakterisierung vorsorglich auch in einer separaten Reaktion isoliert und mittels CI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse identifiziert.

Für den nächsten Reaktionsschritt wird die erhaltene Lösung von gebildetem Kaliumchlorid abfiltriert und einem weiteren Kaliumspiegel ausgesetzt. Unter Zusatz des Kalium-Komplexbildners 18-Krone-6 (2.64 g, 10 mmol) ist die Reaktion innerhalb von 24 Stunden beendet. Das Produkt **3** wird aus der verbleibenden Reaktionslösung quantitativ erhalten. Die Charakterisierung erfolgt über <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie sowie über MALDI-TOF-Massenspektrometrie und Elementaranalyse.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen aufgrund der symmetrischen Anordnung des Ligandensystems ein ähnlich einfaches Signalmuster wie die Vorstufe Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)gallium(II)].

Das Signal der olefinischen Protonen ist aber aufgrund der niedrigen Oxidationsstufe des Galliumatoms zu höherem Feld verschoben und liegt bei  $\delta = 6.13$  ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt das Signal der olefinischen Kohlenstoffatome bei 114.9 ppm. Damit befinden sich die Resonanzen der Protonen- bzw. Kohlenstoffatome des Ringsystems jeweils im aromatischen Bereich und deuten somit auf Ringstromeffekte hin.

Die Anionen-MALDI-TOF-Massenspektrometrie konnte die Identität des Anions  $[(t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$  ( $m/z = 237$ ) ebenfalls bestätigen.

Neben Verbindung **3**, deren Ausbeute 20% (bezogen auf die eingesetzte Menge Ligand *N,N'*-Di-<sup>t</sup>butyl-1,4-diazabuta-1,3-dien) beträgt, erhält man ein weiteres Produkt, das bei der Abtrennung des gelben Feststoffs **3** durch Filtration in der Lösung zurückbleibt. Verzichtet man auf die Abtrennung von **3**, entfernt das Lösungsmittel vollständig im Vakuum und charakterisiert den Rückstand durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, so erhält man die Signalsätze beider Produkte. Das unbekannte Nebenprodukt trägt nur ein Singulett bei  $\delta = 5.26$  ppm und ein Singulett bei  $\delta = 1.16$  ppm zum Gesamtspektrum bei. Das Intensitätsverhältnis der Resonanzen von 1 : 9 weist auf einen auch hier symmetrisch gebundenen Liganden hin. Ein Vergleich der Intensitäten des Produktes **3** mit denen des unbekanntes Nebenproduktes ergibt ein Verhältnis 1 : 4 im Einklang mit der Ausbeute von **3** von 20 %. Eine Aufklärung der Struktur des unbekanntes Nebenproduktes scheiterte bisher am schlechten Kristallisationsverhalten der Verbindung. Die NMR-Spektren und ein Peak im MALDI-TOF-Massenspektrum ( $m/z = 405$ ) deuten aber darauf hin, daß es sich um ein Salz mit dem Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(III)]-Anion handelt. Die Stöchiometrie probleme der Kationsolvatation (THF, Kronenether) sind vermutlich ein wesentlicher Grund für die uneinheitliche Kristallisation und die wechselnden analytischen Daten. Wie unten gezeigt wird (Kap. 2.3), ist das Lithiumsalz des gleichen Anions in reiner Form isolierbar.

### 2.1.2 Festkörperstruktur von **3**

Zitronengelbe Einkristalle können aus einer THF-Lösung durch Kühlen auf  $-28^\circ\text{C}$  gewonnen werden. **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der Elementarzelle. Das Kaliumkation befindet sich im Zentrum eines 18-Krone-6-Moleküls, die

noch freien apikalen Koordinationsplätze werden durch den Kontakt zu Sauerstoffatomen zweier THF-Moleküle abgesättigt (Abb. D16). Die Zusammensetzung wird durch die Elementaranalyse bestätigt.

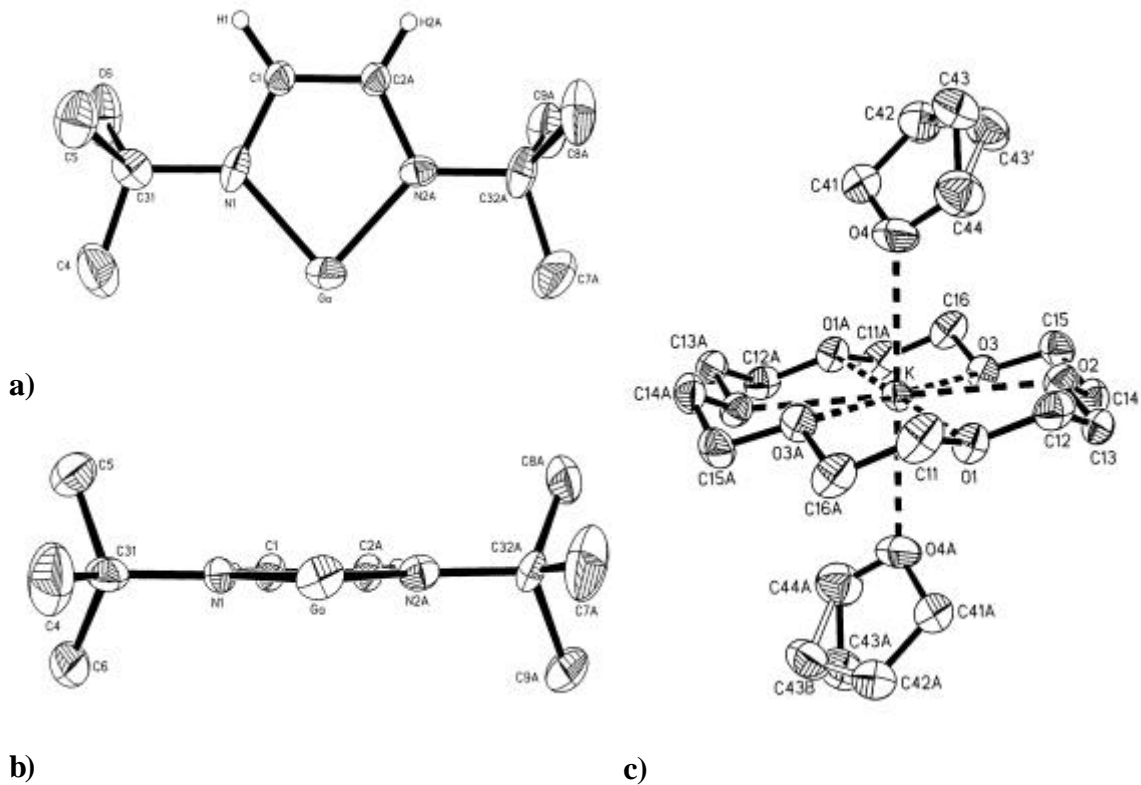


Abb. D16: Festkörperstruktur von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>4</sup>butylamido)]gallat(I) **3**.

- a) Aufsicht auf das Anion.  
 b) Seitenansicht des Anions.  
 c) Seitenansicht des Kations.

Die Anionen sind im Kristall fehlgeordnet, jedoch gelang eine Verfeinerung der Struktur, indem ein Modell verwendet wurde, das zwei Lagen in der Zelle Rechnung trägt. Der Gallaheterozyklus ist planar und weist annähernd  $C_{2v}$ -Symmetrie auf, der N-Ga-N-Winkel beträgt  $81.8(3)^\circ$ , die Ga-N-Bindungsabstände sind im Mittel  $198.5(6)$  pm lang. Die

ringinternen C-N- und C-C-Bindungsabstände unterscheiden sich mit Werten von 138.0 pm für die C-C- und im Mittel 136.7 pm für die C-N-Bindungen nur marginal. Neben der NMR-Spektroskopie geben diese strukturellen Daten ebenfalls einen Hinweis auf eine  $\pi$ -Elektronendelokalisierung.

Im Kristallgitter gibt es keine sub-van-der-Waals-Kontakte zwischen Kationen und Anionen (alle C-H-Ga-Abstände sind größer als 3.83 Å). Das Galliumatom ist damit eindeutig nur zweifach koordiniert und es kann ihm die formale Oxidationsstufe +I zugeordnet werden. Sein freies Elektronenpaar und die von den flankierenden Stickstoffatomen gelieferten beiden Elektronenpaare ergeben ein Elektronensextett, das der elektronischen Struktur des unter Abschnitt C 2.2 beschriebenen Arduengo-Carbens entspricht.

Ein Vergleich mit der Struktur des verwandten Germylens<sup>[53]</sup> (C 2.3 und Abb. C12 b) zeigt, daß sich die beiden Spezies in ihrer Konstitution und sogar in den Bindungswinkeln und Bindungslängen sehr ähnlich sind. Auffällig ist nur der Ga-N-Bindungsabstand, der mit 198.5(6) pm um 13 pm länger ist als der Ge-N-Bindungsabstand. Hierin drückt sich die anionische Ladungsdichte am Metall aus.

## 2.2 Lithium-bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(III), 4

Wie in Kapitel D 2.1 beschrieben erwies sich ein kleiner Überschuß an wasserfreiem Galliumtrichlorid für die Synthese von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I) **3** als vorteilhaft. Dieser Zusatz ermöglicht eine rasche und vollständige Salzeliminierung. Arbeitet man ohne Überschuß oder bricht das Experiment etwas zu früh ab und verfährt ansonsten analog der oben dargestellten Reaktionsfolge, so erhält man nach sechs Tagen Reaktionszeit mit Kalium ein Produktgemisch, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben den Signalen von Verbindung **1a** und denen des ersten Reduktionsproduktes Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(II)] einen dritten bisher unbekanntem Signalsatz enthält. Es stellte sich heraus, daß dieser auf den anionischen Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]<sub>2</sub>gallat(III)-Komplex **4** zurückgeht.

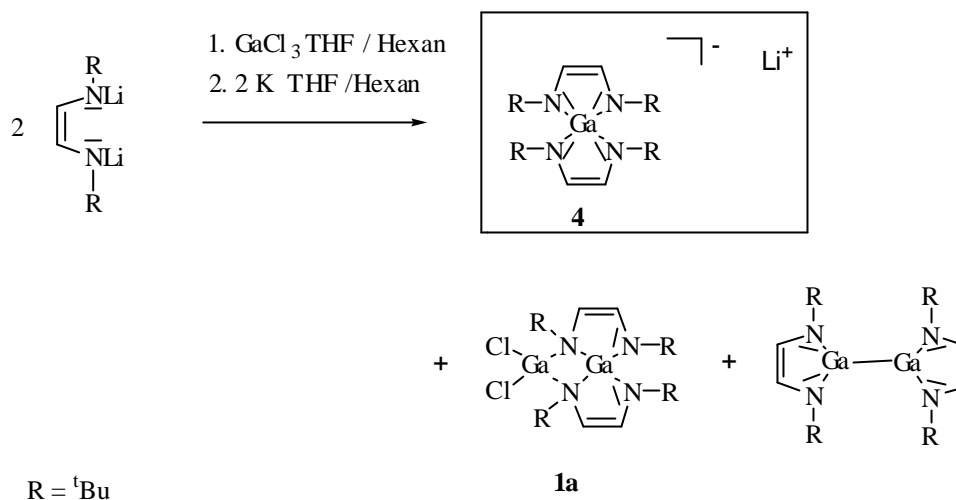


Abb. D17: Umsetzung von N,N'-Dilithium-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid) mit GaCl<sub>3</sub> und nach-folgende Reduktion mit Kalium.

Aus der Reaktionsmischung können bei -28°C hellbraune Einkristalle von **4** erhalten werden. Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung einen Signalsatz, der mit einer symmetrischen Anordnung der Liganden übereinstimmt.

Die Kristalle konnten einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden (Abb. D18). **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Galliumatom ist von zwei Liganden chelatisierend koordiniert. Der resultierende Spirozyklus trägt eine negative Ladung, die durch ein Lithiumkation neutralisiert wird. Dieses ist η<sup>4</sup> an die (R-N-C=C-N-R)-Einheit eines Ringes und an ein Sauerstoffatom eines THF-Moleküls koordiniert. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung.

Diese Verbindung kann auf eine unvollständige Reaktion des N,N'-Dilithium-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid) mit GaCl<sub>3</sub> zurückgeführt werden. Im Produkt ist formal die GaCl<sub>2</sub><sup>+</sup>-Einheit von **1a** durch Li<sup>+</sup> ersetzt. Die Reduktion mit Kalium hat hier noch nicht eingesetzt.

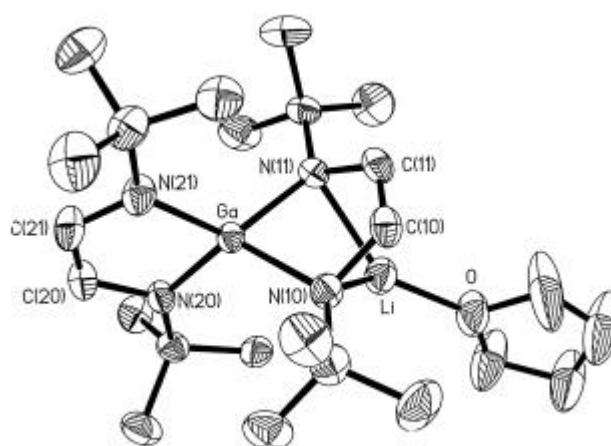


Abb. D18: Festkörperstruktur von Lithium-bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(III)·THF **4**. Ausgewählte Bindungslängen: Ga-N10 197.0(2), Ga-N11 196.8(2), Ga-N20 188.1(2), Ga-N21 188.9(2), Li-N10 209.9(4), Li-N11 211.1(4), Li-C10 216.9(4), Li-C11 216.9(4) pm.

### 2.3 (Kalium-N,N,N',N'-tetramethyl-ethan-1,2-diamin)-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I), **5**

Wie auch bei den Carbenen, Silylenen und Germylenen (Abschnitt C) stellt sich bei den neuen Gallium-Analoga die Frage nach einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht (Abb. D19). Da es sich bei dem Gallium(I)-Heterozyklus jedoch nicht wie bei den verwandten Verbindungen der 14. Gruppe um eine neutrale, sondern um eine anionisch geladene Spezies handelt, scheint eine Dimerisierung aufgrund der Coulomb-Abstoßung weit weniger wahrscheinlich, zumal im Dimeren unmittelbar benachbarte Ladungszentren auftreten.

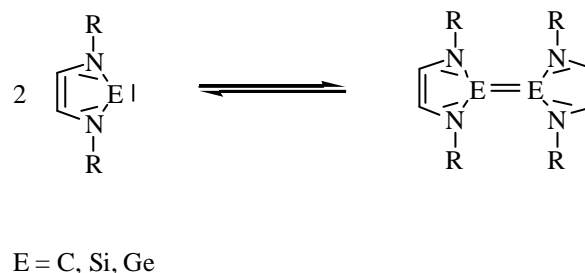


Abb. D19: Monomer-Dimer-Gleichgewicht bei Arduengo-Carbenen und verwandten Verbindungen des Siliciums und Germaniums.



Läßt man Kontakte zwischen Anionen und Kationen zu, so sollte durch Ladungskompensation eine Dimerisierung erleichtert werden. Eine Variation des Komplexbildners für das Kaliumatom schien dazu geeignet, auf den Kontakt zwischen den Ionen Einfluß zu nehmen. In N,N,N',N'-Tetramethyl-ethan-1,2-diamin (TMEDA) bot sich ein Ligand an, der anders als 18-Krone-6 nur eine Seite des Kations koordinativ abdecken kann. Die Reaktion führte allerdings nicht zu einem Dimer, dessen Komponenten über eine Ga-Ga-Doppelbindung verknüpft sind, sondern in dem ein K<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>-Vierring als verbrückendes Element vorliegt (Abb. D20).

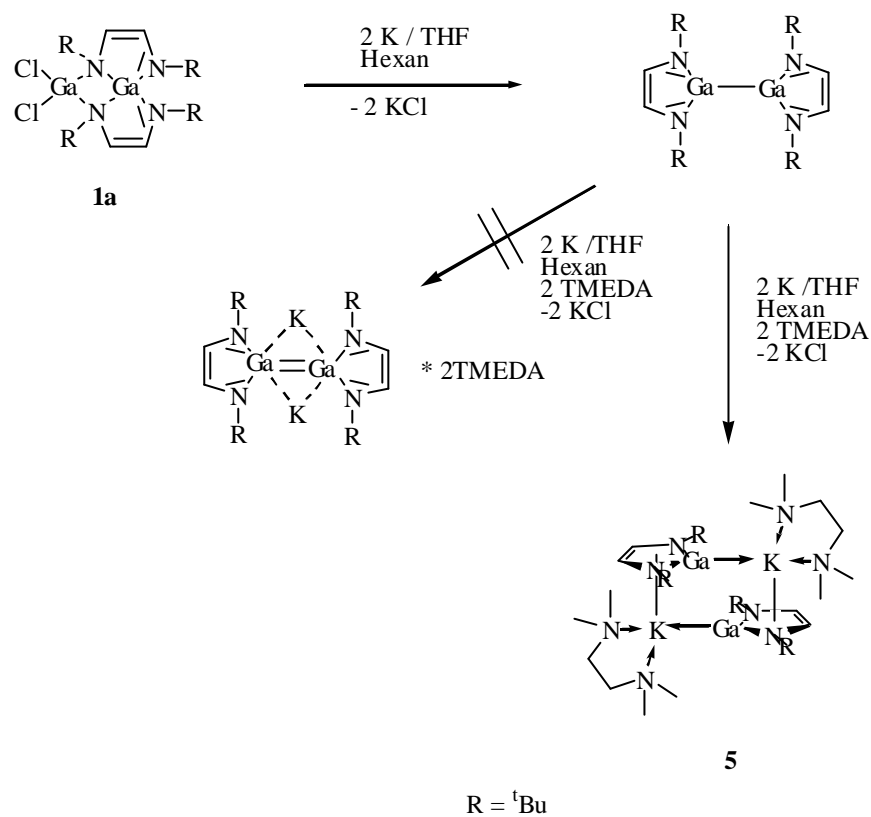


Abb. D20: Zweistufige Umsetzung von **1a** mit Kalium und TMEDA.

### 2.3.1 Synthese und Charakterisierung von (Kalium-N,N,N',N'-tetramethyl-ethan-1,2-diamin)-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]-gallat(I), **5**

Die Synthese verläuft analog der unter D 2.1 beschriebenen Darstellung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I) **3** unter Verwendung

von TMEDA anstelle von 18-Krone-6. **5** lässt sich analog zu **3** direkt aus der Reaktionsmischung als gelber Feststoff abtrennen. Die Kristallisation erfolgt aus einer THF/TMEDA -Mischung bei  $-28^{\circ}\text{C}$ , wobei man große gelbe quaderförmige Kristalle erhält. Die Identifizierung gelingt durch Elementaranalyse sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Man erhält Signale von symmetrisch gebundenen Liganden  $(^t\text{BuNCH})_2$  und TMEDA im Verhältnis 1 : 1. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen des  $(^t\text{BuNCH})_2$ -Teils unterscheiden sich nur minimal von denen der Verbindung **3**, alle Signale sind etwas zu tieferem Feld verschoben. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung  $\text{K}(\text{TMEDA})\text{Ga}(^t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)$ .

### 2.3.1 Festkörperstruktur von **5**

**5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei monomeren Einheiten in der Elementarzelle. Die Monomere besitzen eine durch die Metallatome und die Mitte der C1-C2- oder C5-C6-Bindungen definierte, nicht kristallographische Spiegelebene. Die Atome der pseudo-Carben-Heterozyklen sowie die zentralen Kohlenstoffatome der  $^t$ Butylgruppen liegen in einer Ebene. Die Bindungslängen und -winkel sind identisch mit denen von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di( $^t$ butylamido)]-gallat(I) **3**. Im Unterschied zu den isolierten Heterozyklen von **3** liegen bei Verbindung **5** im Kristall Kontaktpaare vor (Abb. D 21).

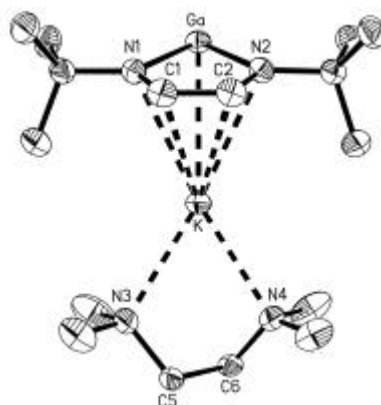


Abb. D21: Festkörperstruktur von (Kalium-N,N,N',N'-tetramethyl-ethan-1,2-diamin)-[*cis*-ethen-1,2-di( $^t$ butylamido)]gallat(I) **5**. Die Ansicht zeigt das Monomer.

Im Monomer (Abb. D21) weist das Kaliumatom eine  $\eta^5$ -Koordination an den cyclopentadienylähnlichen Heterozyklus auf, wobei die Abstände zu den Kohlenstoff- bzw. zu den Stickstoffatomen mit Werten zwischen 287.9(2) und 311.3(2) pm kürzer sind als der Abstand zum Galliumatom mit 346.8(1) pm. Darin gleicht diese Verbindung den bereits bekannten Kalium-Silazyklopentadieniden.<sup>[78, 79, 80]</sup> Erwähnt sei hier auch ein strukturell ähnliches Kobalt-Gallazyklopentadienid.<sup>[81]</sup>

Die Dimerbildung in **5** (Abb. D22) erfolgt über zwei weitere Gallium-Kalium-Kontakte mit einem Abstand von 343.8(1) pm. Die Ga-K-Verbindungsline steht in einem Winkel von 20.8° zur Ringebene und läßt vermuten, daß das nichtbindende Elektronenpaar am Galliumatom in Richtung des Kaliumatoms weist. Die noch freie rückseitige Koordinationssphäre der Kaliumatome ist mit jeweils einem Molekül TMEDA abgesättigt.

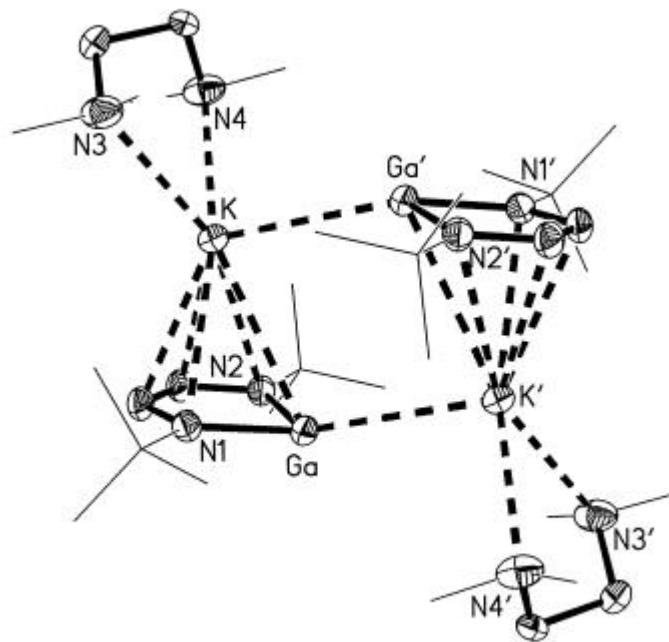


Abb. D22: Festkörperstruktur von (Kalium-N,N,N',N'-tetramethyl-ethan-1,2-diamin)-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butyamido)]gallat(I) **5**. Die Ansicht zeigt das Dimer. Die <sup>t</sup>Butyl- und Methylgruppen sind vereinfacht durch Striche angedeutet.

## 2.4 Umsetzungen von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I), **3**, mit Elektronenakzeptoren

### 2.4.1 Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäuremethylester

Der [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I)-Komplex sollte als Lewis-Base mit Elektrophilen Reaktionen eingehen können. Um diese Eigenschaft zu überprüfen, wurde eine Umsetzung mit dem gängigen Methylierungsreagenz Trifluormethansulfonsäure-methylester durchgeführt.

Ein Lösung von **3** in THF wird dazu bei -78°C mit einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäuremethylester umgesetzt (Abb. D23). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Extraktion mit Hexan erhält man das Produkt als farbloses Öl.

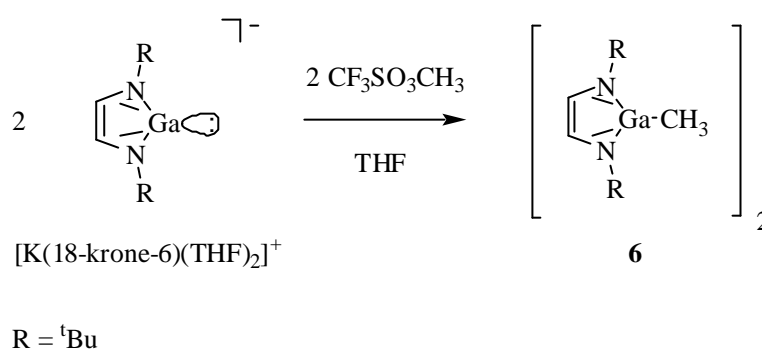


Abb. D23: Umsetzung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I) **3** mit Trifluormethansulfonsäuremethylester.

Bei der Reaktion kommt es wie erwartet zu einer Methylierung des Galliumatoms, wobei der entsprechende Methylgallium(III)-Komplex **6** gebildet wird. Die Verbindung gleicht den unter D 1 beschriebenen [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydrid **1c** und -chloriden **1a** und **1b** sowie dem literaturbekannten<sup>[66]</sup> [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-<sup>t</sup>butyl-Komplex.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man zwei Resonanzen bei 6.45 und 4.93 ppm, die den beiden olefinischen Protonen zugeordnet werden können, sowie zwei Singulets bei 1.22 und 1.11 ppm für die <sup>t</sup>Butylgruppen und ein Signal bei -0.58 ppm für die Gallium-Methylgruppe. Im CI-

Massenspektrum erscheint der Mutterpeak bei  $m/z = 508$  entsprechend dem Dimer  $[(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2\text{GaCH}_3]_2$ . Darüberhinaus wird die Masse des Monomers  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2\text{GaCH}_3$  ( $m/z = 254$ ) detektiert.

#### 2.4.2 Umsetzung mit Bis[zyklooktadien-rhodium(I)-chlorid] $[(\text{COD})\text{-RhCl}]_2$

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, sind neue Übergangsmetallkomplexe des Galliums von aktuellem Interesse. In Abschnitt C wurden bereits einige  $\text{Cp}^*\text{Ga}$ -Komplexe des Eisens, Kobalts, Nickels und Chroms vorgestellt. Koordinationsverbindungen mit Ga-Rh Kontakt sind bis jetzt noch nicht strukturell untersucht worden.

Der Verlauf der Methylierungsreaktion von **3** mit Trifluormethansulfonsäuremethylester zeigt, daß die gewünschten Lewis-basischen Eigenschaften wie erwartet vorhanden sind. Anhand der Umsetzung mit Bis[zyklooktadien-rhodium(I)-chlorid]<sup>[82]</sup> soll geklärt werden, ob **3** auch die gewünschten Ligandeneigenschaften für die Übergangsmetallkomplexchemie mitbringt.

Eine Lösung von **3** wird mit wasserfreiem  $[(\text{COD})\text{-RhCl}]_2$  versetzt. Dabei geht diese sonst in THF schwerlösliche Verbindung sofort unter Rotfärbung in Lösung. Durch Entfernen des Lösungsmittel bis auf ein Minimum und vorsichtiges Überschichten der verbleibenden Lösung mit Pentan kann [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)gallat(I)]-(zyklooktadien)rhodium(I)-chlorid **7** in Form gelber Kristalle isoliert werden (Abb. D24).

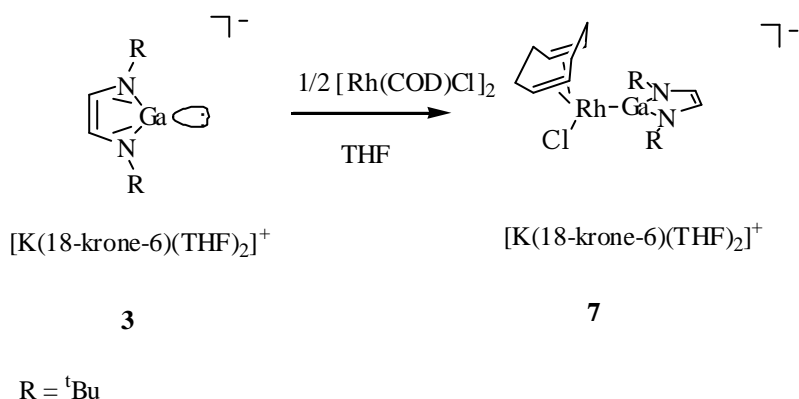


Abb. D24: Umsetzung von **3** mit Bis[(zyklooktadien)-rhodium(I)-chlorid]  $[(\text{COD})\text{-RhCl}]_2$ .

Die Charakterisierung erfolgt über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei breite Signale der zum Zyklooktadien gehörenden Protonen bei 5.09 (olefinische Protonen), 2.16 und 1.86 ppm (Methylenprotonen) für je vier Protonen (Edukt:  $\delta = 4.30, 2.02, 1.30$  ppm). Daneben ergeben sich für den  $(\text{HCN-}^t\text{Bu})_2$ -Liganden ein Singulett bei 5.81 ppm (2 H, olefinische Protonen) und eines bei 1.56 ppm (18 H,  $^t$ Butylgruppe). Mit dem Signal des Kronenethers bei 3.57 ppm (24 H) bestätigt sich die Zusammensetzung des in Abbildung D24 dargestellten Komplex **7**. Das Molekülion muß aufgrund der im  $^1\text{H}$ -NMR ersichtlichen Symmetrie des  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2$ - und des COD-Liganden eine Spiegelebene aufweisen, die durch die drei Atome Chlor, Rhodium und Gallium definiert wird. Sie führt durch die Mitte der C-C-Doppelbindung des  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2$ -Liganden. Das Singulett der olefinischen Protonen des Amidliganden ist im Vergleich zum Ausgangskomplex mit 5.81 ppm um ungefähr 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben. Für den COD-Liganden sind die Signale der olefinischen Protonen im Vergleich zum Edukt dagegen um ungefähr 0.8 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ergänzend erscheinen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die olefinischen Kohlenstoffatome des  $(\text{CHN-}^t\text{Bu})_2$ -Liganden bei 95.91 ppm und die des COD bei 78.13 ppm (Edukt 78.6 ppm). Die Signale der  $^t$ Butylgruppe liegen bei 55.39 und 32.32 ppm, die der COD-Methylengruppen bei 30.74 ppm (Edukt 30.90 ppm) sowie die des Kronenethers bei 70.62 ppm. Auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stützt somit den Befund eines spiegelsymmetrischen Aufbaus des Komplexes. Die Elementaranalyse bestätigt die in Abb. D25 dargestellte Zusammensetzung, wobei ein zusätzliches THF-Molekül einberechnet wurde. Aufgrund schlechter Qualität der bisher gewonnenen Kristalle konnte noch keine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

#### 2.4.3 Umsetzung mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid

Als weitere Umsetzung mit einem Übergangsmetallkomplex wird die Reaktion mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid untersucht. Komplexe mit Gallium-Gold-Bindungen sind noch nicht literaturbekannt. Die Umsetzung ist jedoch aufgrund der leichten Reduzierbarkeit von Gold(I) zu Gold(0) problematisch.

Eine Lösung von **3** in THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid in THF tropfenweise zugegeben. Die Mischung färbt sich sofort tief dunkelrot. Nach Zugabe von  $\text{K}[\text{PF}_6]$  (um eine möglichst vollständige Abspaltung des Chlorids zu erreichen) und Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert, und die verbleibende Lösung von gebildetem Feststoff abgetrennt.

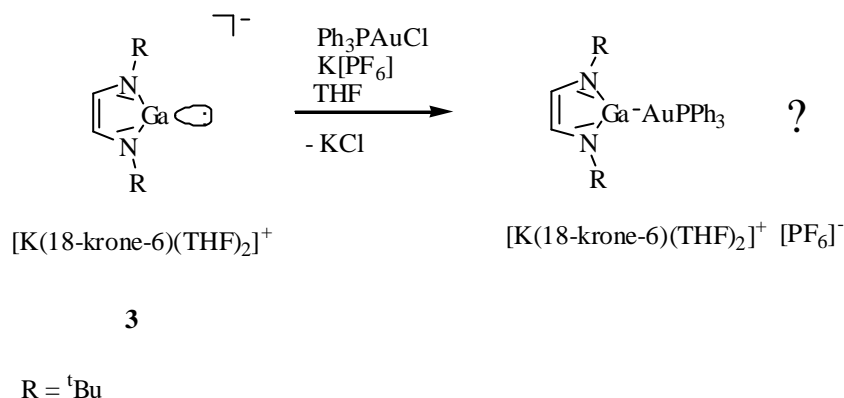


Abb. D25: Umsetzung von **3** mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid.

Durch Kühlen der Lösung auf  $6^{\circ}\text{C}$  erhält man kleine farblose Kristalle, die jedoch von der sie umgebenden roten öligen Substanz nicht vollständig zu trennen sind. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt eine vollständige Umsetzung des (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorids an, die erhaltenen Produkte konnten aber bisher nicht näher charakterisiert werden. Versuche zur weiteren Auftrennung der Produkte führten zur Zersetzung.

### 3. Ansätze zur Synthese gesättigter Gallium(I)-Stickstoffheterozyklen

Wie aus Abschnitt C 2 hervorgeht, ist die Frage, wie groß der Einfluß der Doppelbindung auf die Stabilisierung der Arduengo-Carbene und deren verwandte Verbindungen ist, von erheblicher Bedeutung. Erst die Doppelbindung schafft die Voraussetzung für eine Aromatisierung des Fünfringes. Inwieweit dieses Modell zutrifft, muß unter anderem durch

Stabilitätsvergleiche von gesättigten und ungesättigten Ringsystemen gezeigt werden. In diesem Sinne konnte bereits nachgewiesen werden, daß die C=C-Doppelbindung sowohl bei den Carbenen und Silylenen, als auch bei den Phosphenium- und Arsenium-Kationen zur Stabilisierung erheblich beiträgt. Um auch für das Galliumsystem dieser Fragestellung nachzugehen, werden die im folgenden beschriebenen Ansätze zur Synthese des gesättigten Gallium(I)-Stickstoffheterozyklus **J** verfolgt (Abb. D26).

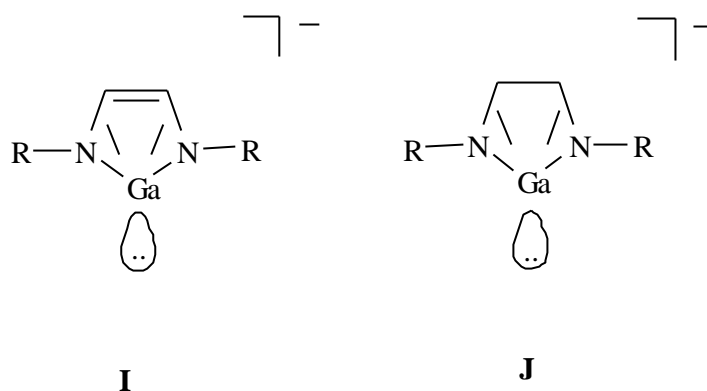


Abb. D26: Ungesättigter und gesättigter anionischer Gallium(I)-Stickstoffheterozyklus.

Die Darstellung soll nach derselben Syntheseroute erfolgen, die auch für die ungesättigte Verbindung **3** besprochen wurde. Zu diesem Zweck müssen erst die entsprechend komplexierten Gallium(III)-halogenide synthetisiert werden, die anschließend einer zweifachen Reduktion mit Kalium zu unterwerfen sind. Zyklische [Ethan-1,2-di(alkylamido)]gallium-Komplexe sind bisher bis auf ein Beispiel<sup>[67]</sup> (Abschnitt C 2.5.2) unbekannt. Es wird hier nicht wie in der Literatur<sup>[67]</sup> beschrieben eine Hydrogallierung des entsprechenden Diazabutadiens, sondern eine Deprotonierung des Ethan-1,2-dialkylamins durchgeführt, der sich eine Umsetzung mit einem Äquivalent wasserfreiem Galliumtrichlorid anschließt.

Wie sich herausstellt, werden jedoch nicht die erwünschten [Ethan-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chloride erhalten (Abb. D27). Als Deprotonierungsreagenzien wurden NaH, <sup>n</sup>Butyllithium und <sup>t</sup>Butyllithium verwendet. Als Substituent wurde die <sup>t</sup>Butylgruppe gewählt, da diese im Fall der ungesättigten Zyklen **3** zum Erfolg führte und einen direkten Vergleich



ermöglicht. Als Variante wurde darüberhinaus auch der Benzylrest getestet, da dieser sich vom <sup>t</sup>Butylrest in sterischen und elektronischen Eigenschaften deutlich abhebt.

Nur bei Verwendung von NaH als Deprotonierungsmittel für Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butylamin) erhält man ein einheitliches Produkt, in den übrigen Fällen entstehen Produktgemische, aus denen in einigen Fällen durch Kristallisation eines der gebildeten Produkte abgetrennt und charakterisiert werden kann. In keinem Fall wird jedoch das erwünschte [Ethan-1,2-di(alkylamido)]gallium(III)-chlorid gebildet.

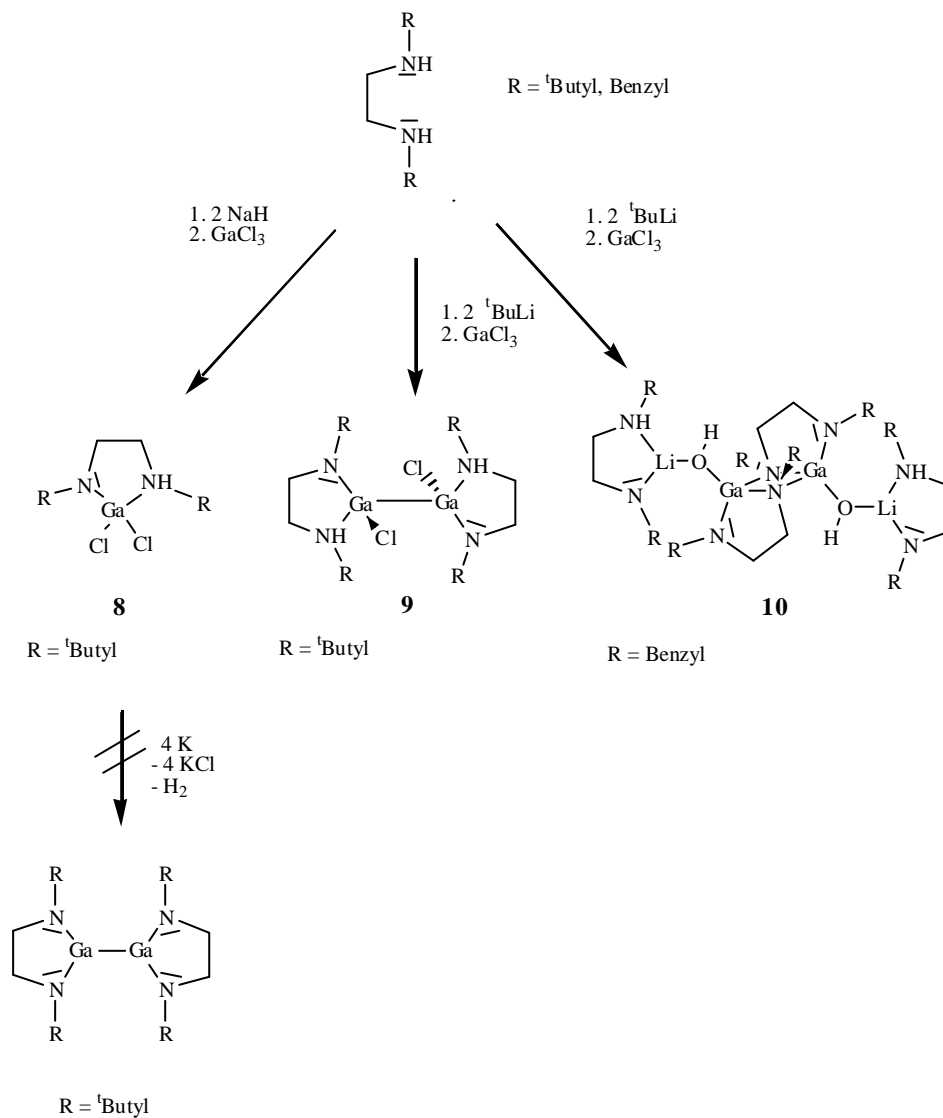


Abb. D27: Deprotonierung von Ethandiaminen und anschließende Umsetzung mit Galliumtrichlorid.

### 3.1 Umsetzung von Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butylamin) mit NaH und GaCl<sub>3</sub>

Die Deprotonierung erfolgt mit Hilfe von Natriumhydrid in THF, die anschließende Umsetzung mit einer Lösung von Galliumtrichlorid in THF bei -78°C. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 18 h gerührt, wobei ein weißer Feststoff entsteht. Dieser wird von der farblosen Lösung abgetrennt, und das Filtrat anschließend auf die Hälfte des Volumens eingengt. Nach einer Woche können farblose Kristalle des Produktes (Ethan-1-<sup>t</sup>butylamido-2-<sup>t</sup>butylamino)gallium(III)-dichlorid **8** isoliert werden.

#### 3.1.1 Charakterisierung von (Ethan-1-<sup>t</sup>butylamido-2-<sup>t</sup>butylamino)gallium(III)-dichlorid, **8**

Die Charakterisierung der Kristalle erfolgt durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhält man entsprechend einem unsymmetrisch substituierten Diamin die Signale zweier unterschiedlicher CH<sub>2</sub>N-<sup>t</sup>Bu-Segmente. Die Signale der <sup>t</sup>Butylgruppen liegen bei  $\delta = 1.19$  und  $1.40$  ppm, die den Methylengruppen entsprechenden Multipletts zwischen  $\delta = 2.87$  und  $3.41$  ppm. Ein breites Signal bei  $\delta = 3.08$  ppm kann dem NH-Proton zugeordnet werden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erkennt man entsprechend jeweils zwei Singulets für die Kohlenstoffatome der <sup>t</sup>Butylgruppen bei  $\delta = 29.3$  und  $26.6$  sowie  $44.2$  und  $42.0$  ppm. Die Methylenkohlenstoffatome ergeben ebenfalls zwei Signale bei  $\delta = 55.9$  und  $51.8$  ppm. Die CI-Massenspektroskopie zeigt das Molekülion [<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)GaCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $m/z = 312$ ) als Mutterpeak des Spektrums. Darüberhinaus sind die Produkte der ersten und zweiten Chlorabspaltung [<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>GaCl]<sup>+</sup> ( $m/z = 276$ ) und [<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ga]<sup>+</sup> ( $m/z = 241$ ) zu identifizieren.

#### 3.1.2 Festkörperstruktur von **8**

Farblose Einkristalle von **8** konnten aus einer THF-Lösung bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoclinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Molekülen

in der Elementarzelle. Der Fünfringheterozyklus nimmt eine *envelope*-Konformation ein, so daß die beiden Methylengruppen auf Lücke stehen. Beide Stickstoffatome sind pyramidal konfiguriert, aber nur N(1) ist protoniert und damit ein quartäres Stickstoffatom. Die Ga-N-Bindungsabstände sind unterschiedlich. Der Ga-N(1)-Abstand ist mit 201.9(2) pm um 17.7 pm länger als der Ga-N(2)-Abstand mit 184.2(2) pm. Die Ga-Cl-Abstände betragen Ga-Cl(1) 221.4(8) und Ga-Cl(2) 217.1(8) pm (Abb. D 28).

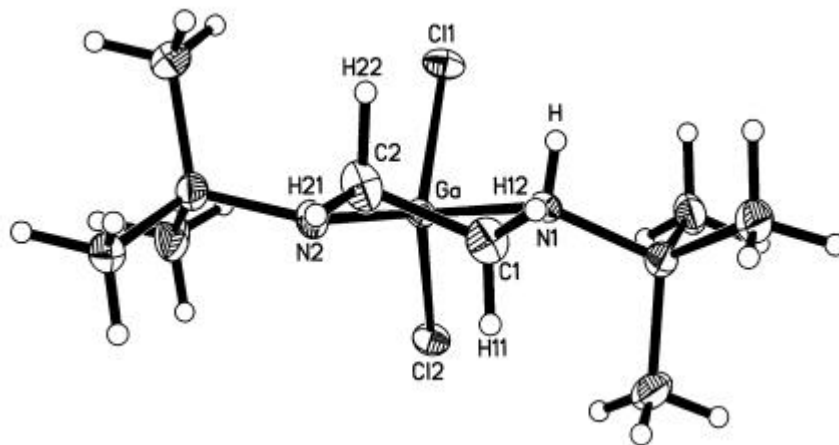


Abb. D28: Festkörperstruktur von (Ethan-1-<sup>t</sup>butylamido-2-<sup>t</sup>butylamino)gallium(III)-dichlorid **8**.

Im Kristallgitter sind jeweils zwei der Moleküle über kurze N-H-Cl-Wasserstoffbrücken verbunden, der Winkel N(1)-H-Cl(1) am Wasserstoffatom beträgt 159.6° mit einem H-Cl-Abstand von 269.9 pm. Zwei längere Wasserstoffbrücken jeweils zwischen Cl(1) und einem Methylenwasserstoffatom verbinden zwei Dimereinheiten miteinander (Abb. D29).

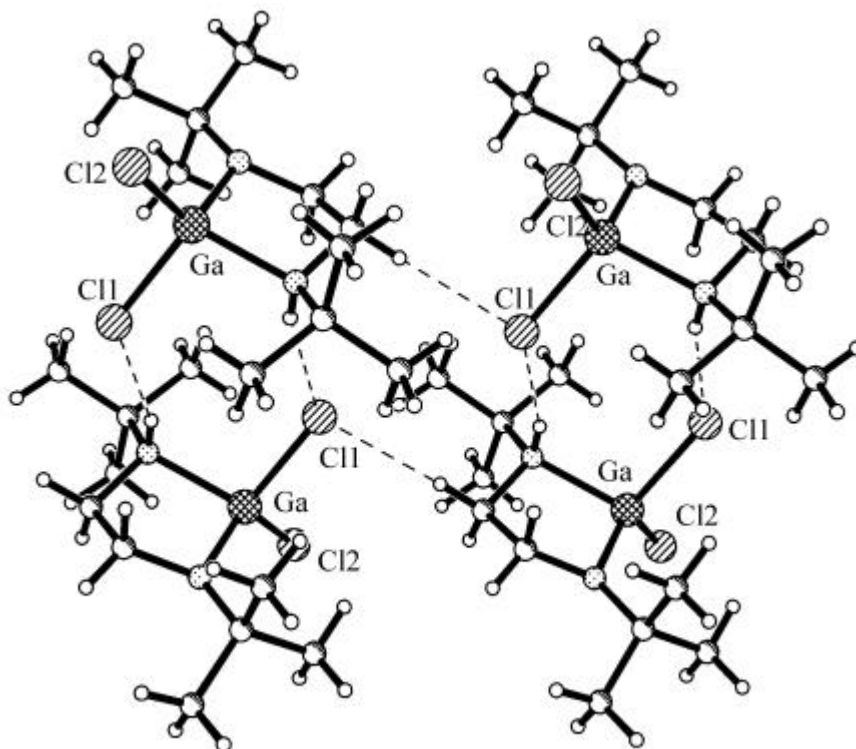


Abb. D29: Verknüpfung der Moleküle im Kristallgitter von **8** über Wasserstoffbrückenbindungen.

### 3.2 Umsetzung von Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butylamin) mit <sup>t</sup>Butyllithium und GaCl<sub>3</sub>

Hier erfolgt die Deprotonierung des Diamins mittels einer Lösung von <sup>t</sup>Butyllithium in Pentan. Zu einer Hexanlösung von Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butylamin) wird bei 0°C <sup>t</sup>BuLi (15 % in Pentan) zugegeben. Anschließend wird mit einer Lösung von wasserfreiem Galliumtrichlorid in THF bei -78°C umgesetzt. Nach 48 h entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit Hexan. Die Lösung wird abfiltriert und das Filtrat auf die Hälfte des Volumens reduziert, wobei nach zwei Wochen einige Kristalle der Verbindung Bis[(ethan-1-<sup>t</sup>butylamido-2-<sup>t</sup>butylamino)gallium(II)-chlorid] **9** in Form von gelben Einkristallen aus dem Produktgemisch abgetrennt werden können. Es handelt sich hierbei unerwartet um eine Gallium(II)-Spezies mit Gallium-Gallium-Bindung. Während der Reaktion ist es wahrscheinlich zu einer Reduktion des Galliums durch unumgesetztes <sup>t</sup>BuLi gekommen (Reduktionen von Gallium(III)alkylen mit Ethyllithium sind literaturbekannt<sup>[19]</sup> (Abschnitt C 1.1.2).

### 3.2.1 Charakterisierung von Bis[(ethan-1-<sup>t</sup>butylamido-2-<sup>t</sup>butylamino)gallium(II)-chlorid], **9**

Die Charakterisierung erfolgt durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Aufgrund ähnlicher Symmetrieeigenschaften der Ligandensysteme von Verbindung **8** und **9** sind die Signalmuster in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren vergleichbar. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erkennt man deutlich zwei Signalsätze mit je drei Singulets (55.7, 54.0, 46.3, 45.3, 30.8 und 28.8 ppm), die den unterschiedlichen CH<sub>2</sub>N-<sup>t</sup>Bu-Fragmenten zugehörig sind. Analog dazu erhält man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Singulets für die <sup>t</sup>Butylgruppen und mehrere Multipletts im Bereich von δ = 3.01 bis 3.12 ppm, die den Methylenprotonen entsprechen, aber aufgrund ihres komplizierten Aufspaltungsmusters nicht vollständig aufgelöst werden können. Bei δ = 2.57 ppm erscheint das NH-Proton als breites Singulett. Im CI-Massenspektrum findet man als Mutterpeak das Molekülion  $\{[(\text{CH}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{HGaCl}]_2\}^+$  (m/z = 554) und die HCl-Abspaltungsprodukte  $\{(\text{CH}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{HGa}_2\text{Cl}\}^+$  (m/z = 518) sowie  $\{(\text{CH}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{Ga}_2\}^+$  (m/z = 482).

### 3.2.2 Festkörperstruktur von **9**

**9** kristallisiert aus Hexan bei Raumtemperatur in Form gelber Einkristalle der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zusätzlich befindet sich im Kristallgitter fehlgeordnetes Hexan. Die Fehlordnung konnte mit den gängigen Methoden nicht zufriedenstellend gelöst werden, so daß die zugehörige Elektronendichte zur Lösung der Struktur nach der SQUEEZE-Methode<sup>[83]</sup> rechnerisch entfernt werden mußte.

Die Galliumheterofünfringe sind über eine Ga-Ga-Bindung von 244.82(7) pm Länge verknüpft, das dabei gebildete Molekül ist C<sub>2</sub>-symmetrisch. Die Galliumatome sind durch die Metallbindung, zwei Stickstoffatome und ein Chloratom tetrakoordiniert, wobei die Ga-N(1)-Bindung mit einer Länge von 210.3(2) pm wesentlich länger ist als die Ga-N(2)-Bindung mit 187.6(2) pm. Die Fünfringe nehmen eine *envelope*-Konformation ein, die Methylengruppen stehen damit auf Lücke (Abb. D30).

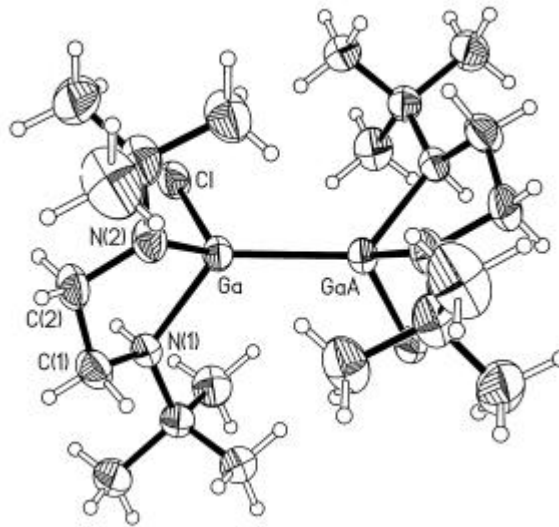


Abb. D30: Festkörperstruktur von Bis[(ethan-1-<sup>t</sup>butylamido-2-<sup>t</sup>butylamino)gallium(II)-chlorid] **9**.

Im Kristallgitter kommt es zwischen den Chloratomen und den Aminfunktionen zu intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Der N(1)-H-Cl-Winkel beträgt  $149.5^\circ$  mit einem H-Cl-Abstand von 258.9 pm (Abb. D31).

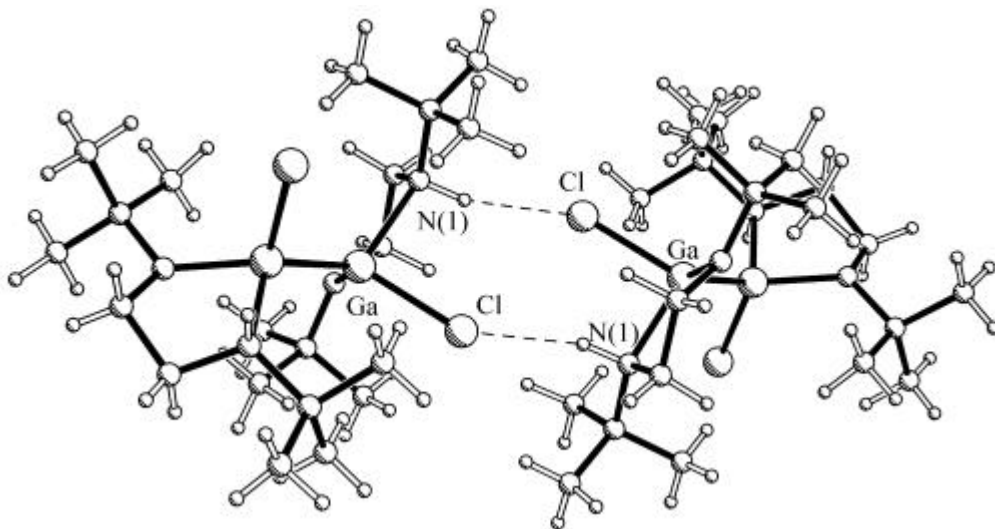


Abb. D31: Festkörperstruktur von **9**. Verknüpfung von zwei Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen.

### 3.3 Umsetzung von Ethan-1,2-di(benzylamin) mit <sup>t</sup>Butyllithium und GaCl<sub>3</sub>

Ethan-1,2-di(benzylamin) ist im Vergleich zu Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butylamin) mit elektronisch wie sterisch völlig unterschiedlichen Resten ausgestattet. Dieser Sachverhalt sollte erheblichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben.

Die Reaktionen werden analog zu den Umsetzungen mit Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butylamin) durchgeführt. Während die Umsetzung mit NaH zu einem nicht charakterisierbaren Produktgemisch führt, können im Fall von <sup>t</sup>BuLi aus dem entstandenen Produktgemisch Kristalle eines Addukts von [Ethan-1,2-di(benzylamido)]gallium(III)-hydroxid an Lithium-(ethan-1-benzylamino-2-benzylamid) **10** isoliert werden. Die Gesamtmenge an reinem Produkt **10** reicht für analytische und spektroskopische Hintergründe nicht aus.

#### 3.3.1 Festkörperstruktur von [Ethan-1,2-di(benzylamido)]gallium(III)-hydroxid- [lithium-(ethan-1-benzylamino-2-benzylamid)], **10**

Die wenigen erhaltenen Kristalle konnten einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 8 Molekülen in der Elementarzelle.

Zusätzlich befindet sich fehlgeordnetes Pentan im Kristallgitter. Die Fehlordnung konnte mit den gängigen Methoden nicht zufriedenstellend gelöst werden, so daß zur Lösung der Struktur die zugehörige Elektronendichte nach der SQUEEZE-Methode<sup>[83]</sup> rechnerisch entfernt werden mußte.

Auch bei **10** liegt wie im Fall der ungesättigten Gallium(III)-Heterozyklen **1b** und **1c** eine Dimerisierung über einen zentralen Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring vor, wobei ein sesselförmiger Trizyklus mit einer kristallographischen C<sub>2</sub>-Symmetrie entsteht. Die beiden verknüpften Fünfringe liegen in *envelope*-Konformation vor, so daß die Wasserstoffatome der Methylengruppen auf Lücke stehen. Die an der Dimerisierung beteiligten Stickstoffatome sind tetrakoordiniert, die anderen sind trigonal planar. Die fünfinginternen Ga-N-Bindungen sind mit Ga-N(1A) 203.4(3) und Ga-N(2) 185.2(3) pm unterschiedlich lang, die verbrückenden Ga-N(1)-Bindungen haben eine Länge von 204.5(3) pm (Abb. D32).

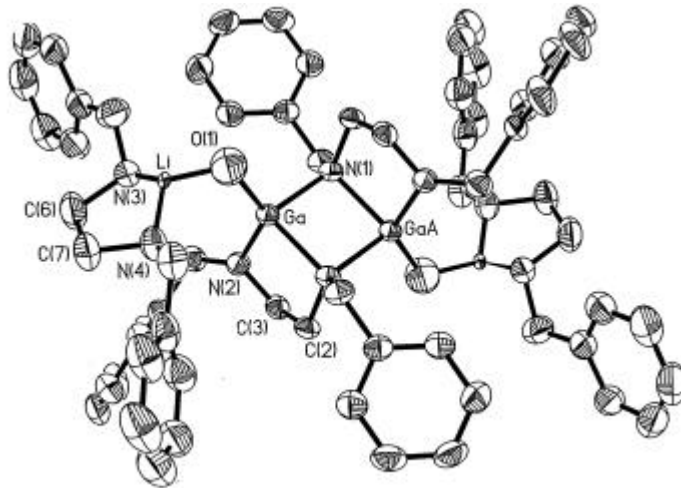


Abb. D32: Festkörperstruktur von **10**.

Die vierte Koordinationsstelle der Galliumatome ist jeweils durch ein Hydroxylsauerstoffatom belegt, welches ein Lithiumatom mit dem Galliumatom verbrückt. Die Lithiumatome sind ihrerseits jeweils von weiteren Ethan-benzylamino-benzylamid-Liganden chelatisiert.

## 4. *Ab initio*-Studien zu Arduengo-Carben-analogen Gallat(I)-Komplexen

### 4.1 Geometrieoptimierung auf MP2-Niveau für $[(^t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$

Bereits 1998<sup>[63, 64]</sup> wurden *ab initio*-Berechnungen von für diese Arbeit relevanten anionischen Heterozyklen der 13. Gruppe durchgeführt (siehe auch Abschnitt C 2.5.1). Die Ergebnisse zeigten, daß eine Synthese von Salzen mit diesen Anionen grundsätzlich möglich sein müßte.

Nachdem nun die Synthese eines solchen Komplexes mit niedervalentem Gallium tatsächlich realisiert wurde, sind theoretische Studien erneut von Interesse, um Vergleiche zwischen berechneten und experimentell gefundenen Strukturparametern zu ziehen. Zu diesem Zweck erfolgte die Berechnung des  $[(^t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$ -Anions mittels des Programms Gaussian



98<sup>[84]</sup>. Eine Geometrieoptimierung wurde auf SCF/6-31G\*-Niveau ohne Symmetrievorgabe durchgeführt, wobei die Geometrie bei  $C_{2v}$ -Symmetrie als globales Minimum konvergierte. Darauf folgend wurde für die Berechnung von  $[(^t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$  auf dem nächst höheren MP2/6-31G\*-Niveau  $C_{2v}$ -Symmetrie vorgegeben. Ein Vergleich der hieraus erhaltenen strukturellen Parameter mit denen der Röntgenstrukturanalyse zeigt gute Übereinstimmung (Abb. D33 und Tab. D1)

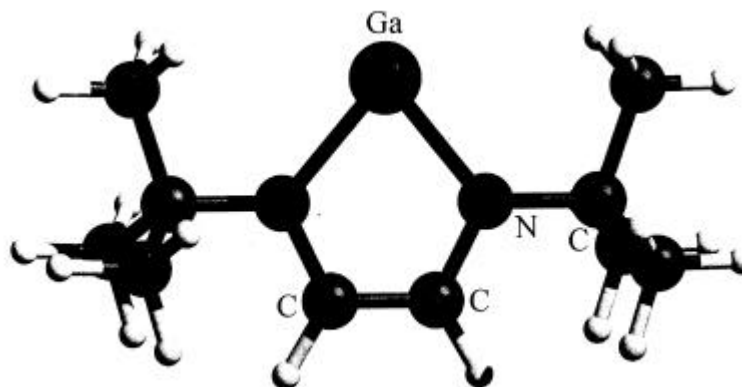


Abb. D33: Auf MP2/6-311G\*-Niveau berechnete Struktur von  $[(^t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$ .

	MP2/6-311G*	Kristallstrukturanalyse
Ga-N	204.1 pm	198.5(6) pm
N-C (Ring)	139.0 pm	136.7(8) pm
C-C (Ring)	136.8 pm	138.0(6) pm
N-C( <sup>t</sup> Bu)	146.2 pm	146.3(3) pm
N-Ga-N	80.2°	81.8(3)°
C-N-Ga (Ring)	113.0°	113.1(3)°
Ga-N-C( <sup>t</sup> Bu)	130°	129.7(5)°
C-N-C( <sup>t</sup> Bu)	117°	116.4(6)°

Tab. D1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] aus der Kristallstrukturanalyse von **3** (Abschnitt. D2) und aus der MP2/6-311G\*-Rechnung von  $[(^t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$ .

#### 4.2 Geometrieoptimierung auf SCF und RI-DFT-Niveau für $[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$ und $[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ga}]^-$ und Berechnung der Aromatizität mit Hilfe der ARCS (Aromatic Ring Current Shieldings)-Theorie

Die MP2/6-31G\*-Rechnung liefert wie die Röntgenstrukturanalyse für den Heterozyklus annähernd gleiche C-C- und C-N-Bindungsabstände, was eine  $\pi$ -Elektronen-delokalisierung vermuten läßt. Um diesen Aspekt weiter zu verfolgen, wurden unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Pyykkö und Dr. Dage Sundholm am Department of Chemistry in Helsinki weitere Berechnungen durchgeführt. In dieser Arbeitsgruppe hat man sich auch in anderem Zusammenhang besonders mit der Berechnung von induzierten Ringströmen in aromatischen Molekülen beschäftigt. Es wurde eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe man über die Aromatizität eines Moleküls recht zuverlässige Aussagen treffen kann.<sup>[85]</sup> Um auch die Aromatizität der neuen Galliumheterozyklen beurteilen zu können, wurde mit Hilfe des Turbomole-Programms<sup>[86]</sup> für das ungesättigte Anion **I** stellvertretend  $[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$  und zum Vergleich für das gesättigte Anion **J** stellvertretend  $[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ga}]^-$  eine Geometrieoptimierung auf SCF- und RI-DFT-Niveau durchgeführt (Tab. D2 und Abb. D34). Die ARCS-Berechnung erfolgte anschließend auf SCF-Niveau.

Für die Geometrie des bisher noch nicht berechneten gesättigten Anions konnte ein globales Minimum gefunden werden. Der Fünfring liegt in der *envelope*-Konformation vor, so daß die Wasserstoffatome der Methyleneinheiten auf Lücke stehen.

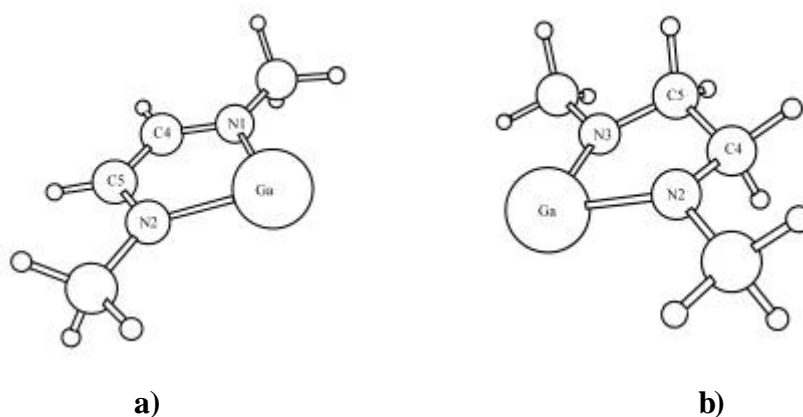


Abb. D34: Geometrieoptimierung auf SCF-Niveau für **a)**  $[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$  (**I**) und **b)**  $[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ga}]^-$  (**J**).

	Kristallstrukturanalyse	SCF (RI-DFT) [(Me <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )Ga] <sup>-</sup> ( <b>I</b> )	SCF (RI-DFT) [(Me <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )Ga] <sup>-</sup> ( <b>J</b> )
Ga-N	198.5(6) pm	197.33 (202.31) pm	196.17 (199.94) pm
N-C (Ring)	136.7(8) pm	138.19 (138.40) pm	143.16 (143.99) pm
C-C (Ring)	138.0(6) pm	134.23 (138.00) pm	152.81 (153.85) pm
N-Ga-N	81.8(3)°	82.09° (80.46)	83.47 (82.55) °

Tab. D2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] aus der Kristallstrukturanalyse (Abschnitt. D2) und der SCF- sowie der RI-DFT-Rechnung (Werte in der Klammer) von [(Me<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Ga]<sup>-</sup> (**I**) und [(Me<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Ga]<sup>-</sup> (**J**) zum Vergleich.

Bei der sogenannten ARCS-Methode (aromatic ring current shieldings) wird die vom vertikalen Abstand  $z$  zum Ringzentrum abhängige isotropische kernmagnetische Abschirmung (isotropic nuclear magnetic shielding)  $\sigma(z)$  berechnet. Die Ableitung dieser Größe soll zum besseren Verständnis der Graphen (Abb. D35) nach Maßgabe der zugehörigen Gleichungen (Gl. D1-D4) kurz skizziert werden. Für weiterführende Erklärungen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.<sup>[85]</sup>

Für die magnetische Feldstärke ( $B$ ) gilt in der Nähe eines dünnen Drahtes mit dem Stromfluß  $I_{\text{ring}}$ , der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\mu_0$ , einem kleinen Abschnitt des Leiters der Länge  $dl$ , im Abstand  $r$  vom Leiter und einem radialen Vektor  $\theta$  von  $dl$  zur Probe die Gleichung D1.

$$dB = \frac{\mathbf{m}_0 I_{\text{ring}}}{4\mathbf{p}} \frac{dl \times \mathbf{q}}{r^3} \quad \text{Gl. D1}$$

Integriert man Gleichung D1, erhält man die induzierte magnetische Feldstärke  $B(z)_{\text{ind}}$  im rechten Winkel zum Ring, wobei  $R$  der Radius des stromführenden Ringes und  $z$  der apikale Abstand zum Ring ist.  $\sigma(z)$  wird als die  $z$ -abhängige Variable der isotropischen kernmagnetische Abschirmungsfunktion eingeführt, wobei  $B_{\text{ext}}$  das vorgegebene externe Magnetfeld ist (Gl. D2).

$$B(z)_{\text{ind}} = \frac{\mathbf{m}_0 I_{\text{ring}}}{2} \frac{R^2}{(z^2 + R^2)^{3/2}} = -\mathbf{s}(z) B_{\text{ext}} \quad \text{Gl. D2}$$

Differenziert man Gleichung D2 nach dem externen Magnetfeld, erhält man in Gleichung D3 den Zusammenhang der isotropischen kernmagnetischen Abschirmung  $\sigma(z)$  und der Ableitung des induzierten Ringstroms nach dem externen Magnetfeld.

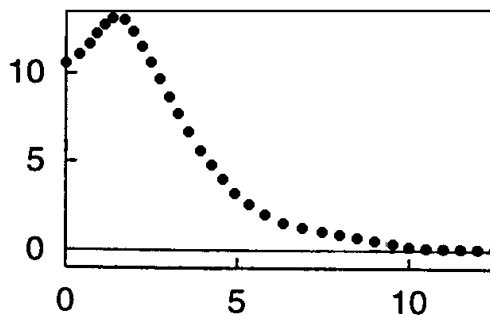
$$s(z) = -\frac{\mu_0 \mathcal{I}_{ring}}{2 \mathcal{I}B_{ext}} \frac{R^2}{(z^2 + R^2)^{3/2}} \quad \text{Gl. D3}$$

Zu beachten ist, daß die Stärke des induzierten Ringstroms wie folgt definiert wird (Gl D4).

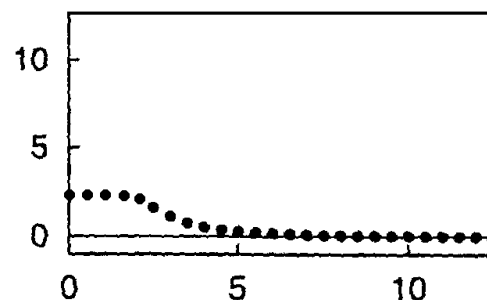
$$I_{ring} = \frac{\mathcal{I}_{ring}}{\mathcal{I}B_{ext}} B_{ext} \quad \text{Gl. D4}$$

Es werden nun Werte für  $\sigma$  bei verschiedenen Abständen  $z$  vom Ring berechnet und in einem Diagramm aufgetragen (Abb. D35). Für aromatische Systeme zeigen die dabei entstehenden Kurven einen charakteristischen Verlauf.

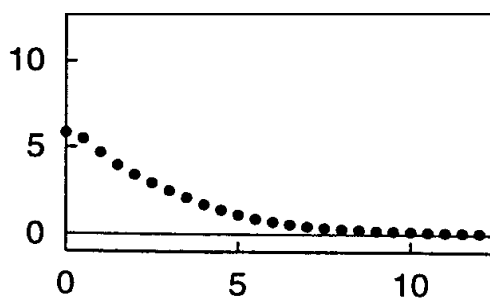
a) Benzol



b) Zylohexan



c) [(Me2N2C2H2)Ga]



d) [(Me2N2C2H4)Ga]

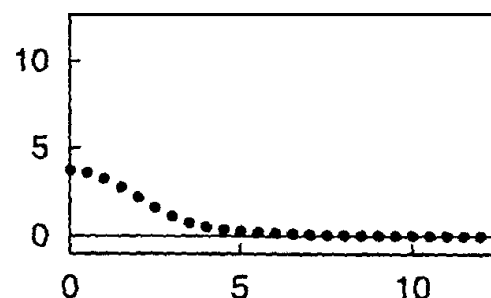


Abb. D35: ARCS-Berechnung der Titelverbindungen dieser Arbeit und der Referenzverbindungen Benzol und Zylohexan. (die x-Achse bezeichnet jeweils den Abstand  $z$  von der Ringebene in atomaren Einheiten, die y-Achse die Abschirmvariable  $\sigma(z)$ ).

Qualitativ wird Aromatizität angenommen, wenn im Ursprung  $\sigma \geq 5$  ist und die Kurve erst bei großen Abständen  $z$  zu  $\sigma = 0$  abklingt (Abb. D 35a, Benzol). Im Unterschied dazu beträgt nach der entsprechenden Kurve für das nicht aromatische Zyklohexan (Abb. D 35b)  $\sigma$  im Ursprung ca. 2.5, und fällt dann relativ schnell ab, um noch vor  $a_0 = 5$  null zu werden.

Die ARCS-Berechnung für das ungesättigte Anion **I** liefert einen qualitativ dem Benzol ähnlichen Kurvenverlauf (Abb. D 35c). Um signifikante Einflüsse durch die hohe Elektronendichte am Galliumatom ausschließen zu können, wurde die ARCS-Berechnung auch für das gesättigte Anion **J** durchgeführt (Abb. D 35d). Nach dem Kurvenverlauf liegt hier ein dem Cyclohexan ähnliches System ohne aromatischen Charakter vor. Die hohe Elektronendichte am vergleichsweise großen Galliumatom ist demnach nicht der Grund für die hohen  $\sigma$ -Werte von Anion **I**. Daraus folgt, daß der für Anion **I** berechnete Kurvenverlauf einem delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem zugeschrieben werden kann. **I** besitzt damit partiellen aromatischen Charakter.

### 4.3 Geometrieoptimierung auf RI-DFT- sowie SCF-Niveau für $\text{Na}_2[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]_2$

Vor dem Hintergrund der Diskussion um die Existenz von Gallium-Gallium-Doppel- oder Dreifachbindungen war es von Interesse, auch die Dimerbildung aus Anionen **I** quantenchemisch zu untersuchen, insbesondere im Hinblick auf die Coulomb-Abstoßung zwischen den Monomeren. In den Berechnungen mußte auch der Einfluß der zugehörigen Kationen einbezogen werden. Es war zu klären, ob die Gegenionen durch direkte Kontakte zu den Anionen die abstoßende Wirkung soweit kompensieren können, daß bindende Wechselwirkungen zwischen den Monomeren resultieren. Zu diesem Zweck wurde eine Geometrieoptimierung des Kontaktionenpaar-Dimers  $\text{Na}_2[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]_2$  (Abb. D36) auf RI-DFT- und SCF-Niveau durchgeführt. Zur Verringerung des rechnerischen Aufwandes wurde statt des experimentell untersuchten Kaliumsalzes das Natriumsalz zugrunde gelegt, und statt <sup>t</sup>Butylgruppen Methylgruppen eingeführt (Abb. D 36a). Die so berechneten strukturellen Parameter sind in Tabelle D3 aufgeführt. Zum Vergleich wurde auch das monomere

Kontaktionenpaar  $\text{Na}[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]$  (nur RI-DFT-Rechnung) (Abb. D36 b) in die Untersuchungen einbezogen. Der Ga-Na-Kontakt wurde so gewählt, daß das Natriumkation an das freie Elektronenpaar des Galliums koordiniert ist (Tab. D3).

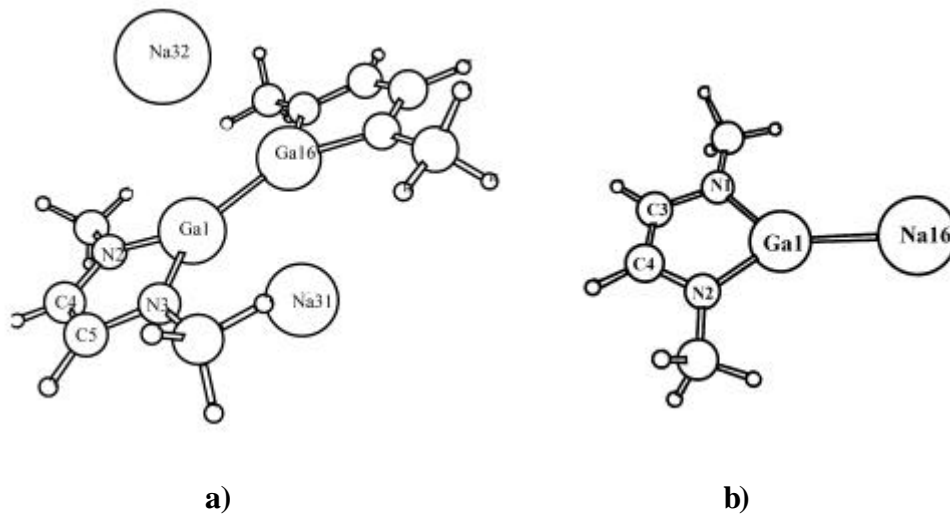


Abb. D36: Geometrieoptimierung auf RI-DFT-Niveau **a)** für  $\text{Na}_2[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]_2$  und **b)** für  $\text{Na}[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]$ .

	SCF (RI-DFT)	RI-DFT
	$\text{Na}_2[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]_2$	$\text{Na}[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]$
Ga-Ga	243.87 (237.75) pm	
Ga-Na	330.09 bzw. 330.75 (322.60 bzw. 322.01) pm	272.68 pm
Ga-N	187.90 (189.95) pm	193.34 pm
N-C (Ring)	139.36 (139.22) pm	138.19 pm
C-C (Ring)	133.90 (137.56) pm	138.05 pm
N-Ga-N	89.07 (88.61)°	
Ga-Na-Ga	43.31 (43.29)°	

Tab. D3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] aus SCF- (RI-DFT-) Rechnungen an  $\text{Na}_2[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]_2$  und aus RI-DFT-Rechnungen an  $\text{Na}[(\text{Me}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]$ .

Die für Monomer und Dimer berechneten Strukturen liegen in lokalen Minima der Potentialhyperfläche, wobei die Energie des Monomeren um ca. 9 kcal/mol (auf RI-DFT-Niveau berechnet) niedriger ist. Syntheserversuche zur Realisierung der Doppelbindung scheinen nur auf einem besonderen Reaktionsweg und bei Vorliegen einer hohen Aktivierungsenergie der Umwandlung des Dimers in die Monomere erfolgversprechend. Wie in Abschnitt D2 beschrieben, hat der Versuch, die Dimerisierung durch forcierten Anion-Kation-Kontakt zu begünstigen, zwar zu einem Dimer geführt, die Dimerisierung verläuft jedoch nicht über die Bildung einer Ga-Ga-Doppelbindung, sondern über Kalium-Gallium  $\eta^1$ -Koordination in Kombination mit einer Kalium-GaN<sub>2</sub>C<sub>2</sub>- $\eta^5$ -Koordination. Diese Alternative war im theoretischen Modell nicht berücksichtigt worden.

## 5. Synthese von Gallium(III)-Sauerstoffheterozyklen

Es stellt sich die Frage, ob Sauerstoff die Funktion der Stickstoffatome in Imidazol-1-ylidenen und verwandten Verbindungen übernehmen kann (Abb. B3). Um diesem Sachverhalt in der Galliumchemie nachzugehen, wurde die Synthese sauerstoffhaltiger Gallium(III)-Heterozyklen angestrebt. Um einen Vergleich zwischen gesättigten und ungesättigten Heterozyklen ziehen zu können, wurden die zwei Ligandsysteme Pinakol und Brenzcatechin gewählt. Die Synthese der für eine mögliche nachfolgende Reduktion benötigten Di(alkoholat)gallium(III)-chloride wird analog den literaturbekannteren<sup>[72]</sup> azyklischen Di(ethanolat)- und Di(methanolat)gallium(III)-chloriden durch direkte Umsetzung des Alkohols mit Gallium-tetrachlorogallat durchgeführt. Im Zuge dieser Reaktion werden mit einfachen Alkoholen zuerst die Hydroxyprotonen zu Wasserstoff reduziert, und anschließend die so resultierenden Alkoholatgruppen an das Gallium(III)-Zentrum koordiniert. Die Verwendung von 1,2-Diolen, wie dem Pinakol und dem Brenzcatechin, sollte dabei zu Gallium-Sauerstoff-Heterofünfringen führen. Die Experimente zeigen jedoch, daß mit 1,2-Diolen keine vollständige Deprotonierung stattfindet, sondern vielmehr nur eine der beiden OH-Gruppen deprotoniert wird, was in einer gemischten 1-Hydroxy-2-alkoholat-Chelatfunktionalität resultiert. Im entstehenden Fünfring trägt das Galliumatom zwei Chloratome. Es handelt sich somit um die HCl-Addukte **11** und **12** (Abb.

D37), die zu dem gesättigten Stickstoffheterozyklus **8** analog sind (Abb. D27). Die Festkörperstrukturen ähneln der des in Abschnitt C in Abb. C23 vorgestellten Dimethylgallium-(1-methoxy-2-propanolats).

Bisher läßt sich noch keine endgültige Aussage über die Stöchiometrie der Reaktion machen. Bei der Reaktion wird jeweils ein weißer Feststoff gebildet, der in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Seine Identität ist ungeklärt. Die literaturbekannt<sup>[72]</sup> azyklischen Di(ethanolat)- und Di(methanolat)gallium(III)-chloride (Abschnitt 3.3) sind ebenfalls weiße Feststoffe, für die ein hochmolekularer koordinativ polymerer Aufbau vorgeschlagen wird. Elementaranalysen der hier gewonnenen Feststoffe ergaben uneinheitliche Werte.

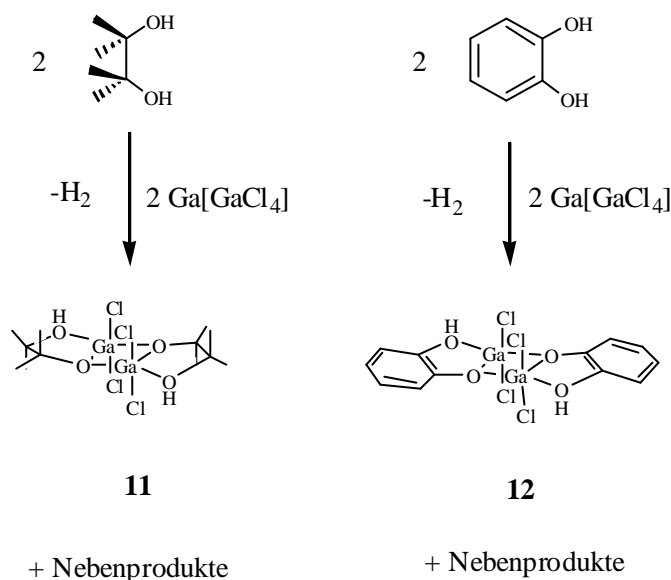


Abb. D37: Umsetzung von Pinakol und Brenzcatechin mit Ga[GaCl<sub>4</sub>].

## 5.1 Umsetzung von Gallium-tetrachlorogallat mit Pinakol

### 5.1.1 Darstellung von Gallium-tetrachlorogallat

Die Darstellung von solvatfreiem Ga[GaCl<sub>4</sub>] erfolgte bisher entweder über die Umsetzung von Gallium mit Galliumtrichlorid in Substanz oder durch Oxidation von Gallium mit Quecksilber(II)-chlorid. Hier wird erstmals die Darstellung durch Erhitzen von Dichlorgallan



unter Wasserstoffabspaltung berichtet. Die thermische Labilität des Dichlorgallans ist schon seit längerem bekannt, denn bereits 1965 wurde über die quantitative Zersetzung von Dichlorgallan zu  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$  und Wasserstoff bei  $150^\circ\text{C}$  berichtet.<sup>[74]</sup>

Die Darstellung von Dichlorgallan (Abb. D38) erfolgt wie unter D1 beschrieben, anschließend wird dieses auf  $150^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Substanz schmilzt und man beobachtet Gasentwicklung. Um restlichen Wasserstoff zu entfernen, setzt man die Substanz nach Beendigung der sichtbaren Wasserstoffentwicklung noch weitere zwei Stunden dem Vakuum aus. Die Elementaranalyse des so gewonnenen Feststoffs bestätigt die Zusammensetzung  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im Gegensatz zum Ausgangsprodukt Dichlorgallan kein  $\text{GaH}$ -Signal mehr.

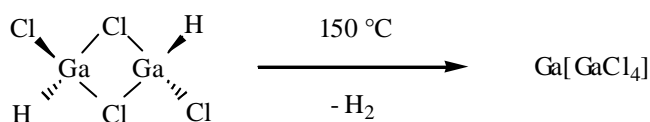


Abb. D38: Zersetzung von Dichlorgallan zu Gallium-tetrachlorogallat.

### 5.1.2 Synthese und Charakterisierung von (2,3-Dimethyl-2-hydroxy-3-butanolat)-gallium(III)-dichlorid, **11**

Zu eine Lösung von  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$  in THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine äquimolare Menge Pinakol - ebenfalls in THF gelöst - langsam zukanüliert. Dabei beobachtet man Gasentwicklung. Aus der Reaktionsmischung kann eine farblose Lösung von einem weißen Feststoff abgetrennt werden. Nachdem man das Volumens des Filtrats auf die Hälfte reduziert hat, erhält man nach einer Woche Lagerung bei  $-28^\circ\text{C}$  farblose Einkristalle von **11**.

Die Charakterisierung erfolgt über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten zwei Singulets für die Methylgruppen ( $\delta = 1.49$  und  $1.63$  ppm) und ein scharfes Singulett bei  $\delta = 8.9$  ppm für die OH-Gruppen auf. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man zwei Signale für die tertiären Kohlenstoffatome ( $\delta = 79.7$  und  $80.6$  ppm) und zwei Signale für die Methylkohlenstoffatome ( $\delta = 79.7$  und  $80.6$  ppm). Die bei einer *envelope*-Konformationen auftretenden Methylpositionen werden auf der NMR-Zeitskala

offenbar rasch äquilibriert. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **11**, wobei ein THF-Molekül eingerechnet werden muß.

### 5.1.3 Festkörperstruktur von **11**

Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht monomeren Einheiten in der Elementarzelle. Jeweils zwei Monomere sind über einen zentralen  $Ga_2O_2$ -Vierring zu Dimeren verknüpft, die den sesselförmigen Dimeren der ungesättigten Gallium-Stickstoff-Heterozyklen (**1b** und **1c**) ähneln. Desweiteren sind drei THF-Moleküle pro Dimer im Kristall enthalten, zwei davon sind über Wasserstoffbrückenbindungen an die verbliebenen OH-Funktionen der Monomere gebunden. Das dritte nicht koordinierte THF-Molekül liegt mit seinem Sauerstoffatom auf einer kristallographisch zweizähligen Achse.

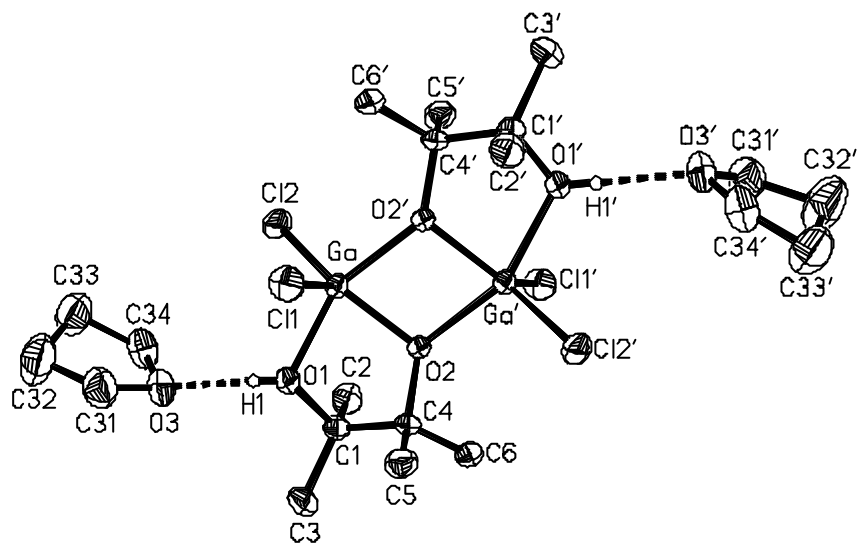


Abb. D39: Festkörperstruktur von **11**. Aufsicht auf eine dimere Einheit. Das dritte unkoordinierte THF-Molekül ist nicht dargestellt.

Der zentrale  $Ga_2O_2$ -Vierring ist mit einem spitzen  $O(2)-Ga-O(2')$ -Winkel von  $75.46(8)^\circ$  und einem stumpfen  $Ga-O(2')-Ga'$ -Winkel von  $104.54(8)^\circ$  rautenförmig. Die Galliumatome sind

von drei Sauerstoff- und zwei Chloratomen pentakoordiniert. Der fünfringinterne O(1)-Ga-O(2)-Winkel beträgt  $78.79(8)^\circ$ . Durch die Dimerisierung sind alle Sauerstoffatome dreifachkoordiniert, die O-Ga-Bindungsängen sind mit Ga-O(1) 204.2(2), Ga-O(2') 197.5(2) und Ga-O(2) 189.8(2) pm recht ähnlich. Im Gegensatz zu den sesselförmigen Trizyklen **1b** und **1c** liegen die drei Zyklen von Verbindung **11** aufgrund der Pentakoordination der Galliumatome in einer Ebene. Die Methylgruppen der Fünfringe stehen auf Lücke (Abb. D40).

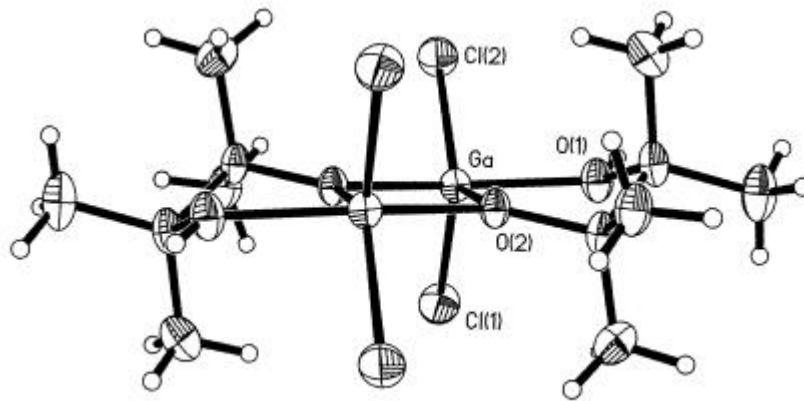


Abb. D40: Festkörperstruktur von **11**. Seitenansicht der dimeren Einheit.

## 5.2 Umsetzung von Gallium-tetrachlorogallat mit Brenzcatechin

### 5.2.1 Synthese und Charakterisierung von (2-Hydroxy-phenolat)-gallium(III)-dichlorid, **12**

Zu einer Lösung von  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$  in THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine äquimolare Menge Brenzcatechin - ebenfalls in THF gelöst - langsam zukanüliert. Man beobachtet Gasentwicklung und die Abscheidung eines Feststoffes. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt ist, kann man eine farblose Lösung abtrennen. Nach Reduktion des Volumens des Filtrates auf die Hälfte liegen nach einer Woche Lagerung bei  $-28^\circ\text{C}$  farblose Einkristalle vor.

Die Charakterisierung erfolgt über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen zwei Multipletts bei  $\delta = 6.75$  und  $6.80$  ppm, sowie ein Singulett bei  $\delta =$

7.97 ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhält man drei Signale im aromatischen Bereich ( $\delta = 115.8$  und  $120.2$  sowie  $146.3$  ppm). In Lösung scheint den Aufspaltungsmustern zufolge im zeitlichen Mittel ein symmetrisch 1,2-disubstituierter Aromat vorzuliegen, was auf einen raschen Protonenaustausch zwischen den Sauerstoffatomen zurückgeführt werden kann. Das scharfe Signal des OH-Protons liegt bei  $\delta = 7.97$  ppm.

Im Cl-Massenspektrum erscheint das monomere Ion  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{HGaCl}]^+$  als Mutterpeak ( $m/z = 213$ ), gefolgt vom HCl-Eliminierungsprodukt  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{Ga}]^+$  bei ( $m/z = 176$ ).

### 5.2.2 Festkörperstruktur von **12**

Verbindung **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier monomeren Einheiten in der Elementarzelle. Jeweils zwei Monomere sind über einen zentralen  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ -Vierring zu einem Dimer mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie verknüpft (Abb. D41).

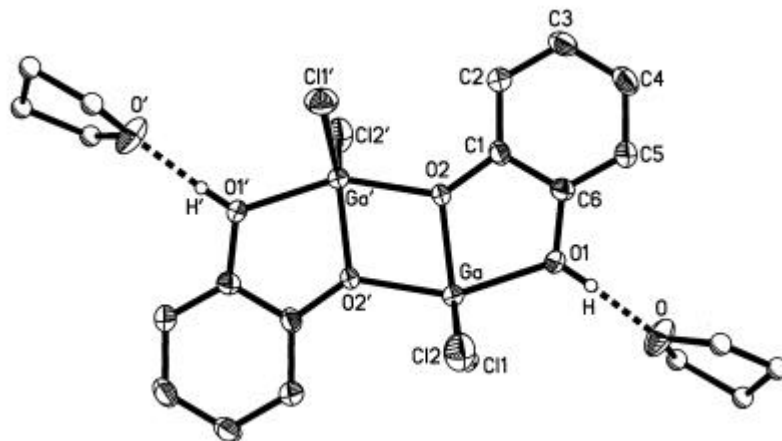


Abb. D41: Festkörperstruktur von **12**. Darstellung der dimeren Einheit.

Das pentazyklische Gerüst ist nahezu eben, und die Moleküle sind im Kristallgitter gestapelt (Abb. D42). Desweiteren ist jeweils ein THF-Molekül über eine Wasserstoffbrücke an die verbliebene OH-Funktion eines Monomers gebunden. Die O-Ga-Bindungsabstände der

zentralen Einheit sind mit (Ga-O(1) 204.5(3), Ga-O(2) 191.1(3) und Ga-O(2A) 200.9(2) pm untereinander ähnlich. Die übrigen Winkel und Abstände der zentralen Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einheit sind mit denen von Verbindung **11** vergleichbar.

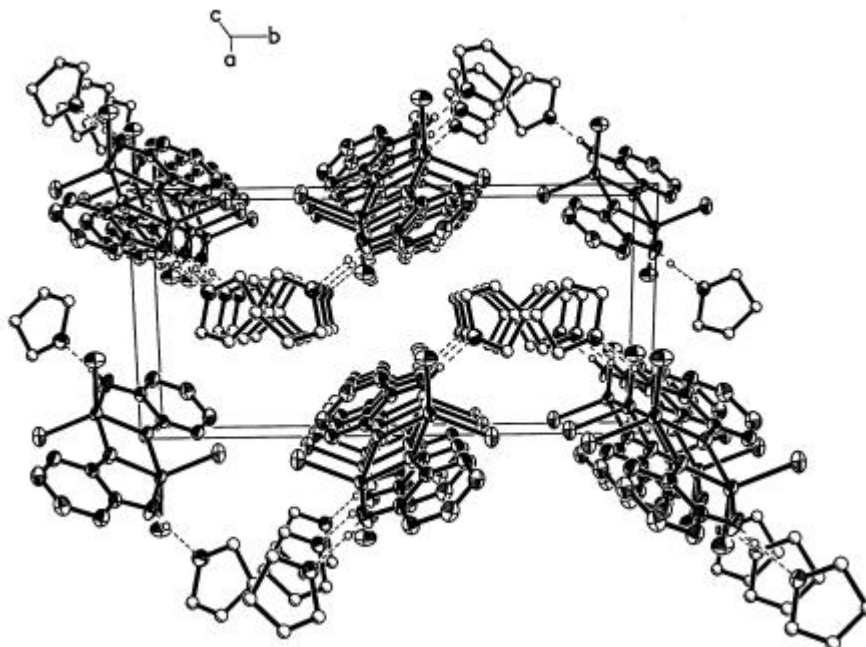


Abb. D42: Festkörperstruktur von **12**. Anordnung im Kristallgitter mit Sicht entlang der c-Achse.

## **E Experimenteller Teil**

### **1. Allgemeine Arbeitstechnik**

Alle Umsetzungen wurden, falls nicht anders angegeben, unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente getrockneter (Molekularsieb 4 Å) und nachgereinigter (BTS-Katalysator, Fa. BASF) Stickstoff. Desweiteren wurde eine Glovebox (Braun Labmaster 130) mit Argonatmosphäre (Reinheitsgrad 4.6) verwendet. Die Glasapparaturen wurden vor der Verwendung in heißem Zustand mehrmals evakuiert und mit Inertgas gespült. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren (Kalium, Natrium/Kalium-Legierung, Calciumhydrid, Phosphorpentoxid etc.) getrocknet und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

### **2. Methoden zur Stoffcharakterisierung**

#### **2.1 Elementaranalyse**

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Werte für Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden nach der üblichen Verbrennungsmethode bestimmt, der Chlorgehalt mittels potentiometrischer Titration mit Silbernitrat ermittelt.

#### **2.2 Schmelz- und Zersetzungspunkte**

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in einer Umlaufapparatur nach Tottoli (Fa. Büchi, Modell 510) in abgeschmolzenen Glaskapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.



## 2.5. Infrarotspektren

IR-Spektren wurden an Filmen (Nujol-Verreibung oder Reinsubstanz) zwischen KBr-Fenstern an einem Gerät der Fa. Midac, FT/IR Modell Prospect, gemessen. Der Untergrund wurde unmittelbar vor der Messung an den probenfreien KBr-Fenstern ermittelt und rechnerisch subtrahiert. Die Lage der Schwingungsbanden ist in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

## 2.6 Röntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung zur Kristallstrukturbestimmung erfolgte auf einem CAD 4-Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius) mit Kappa-Geometrie, gesteuert durch eine Micro VAX 3199/30 (Digital Equipment Corp.) sowie auf einem DIP 2020 HU, gesteuert durch eine Silicon Graphics O2 Workstation. (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71.096$  pm, Graphit-Monochromator). Die Fixierung geeigneter Einkristalle erfolgte nach ihrer Überprüfung unter dem Mikroskop bei Trockeneistemperatur unter Argonatmosphäre in Öl an einem Glasstäbchen (Perfluoropolyether).<sup>[87]</sup>

Die Zellsymmetrie und die Raumgruppe wurden auf dem Diffraktometer ermittelt. Die Zellkonstanten und ihre Standardabweichungen wurden bei Verwendung des CAD 4 durch Zentrierung von 25 starken Reflexen aus allen Teilen des reziproken Raums bestimmt. Durch periodische Vermessung dreier Monitorreflexe wurden sowohl die Justierung als auch die Kristallstabilität kontrolliert.

Die Daten wurden mit dem SDP-Programmpaket<sup>[88]</sup> reduziert und bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXTL)<sup>[89]</sup> und verfeinert, Wasserstoffatome isotrop oder in idealisierter Geometrie berechnet (SHELXTL, SHELXL-93<sup>[90]</sup>). Die Moleküldarstellung mit thermischen Ellipsoiden (SHELXTL) gibt eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen von 50 % an. Alle anderen Bilder zeigen willkürliche Radien.



### 3. Durchführung der quantenchemischen Rechnungen

Für [<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Ga]<sup>-</sup> erfolgte eine Geometrieoptimierung mit Hilfe des Programms Gaussian 98<sup>[84]</sup> auf SCF/6-31G<sup>\*</sup>-Niveau ohne Symmetrievorgabe, wobei die Geometrie bei einer C<sub>2v</sub>-Symmetrie als globales Minimum konvergierte. Daraufhin wurde für die Berechnung von [(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Ga]<sup>-</sup> auf dem nächsthöheren MP2/6-31G<sup>\*</sup>-Niveau C<sub>2v</sub>-Symmetrie vorgegeben. Für [(Me<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Ga]<sup>-</sup>, [(Me<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Ga]<sup>-</sup>, Na<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Ga]<sub>2</sub> und Na[(Me<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Ga] erfolgte eine Geometrieoptimierung mit Hilfe des Programms Turbomole<sup>[86]</sup> auf DFT-Niveau unter Zuhilfenahme der RI-Methode<sup>[91]</sup>, sowie auf SCF-Niveau. Die ARCS-Berechnungen<sup>[92]</sup> (aromatic ring current shieldings) erfolgten auf SCF-Niveau. Die Geometrieoptimierung erfolgte mit SVP-Basissätzen<sup>[93]</sup> (split-valence basis sets augmented with polarization functions).

### 4. Ausgangsverbindungen

N,N'-Di-<sup>t</sup>butyl-1,4-diazabuta-1,3-dien, N,N'-Di-<sup>h</sup>exyl-1,4-diazabuta-1,3-dien sowie N,N'-Di-<sup>i</sup>propyl-1,4-diazabuta-1,3-dien wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.<sup>[94]</sup> [RhCODCl]<sub>2</sub> stand als Geschenk des Arbeitskreises Prof. Dr. W. A. Herrmann zur Verfügung. Ph<sub>3</sub>PAuCl stand ebenfalls als Geschenk von Herrn Dr. C. Hollatz zur Verfügung. Alle anderen Verbindungen waren im Handel erhältlich.

### 5. Durchführung der Umsetzungen

#### 5.1 Darstellung von [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-chlorid, 1a

Eine Lösung von N,N'-Dilithium-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid) in THF (15 ml) wird durch die Reaktion von N,N'-Di-<sup>t</sup>butyl-1,4-diazbutadien (1.68 g, 10 mmol) mit Lithiummetall (0.139 g, 20 mmol) dargestellt und mit einer Lösung von wasserfreiem Galliumtrichlorid (1.76 g, 10

mmol) in Hexan (15 ml) bei 0°C langsam vereint. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Farbe der Lösung von rot über braun nach dunkelgrün verfärbt, und ein heller Feststoff entsteht. Sobald die Reaktionsmischung keine Braunfärbung mehr zeigt, entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, und extrahiert den Rückstand mit Pentan (50 ml). Die Pentanlösung wird anschließend abfiltriert, und das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt, wobei ein gelbgrüner Feststoff zurückbleibt (2.2 g, 80 %). Zitronengelbe Einkristalle konnten durch mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan bei -28°C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  6.35 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.62$ , =CH)  
5.23 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.62$ , =CH)  
1.32 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )  
1.12 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  135.1 (s, =CH)  
104.9 (s, =CH)  
58.6 (s, C-N)  
53.0 (s, C-N)  
31.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )  
28.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

Elementaranalyse  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ga}_2$ : ber. C 43.92, H 7.37, N 10.25  
gef. C 43.98, H 7.80, N 10.25

MS (CI) [m/e]: 544  $[\text{M}_2]^+$   
509  $[\text{M}_2\text{-Cl}]^+$   
272  $[\text{M}]^+$   
237  $[\text{M-Cl}]^+$

## Kristallstrukturdaten:

Formel	$C_{20}H_{40}Cl_2Ga_2N_4$
Molekülmasse	546.90
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	C2/c (No. 15)
a, b, c [Å]	61.445(13), 10.4410(10), 29.371(10)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 101.45(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	18468(8)
Z	28
T [K]	193(2)
gemessene Reflexe	16523
unabhängige Reflexe	16188
Parameter	911
R, R <sub>w</sub>	0.0615, 0.1286
$\rho_{\text{min}}$ (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	1.300 / -0.887

**5.2 Darstellung von [cis-Ethen-1,2-di(°hexylamido)]gallium(III)-chlorid, 1b**

Eine Lösung von N,N'-Dilithium-ethen-1,2-di(°hexylamid) in THF (15 ml) wird durch die Reaktion von N,N'-Di-°hexyl-1,4-diazabutadien (2.20 g, 10 mmol) mit Lithiummetall (0.139 g, 20 mmol) dargestellt und mit einer Lösung von wasserfreiem Galliumtrichlorid (1.76 g, 10 mmol) in Hexan (15 ml) bei 0°C langsam vereint. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelrot verfärbt, und ein heller Feststoff entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand mit Hexan (15 ml) extrahiert. Die Hexanlösung wird anschließend abfiltriert, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein hellroter Feststoff zurückbleibt (2.3 g, 72 %). Farblose Einkristalle konnten durch Kristallisieren aus Hexan bei -28°C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  6.37 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.96$ , =CH)  
 5.18 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.96$ , =CH)  
 3.29 (m, 2 H,  $H_{\text{ipso}}$ )  
 2.98 (m, 2 H,  $H_{\text{ipso}}$ )  
 2.20-0.86 (m, 40 H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  138.8 (s, =CH)  
 102.6 (s, =CH)  
 60.0-25.0 (m,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ )

MS (CI) [m/e]: 648  $[\text{M}_2]^+$

#### Kristallstrukturdaten:

Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$
Molekülmasse	651.04
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (No.)	$P\bar{1}$
a, b, c [ $\text{\AA}$ ]	8.140(2), 8.639(2), 10.674(2)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [ $^\circ$ ]	82.15(2), 89.32(2), 81.16(2)
V [ $\text{\AA}^3$ ]	734.7(3)
Z	1
T [K]	166
gemessene Reflexe	3177
unabhängige Reflexe	3177
Parameter	259
R, $R_w$	0.0295, 0.0741
$\rho_{\text{min}}$ (max / min) [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	0.769/-1.078

### 5.3 Darstellung von Dichlorgallan

Wasserfreies Galliumtrichlorid (8.8 g, 50 mmol) und Triethylsilan (7.99 g, 51 mmol) werden bei  $-13^{\circ}\text{C}$  zusammengegeben und für eine Stunde gerührt. Man läßt die Reaktionsmischung auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen, und entfernt das bei der Reaktion gebildete Triethylchlorsilan im Vakuum. Das dabei zurückbleibende Produkt (7.08 g, 100 %) wird aus Hexan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert, und man erhält einen weißen mikrokristallinen Feststoff, der sich bei Raumtemperatur langsam unter Wasserstoffabspaltung zersetzt (4.3 g, 60 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 5.51$  [br s]

### 5.4 Darstellung von [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydrid, 1c

Eine Lösung von *N,N'*-Dilithium-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid) in THF (40 ml) wird durch die Reaktion von *N,N'*-Di-<sup>t</sup>butyl-1,4-diazabutadien (3.18 g, 18.92 mmol) und Lithiummetall (0.26 g, 37.84 mmol) dargestellt und mit einer Lösung von Dichlorgallan (2.68 g, 18.92 mmol) in THF (20 ml) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  vereinigt. Man läßt die Reaktionsmischung über 18 h auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, und extrahiert den Rückstand mit Pentan (50 ml). Die Pentanlösung wird anschließend abfiltriert, und das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt, wobei ein hellgelber Feststoff zurück bleibt (3.5 g, 87 %). Das Produkt sublimiert bei  $100^{\circ}\text{C}$  und  $3 \times 10^{-1}$  mbar. Einkristalle konnten durch Kristallisation bei Raumtemperatur aus Pentan gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$

- 6.46 (dd, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.0$ ,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.9$ , =CH)
- 6.38 (dd, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.0$ ,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.9$ , =CH)
- 6.19 (br s, 2 H, Ga-H)
- 5.67 (br s, 2 H, Ga-H)
- 5.15 (dd, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.4$ ,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.1$ , =CH)
- 4.65 (dd, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.4$ ,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.1$ , =CH)
- 1.28 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

1.23 (s, zwei übereinander liegende Signale, 36 H,

$C(CH_3)_3$ )

1.21 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta =$

- 136.10 (s, =CH)
- 134.56 (s, =CH)
- 105.46 (s, =CH)
- 104.02 (s, =CH)
- 56.35 (s, C-N)
- 56.06 (s, C-N)
- 52.57 (s, C-N)
- 51.47 (s, C-N)
- 31.73 (s,  $C(CH_3)_3$ )
- 31.69 (s,  $C(CH_3)_3$ )
- 28.15 (s,  $C(CH_3)_3$ )
- 27.86 (s,  $C(CH_3)_3$ )

Elementaranalyse  $C_{20}H_{42}N_4Ga_2$ : ber. C 50.25, H 8.86, N 11.72  
gef. C 50.96, H 8.95, N 12.18

MS (CI) [m/e]:

- 476  $[M_2]^+$
- 406  $[M_2-GaH]^+$
- 238  $[M]^+$

IR (THF):

- $\nu$  Ga-H 1917.7  $cm^{-1}$  m
- $\nu$  Ga-H 1927.1  $cm^{-1}$  m

Kristallstrukturdaten:

Formel  $C_{20}H_{42}Ga_2N_4$

Molekülmasse	478.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a, b, c [Å]	10.077(2), 9.818(1), 12.304(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 100.16(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	1198.2(3)
Z	2
T [K]	143
gemessene Reflexe	4436
unabhängige Reflexe	2580
Parameter	243
R, R <sub>w</sub>	0.0301, 0.0710
$\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	1.004/-1.560

### 5.5 Umsetzung von [cis-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydrid, **1c**, mit Lithiumdimethylamid

42.6 mg (0.84 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 4 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 200 mg (0.84 mmol) [cis-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydrid **1c**, wobei Rotfärbung eintritt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 6 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein rotes Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (THF<sub>d8</sub>):  $\delta =$  5.41 (s, 2 H, =CH)  
2.43 (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
1.23 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta =$  117.22 (s, =CH)  
51.03 (s, C-N)  
42.98 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

30.58 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)IR (THF):  $\nu$  Ga-H 1814.3 cm<sup>-1</sup>

### 5.6 Umsetzung von [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydrid, **1c**, mit Natriumhydrid

Zu einer Lösung von 0.8 g (3.35 mmol) [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-hydrid **1c** in 16 ml THF wird langsam eine Suspension von 80.3 mg (3.35 mmol) Natriumhydrid in 4 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei das NaH vollständig in Lösung geht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, und man erhält einen leicht gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (THF<sub>d8</sub>):  $\delta$  = 5.39 (s, 2 H, =CH)  
4.74 (br, 2 H, GaH<sub>2</sub>)  
1.03 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 116.62 (s, =CH)  
52.18 (s, C-N)  
31.12 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

Elementaranalyse C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>GaNa + 1/2 THF: ber. C 48.19, H 8.76, N 9.37  
gef. C 48.39, H 8.87, N 9.53

### 5.7 Darstellung von Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(II)]

[*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-chlorid wird wie unter 5.1 beschrieben dargestellt, wobei die Lösung von N,N'-Dilithio-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamid) in THF (10 mmol, 15 ml) zu einer Lösung von wasserfreiem Galliumtrichlorid (1.93 g, 11 mmol) in Hexan (40 ml) unter



Eiskühlung langsam zugetropft wird. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und wartet, bis keine Braunfärbung mehr zu erkennen ist. Dann wird die Lösung filtriert und über eine Kanüle in einen weiteren Kolben überführt, dessen Innenseite mit einem Kaliumspiegel überzogen ist und auf 0°C gekühlt ist. Der Kaliumspiegel wird durch Sublimation von elementarem Kalium (0.39 g, 10 mmol) im Vakuum bei ca. 500°C dargestellt. Man läßt die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 10 d, wobei der Kaliumspiegel sich völlig verbraucht, und die Lösung sich hellbraun färbt. Die Lösung wird von dem ebenfalls gebildeten grauen Feststoff über eine Kanüle abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen hellbraunen Feststoff (1.22 g, 51 %), der aus Hexan bei -28°C umkristallisiert werden kann.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  6.63 (s, 4H, =CH)  
1.40 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  117.0 (s, =CH)  
54.5 (s, C-N)  
33.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

Elementaranalyse  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Ga}_2\text{N}_4$ : ber. C 50.46, H 8.47, N 11.72  
gef. C 49.76, H 8.65, N 11.34

MS (CI) [m/e]: 474 [M]<sup>+</sup>

### 5.8 Darstellung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[cis-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I), 3

Die Vorprodukte [cis-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-chlorid und Bis[cis-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(II)] werden wie unter 5.1 und 5.7 beschrieben dargestellt. Nach dem ersten Reaktionsschritt wird die Lösung von dem gebildeten grauen Feststoff über eine Kanüle abfiltriert und bei -78°C in einen weiteren Kolben überführt, dessen Innenseite ebenfalls mit

einem nach obiger (5.7) Methode hergestelltem Kaliumspiegel (0.39 g, 10 mmol) überzogen ist. Desweiteren wird der Kronenether 18-Krone-6 (2.64 g, 10 mmol) zur Reaktionsmischung zugegeben, wobei der Kaliumspiegel langsam unter Auftreten einer Blaufärbung aufgelöst wird. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch 24 h weiter gerührt. Der Kaliumspiegel wird vollständig verbraucht, und man erhält das Produkt in Form eines gelben Feststoffes, der sich während der Reaktion ausscheidet und von der gelbbraunen Lösung abgetrennt wird (1.33 g, 20 %). Das Produkt kann aus THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert werden, wobei röntgenfähige Einkristalle gewonnen werden können.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  6.13 (s, 2 H, =CH)  
3.58 (s, 68 H,  $\text{CH}_2$ -18-Krone-6, -THF)  
1.75 (s, 44 H,  $\text{CH}_2$ -THF)  
1.36 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  114.9 (s, =CH)  
71.1 (s,  $\text{CH}_2$ -18-Krone-6)  
68.1 (s,  $\text{CH}_2$ -THF)  
54.0 (s, C-N)  
35.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )  
26.2 (s,  $\text{CH}_2$ -THF)

Elementaranalyse  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{GaN}_2\text{O}_8$ : ber. C 52.55, H 8.82, N 4.09  
gef. C 51.05, H 8.84, N 3.90

MS (MALDI TOF, Anthrazen) [m/e]: 237  $[\text{M}_2]^-$   
405  $[\text{Ga}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2)_2]^-$   
421  $[\text{Ga}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2)_2\text{O}]^-$   
437  $[\text{Ga}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2)_2\text{O}_2]^-$



32.15 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

MS (CI) [m/e]:405

[(<sup>t</sup>BuC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ga]<sup>+</sup>Elementaranalyse C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>GaN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:

ber. C 61.40, H 10.30, N 11.9

gef. C 59.50, H 10.79, N 11.60

Kristallstrukturdaten:

Formel	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> GaLiN <sub>4</sub> O
Molekülmasse	485.32
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	10.236(1), 10.250(1), 15.235(2)
α, β, γ [°]	75.13(1), 75.32(9), 64.30(8)
V [Å <sup>3</sup> ]	1373.6(3)
Z	2
T [K]	183(2)
gemessene Reflexe	8425
unabhängige Reflexe	5947
Parameter	436
R, R <sub>w</sub>	0.0334, 0.0862
ρ <sub>fin</sub> (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.652 / -0.602

### 5.10 Umsetzung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[cis-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I), **3**, mit Trifluormethansulfonsäuremethylester

[Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[cis-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I) (0.2 g, 0.3 mmol) werden in THF (15 ml) gelöst. Anschließend wird bei -78°C der

Trifluormethansulfonsäuremethylester (0.03 ml, 0.3 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere 24 h gerührt, wobei eine Rotfärbung der Lösung auftritt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Hexan extrahiert. Das dabei gewonnene Produkt ist farblos und ölig (0.05 g, 65 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  6.45 (m, 2 H, =CH)  
4.93 (m, 2 H, =CH)  
1.22 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )  
1.11 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )  
-0.58 (s, 6 H, GaCH<sub>3</sub>)

MS (CI) [m/e]:	508	$[\text{M}_2]^+$
	254	$[\text{M}]^+$
	239	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$

### 5.11 Umsetzung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[cis-ethen-1,2-di(<sup>1</sup>butylamido)]gallat(I) mit Bis[zyklooktadien-rhodium(I)-chlorid]

[Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[cis-ethen-1,2-di(<sup>1</sup>butylamido)]gallat(I) (0.27 g, 0.4 mmol) wird in THF gelöst (15 ml). Zyklooktadienrhodium(I)-chlorid (0.1 g, 0.4 mmol) wird 2 h im Vakuum getrocknet und anschließend der THF-Lösung zugegeben, wobei sich alle Komponenten sofort unter Rotfärbung lösen. Man läßt die Mischung noch 24 h bei Raumtemperatur rühren und engt anschließend auf die Hälfte des Volumens ein. Bei -78°C bilden sich ein dunkelbrauner mikrokristalliner Feststoff (0.21 g, 56 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{THF}_{d8}$ ):  $\delta =$  5.81 (s, 2 H, =CH)  
5.09 (m, 4 H, =CH-COD)  
3.57 (s, CH<sub>2</sub>-18-Krone-6)  
2.16 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>-COD)

1.86 (m, 4 H,  $CH_2$ -COD)

1.56 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF<sub>d8</sub>):  $\delta =$  95.91 (s, =CH)  
78.13 (s, =CH-COD)  
70.62 (s,  $CH_2$ -18-Krone-6)  
55.39 (s, C-N)  
32.32 (s,  $C(CH_3)_3$ )  
30.74 (s,  $CH_2$ -COD)

Elementaranalyse  $C_{42}H_{80}ClGa_1N_2O_9Rh$ : ber. C 50.23, H 8.08, N 2.79  
gef. C 49.68, H 7.98, N 2.99

### 5.12 Umsetzung von [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I) mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid

(Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid (0.14 g, 0.3 mmol) wird in THF (15 ml) gelöst, auf -78°C gekühlt und tropfenweise mit [Kalium-(18-krone-6)-bis-tetrahydrofuran]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I) **3** (0.20 g, 0.3 mmol) in THF gelöst (15 ml) versetzt. Danach gibt man festes Kaliumhexafluorophosphat zu, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt weitere 24 h. Anschließend engt man auf die Hälfte des Volumens ein und kühlt auf 6°C ab.

Die analytischen Daten des erhaltenen Produktgemisches können bisher noch nicht eindeutig zugeordnet werden.

### 5.13 Darstellung von [Kalium-N,N,N',N'-tetramethyl-ethan-1,2-diamin]-[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallat(I), **5**

Die Vorprodukte [*cis*-Ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(III)-chlorid **1a** und Bis[*cis*-ethen-1,2-di(<sup>t</sup>butylamido)]gallium(II)] werden wie unter 5.1 und 5.7 beschrieben dargestellt. Nach

dem ersten Reduktionsschritt wird die Lösung von dem sich gebildeten grauen Feststoff über eine Kanüle abfiltriert und in einen weiteren Kolben, dessen Innenseite ebenfalls mit einem nach obiger (4.8) Methode hergestellten Kaliumspiegel (0.39 g, 10 mmol) überzogen ist, bei  $-78^{\circ}\text{C}$  überführt. Desweiteren wird Tetramethylethyldiamin (1.162 g, 10 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch 4 Tage weiter gerührt. Der Kaliumspiegel wird vollständig verbraucht, und man erhält das Produkt in Form eines gelben Feststoffes, der von der übrigen Lösung abgetrennt wird (0.7 g, 18 %). Das Produkt kann aus THF/TMEDA bei  $-28^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert werden, wobei röntgenfähige Einkristalle gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  6.31 (s, 2 H, =CH)  
2.29 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ -TMEDA)  
2.15 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ -TMEDA)  
1.40 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  115.5 (s, =CH)  
57.81 (s, C-N)  
53.34 (s,  $\text{CH}_2$ -TMEDA)  
45.13 (s,  $\text{CH}_3$ -TMEDA)  
33.84 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

Elementaranalyse  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Ga}_2\text{N}_8$ : ber. C 48.80, H 9.22, N 14.20  
gef. C 49.42, H 9.79, N 13.99

Kristallstrukturdaten:

Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Ga}_2\text{K}_2\text{N}_8$
Molekülmasse	786.62
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$

a, b, c [Å]	10.392(2), 10.765(2), 10.953(3)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	101.73(1), 92.05(1), 114.45(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	1082.28(4)
Z	1
T [K]	143(2)
gemessene Reflexe	4132
unabhängige Reflexe	4132
Parameter	217
R, R <sub>w</sub>	0.0309, 0.0740
$\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.298 / -0.449

#### 5.14 Darstellung von (Ethan-1-<sup>t</sup>butylamido-2-<sup>t</sup>butylamino)gallium(III)-dichlorid, 8

Man suspendiert Natriumhydrid (0.22 g, 9.22 mmol) in THF (10 ml) und gibt bei -78°C N,N'-Di-<sup>t</sup>butyl-ethan-1,2-diamin (1 ml, 4.61 mmol) zu. Danach läßt man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 18 h. Anschließend wird auf -78°C gekühlt und wasserfreies Galliumtrichlorid (0.82 g, 4.61 mmol) zugetropft, das durch Aufkondensieren von THF (10 ml) bei -78°C gelöst wurde. Die Reaktionsmischung läßt man erneut auf Raumtemperatur erwärmen und rührt ebenfalls noch weitere 18 h. Nach Abtrennung von entstandenem Feststoff wird die verbleibende farblose Lösung auf die Hälfte des Volumens reduziert. Nach einer Woche kann das Produkt in Form klarer, farbloser Kristalle isoliert werden (0.41 g, 28 %).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.76 (b, 1 H, NH)  
2.69 - 3.17 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>)  
1.40 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
1.19 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 55.9 (s, CH<sub>2</sub>)



51.8 (s, CH<sub>2</sub>)  
 44.2 (s, C-N)  
 42.1 (s, C-N)  
 29.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
 26.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

MS (CI) [m/e]:	311	[M + 1] <sup>+</sup>
	276	[M - Cl + 1] <sup>+</sup>
	241	[M - 2Cl + 1] <sup>+</sup>

Elementaranalyse C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>GaN<sub>2</sub> (NaH)<sub>2</sub>: ber. C 33.30, H 7.00, N 7.78  
 gef. C 32.69, H 6.90, N 7.30

#### Kristallstrukturdaten:

Formel	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> GaN <sub>2</sub>
Molekülmasse	311.92
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
a, b, c [Å]	7.184(1), 17.661(1), 11.778(1)
α, β, γ [°]	90, 97.33(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	1482.1(3)
Z	4
T [K]	123(2)
gemessene Reflexe	4041
unabhängige Reflexe	3200
Parameter	228
R, R <sub>w</sub>	0.0361, 0.0774
ρ <sub>fin</sub> (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.600 / -1.099

### 5.15 Darstellung von Bis[(ethan-1-<sup>t</sup>butylamido-2-<sup>t</sup>butylamino)gallium(II)-chlorid], **9**

Zu einer Lösung von N,N'-Di-<sup>t</sup>butyl-ethan-1,2-diamin (2.29 g, 13.3 mmol) in Hexan (10 ml) wird bei 0°C <sup>t</sup>Butyllithium (17.6 ml einer 15 %igen Pentanlösung, 26.6 mmol) zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 18 Stunden Reaktionszeit wird das Hexan abkondensiert, der verbleibende Rückstand wird in THF (10 ml) gelöst und anschließend auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von wasserfreiem Galliumtrichlorid (2.93 g, 13.3 mmol) färbt sich die vorher farblose Lösung dunkelrot. Nach langsamem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird noch weitere 48 h gerührt, wobei sich die Lösung unter Ausscheidung eines hellen Feststoffs gelb färbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand anschließend mit Hexan (20 ml) extrahiert. Die Lösung wird abfiltriert und auf die Hälfte des Volumens reduziert. Nach zwei Wochen erhält man einige wenige gelbe Einkristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):     δ =    3.01 - 3.12 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>)  
                                  2.57 (b, 1 H, NH)  
                                  1.40 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
                                  1.26 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):     δ =    55.7 (s, CH<sub>2</sub>)  
                                  54.0 (s, CH<sub>2</sub>)  
                                  46.3 (s, C-N)  
                                  45.3 (s, C-N)  
                                  30.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
                                  28.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

MS (CI) [m/e]:               554               [M]<sup>+</sup>  
                                  518               [M - HCl]<sup>+</sup>  
                                  482               [M - 2HCl]<sup>+</sup>

Elementaranalyse C<sub>20</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (+ C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): ber. C 48.9, H 9.40, N 8.80

gef. C 47.21, H 9.07, N 8.80

## Kristallstrukturdaten

Formel	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> ClGaN <sub>2</sub>
Molekülmasse	276.47
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a, b, c [Å]	16.246(3), 14.625(3), 15.078(3)
α, β, γ [°]	90, 111.05(3), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3343.3(11)
Z	8
T [K]	143
gemessene Reflexe	4518
unabhängige Reflexe	4518
Parameter	220
R, R <sub>w</sub>	0.0448, 0.1081
ρ <sub>fin</sub> (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.717 / -0.801

**5.16 Darstellung des Addukts von (Ethan-1,2-benzylamido)gallium(III)-hydroxid mit Lithium-(ethan-1-benzylamido-2-benzylamin), 10**

Zu einer Lösung von N,N'-Dibenzyl-ethan-1,2-diamin (2.32 g, 9.7 mmol) in Hexan (10 ml) wird bei 0°C <sup>t</sup>Butyllithium (12.74 ml einer 15 %igen Pentanlösung, 19.3 mmol) zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 18 h Reaktionszeit wird das Hexan im Vakuum entfernt, der Rückstand nach Lösen in THF (10 ml) auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von wasserfreiem Galliumtrichlorid (1.71 g, 9.7 mmol) verfärbt sich die vorher farblose Lösung dunkelrot. Die Reaktionsmischung läßt man anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmen und für weitere 48 h rühren. Dabei tritt eine Gelbfärbung auf, und zugleich scheidet sich ein heller Feststoff ab. Das Lösungsmittel wird daraufhin im Vakuum abkondensiert, der

Rückstand mit Toluol (20 ml) extrahiert. Nach Filtration der Lösung und erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig THF aufgenommen, danach vorsichtig mit Pentan überschichtet. Bei Raumtemperatur erhält man innerhalb von 3 d wenige gelbe Einkristalle (Röntgenstrukturanalyse), daneben einen feinkristallinen Feststoff (übrige Analytik).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  2.5 - 3.5 (m, Benzyl- $\text{CH}_2$ )  
 3.5 - 4.5 (m, N- $\text{CH}_2$ )  
 6.7 - 8.0 (m, Benzyl- $\text{CH}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  49.0-42.0 (m, Benzyl-  $\text{CH}_2$ )  
 55.0-58.0 (m, N- $\text{CH}_2$ )  
 125.0 - 130.0 (m, Benzyl-  $\text{CH}$ )  
 140.0-145.0 (m, Benzyl-  $\text{C}^{\text{ipso}}\text{H}$ )

MS (CI) [m/e]: 554  $[(\text{Benzyl-NCH}_2)_2\text{Ga}]^+$

Kristallstrukturdaten:

Formel	$\text{C}_{34.5}\text{H}_{42}\text{GaLiN}_4\text{O}$
Molekülmasse	605.38
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2/c$
a, b, c [Å]	20.743(6), 20.890(5), 15.183(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 94.79(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	6470.9(9)
Z	8
T [K]	153(2)
gemessene Reflexe	6630
unabhängige Reflexe	6630
Parameter	394
R, $R_w$	0.0579, 0.1472



79.7 (s, C-O)

80.6 (s, C-O)

Elementaranalyse  $C_{10}H_{20}Cl_2GaO_3$ :           ber. C 36.41, H 6.42  
   gef. C 38.01, H 6.70

Kristallstrukturdaten:

Formel	$C_{12}H_{25}GaCl_2O_{3.5}$
Molekülmasse	365.94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a, b, c [Å]	18.8367(7), 16.0244(4), 11.4407(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 102.091(2), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3376.73(19)
Z	8
T [K]	133(2)
gemessene Reflexe	6393
unabhängige Reflexe	3498
Parameter	248
R, R <sub>w</sub>	0.0354, 0.0695
$\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.547 / -0.320

### 5.19 Darstellung von (2-Hydroxy-phenolat)gallium(III)-dichlorid, 12

Ga[GaCl<sub>4</sub>] (0,295 g, 1.05 mmol) wird in THF (15 ml) gelöst und auf -78°C gekühlt, Brenzcatechin (0,116 g, 1.05 mmol) wird ebenfalls in THF (10 ml) gelöst und mittels Kanüle langsam zugegeben, dabei ist Gasentwicklung zu beobachten. Die Mischung läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, danach wird für weitere 18 h gerührt. Nach Filtration der farblosen Lösung von gebildetem weißen Feststoff verringert man das Volumen auf die Hälfte. Nach dreitägiger Lagerung bei -28°C erhält man farblose Einkristalle (0,115 g, 34 %).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{THF}_{d8}$ ):	$\delta =$	6.75 (m, 2 H, CH)
		6.85 (m, 2 H, CH)
		7.97 (s, 1 H, OH)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta =$	115.8 (s, CH)
		120.2 (s, CH)
		146.3 (s, C-O)
MS (CI) [m/e]:	213	$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{HGaCl}]^+$
	176	$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{Ga}]^+$
Elementaranalyse $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{GaO}_3$ :	ber. C 37.3 , H 4.1	
	gef. C 35.5, H 4.2	

## Kristallstrukturdaten:

Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{GaCl}_2\text{O}_3$
Molekülmasse	321.82
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
a, b, c [Å]	9.2248(2), 17.9982(3), 8.3713(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 112.750(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	1281.75(5)
Z	4
T [K]	133(2)
gemessene Reflexe	11318
unabhängige Reflexe	9626
Parameter	165
R, R <sub>w</sub>	0.0499, 0.1022
$\rho_{\text{in}}$ (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.612 / -0.504

## **F Dank**

Mein Dank gilt

Ganz besonders der Sekretärin des Lehrstuhls, Frau H. Froh, für die mir entgegengebrachte Freundschaft, stete Unterstützung und Liebenswürdigkeit.

Herrn Dr. N. W. Mitzel, Frau Dr. A. Schier, Herrn Dr. A. Jockisch und Herrn J. Riede für die große Geduld bei der Präparation der Kristalle, die sorgfältige Aufnahme der röntgenographischen Datensätze sowie für Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen.

Ganz besonders Herrn Dr. N. W. Mitzel für viele hilfreiche Gespräche und die Durchführung von *ab initio* Rechnungen.

Herrn Prof. P. Pyykkö, seiner Arbeitsgruppe und besonders Herrn Dr. Dage Sundholm für die Betreuung der quantenchemischen Arbeiten, sowie der DFG und dem DAAD für die finanzielle Unterstützung des Forschungsaufenthaltes am Chemie-Department der Universität Helsinki Finnland.

Herrn M. Barth und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Hollatz für große Hilfe zu Beginn und während der Promotion und die mir entgegengebrachte Freundschaft sowie meinen Kollegen R. Berger, H. Ehlich, A. Hamel, Dr. A. Jockisch, Dr. G. Huber, Dr. M. L. Lartigue, Dr. U. Losehand, Dr. M. Tschinkl, Dr. H. Zank, Dr. A. Bayler, Dr. T. Mathieson, C. Lustig, Dr. M. Preisenberger,



Dr. F. Riedmiller, Dr. G. Wegner, und Dr. J. Wilton-Ely für die Zusammenarbeit und Kollegialität, nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht.

Weiterhin sei allen namentlich nicht aufgeführten Mitarbeitern des Instituts gedankt, die durch Kooperation und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

## G Zusammenfassung

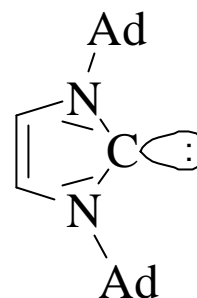
Die Chemie des Galliums ist in den vergangenen Jahren vielerorts mehr und mehr in den Brennpunkt des Interesses der Grundlagen und der anwendungsorientierten Forschung gerückt. Der Grund hierfür ist sicherlich in den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für Gallium in der Halbleitertechnologie zu finden. GaN, GaP, GaAs und GaSb sind wichtige III/V-Halbleiter und werden hauptsächlich in der Optoelektronik eingesetzt. LED's und Solarzellen sind dabei Beispiele, die uns im Alltag überall begegnen. Daneben wird Gallium auch als Dotierungselement für Silicium und Germanium verwendet. In der aktuellen Grundlagenforschung wird speziell Gallium in niedrigen Oxidationsstufen besondere Bedeutung zugemessen.

Wie die Elemente der benachbarten 14. Gruppe unterliegen die der 13. Gruppe beim Übergang zu den schweren Homologen dem Trend zu wachsender Stabilität der um zwei verminderten maximalen Oxidationsstufe. Diese im allgemeinen als "Inert-Paar-Effekt" bezeichnete Erscheinung ist auf eine immer geringer werdende Beteiligung der ns-Elektronen an der Bindungsbildung zurückzuführen. Für die schwersten Homologen der 13. und 14. Gruppe, Thallium und Blei, ist die ein- bzw. zweiwertige Oxidationsstufe stabiler als die drei- bzw. vierwertige Oxidationsstufe. Bei den leichteren Elementen ist die Stabilität der niedrigen Oxidationsstufe stark von den Einflüssen der chemischen Umgebung abhängig.

Die Chemie des Galliums ist noch weithin von der dreiwertigen Oxidationsstufe beherrscht. Seit 1990 konnten jedoch auch zahlreiche Verbindungen mit Gallium in der Oxidationsstufe +I realisiert werden. In fast allen Fällen aggregieren diese Moleküle im Festkörper zu Metallclustern. Systeme mit einer niedrigen Koordinationszahl und einem freien Elektronenpaar am Galliumatom sind im Hinblick auf eine Anwendung als Lewis-basische Liganden für die Ausbildung von Gallium-Metall-Bindungen in Komplexen von besonderem Interesse und noch kaum erforscht.

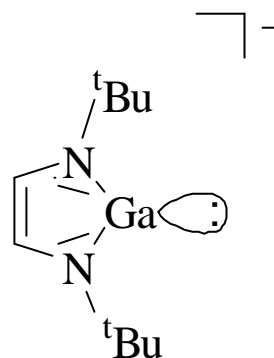
Ziel dieser Arbeit war es, durch geeignete Wahl der Ligandsysteme Gallium(I)-organische Verbindungen zu synthetisieren, die sich im Festkörper und in Lösung durch ein freies Elektronenpaar und eine niedrige Koordinationszahl am Galliumatom auszeichnen. Ein Seitenblick auf verwandte Verbindungen der zweiwertigen Elemente der 14. Gruppe ist dazu aufschlußreich. Systeme mit zweiwertigem Kohlenstoff als leichtestem Vertreter der 14.

Gruppe sind besonders schwer zu stabilisieren. Die entsprechende Verbindungsklasse leitet sich vom Methylen  $|\text{CH}_2$  ab und wird mit dem Sammelbegriff Carbene bezeichnet. Sie umfaßt im allgemeinen äußerst reaktive Moleküle, die deshalb meist nur als kurzlebige Intermediate auftreten. Arduengo et al. gelang 1991 die Synthese des bei Raumtemperatur und Inertgasatmosphäre über



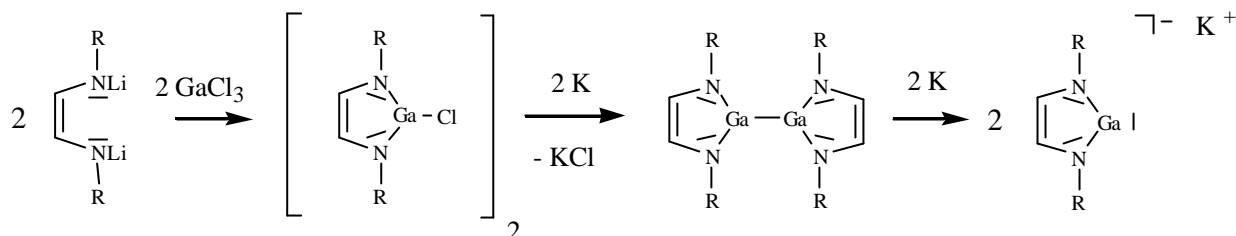
langen Zeitraum stabilen 1,3-Adamantyl-imidazol-2-ylidens, ein zyklisches Carben, dessen Carbenkohlenstoff von zwei Stickstoffatomen flankiert wird. Wenig später konnten auch das homologe Silylen und Germylen dargestellt werden. Das Ringsystem stabilisiert offensichtlich das elektronendefizitäre (Elektronensextett) und zugleich durch Elektronenüberschuß (niedrige Oxidationsstufe) ausgezeichnete und damit äußerst reaktive Zentrum (C, Si, Ge) in ausreichendem Maße. Eine Übertragung dieses Bindungsprinzips auf die Elemente der 13. Gruppe, insbesondere auf das Gallium, war daher erfolgversprechend.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch die Synthese eines Carben-analogen Gallat(I)-Anions gezeigt werden, daß sich das oben vorgestellte Ligandsystem auch tatsächlich für die Stabilisierung von niedervalentem Gallium eignet. Das Ringsystem enthält eine Doppelbindung, der zusammen mit den freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen und einem daraus resultierenden  $6\pi$ -System im Sinne eines

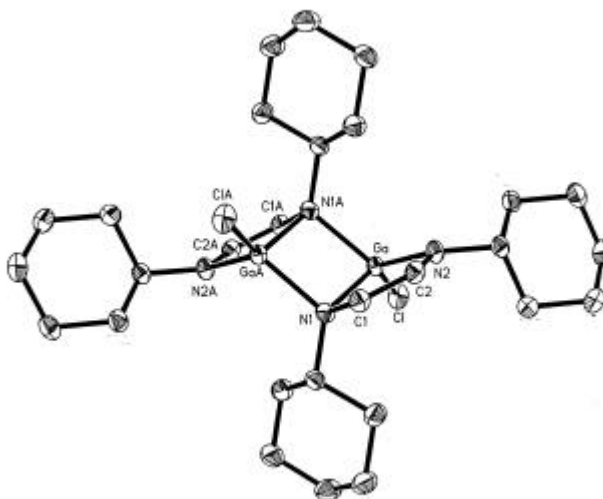


Hückel-Aromaten besondere Bedeutung zukommt. Um den tatsächlichen Einfluß der Doppelbindung auf die erwartete Stabilität des Gallat(I)-Heterozyklus zu untersuchen, war ein Vergleich mit der analogen gesättigten Verbindung wünschenswert. Schließlich galt es noch, die Eignung von Sauerstoffatomen anstelle der Stickstoffatome für den Aufbau von Gallat(I)-Heterozyklen zu überprüfen.

Die Synthese des oben skizzierten Imidazol-2-yliden-artigen Gallat(I)-Heterozyklus gelang über eine mehrstufige Reduktion des aus zweifach lithiiertem 1,4-Diazabutadien und  $\text{GaCl}_3$  erhaltenen Chloro-gallium(III)-Heterozyklus mit Kalium.

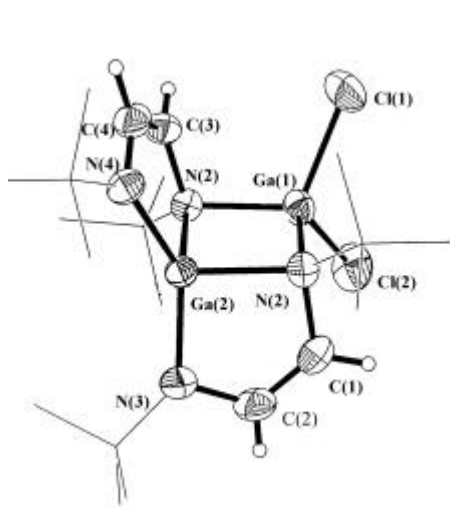


Der erste Schritt führt für  $\text{R} = {}^c\text{Hexyl}$  zur Chelatisierung des Galliumatoms durch die Stickstoffatome des Liganden zum erwarteten Fünfringheterozyklus, der über Stickstoff-Gallium-Donor-Akzeptor-Bindungen zu einem zweikernigen Komplex dimerisiert. Die beiden Fünfringe sind an den gegenüberliegenden Kanten des so gebildeten zentralen  $\text{Ga}_2\text{N}_2$ -Vierrings trans-ständig angeordnet.

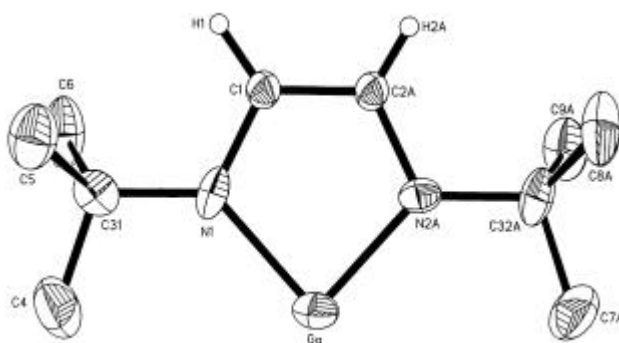


Für  $\text{R} = {}^t\text{Butyl}$  entsteht ebenfalls ein zweikerniger Komplex, in dem aber die beiden Galliumatome unterschiedlich komplexiert sind. An den zentralen  $\text{Ga}_2\text{N}_2$ -Vierring sind die beiden Fünfringe an benachbarten Kanten angegliedert. Da sich im Kristallgitter keine Anhaltspunkte für spezifische Packungseffekte ergeben, ist die unterschiedliche Anordnung

der Liganden in den beschriebenen Verbindungen wohl auf die unterschiedlichen räumlichen Ansprüche der Reste  $R = {}^c\text{Hexyl}$  und  ${}^t\text{Butyl}$  zurückzuführen.



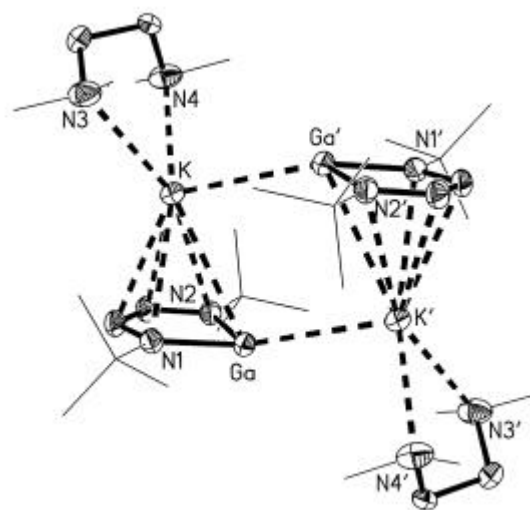
Reduziert man die erhaltenen Gallium(III)-Heterozyklen mit Kalium, so erhält man für  $R = {}^t\text{Butyl}$  zunächst einen zweikernigen Gallium(II)-Komplex mit Ga-Ga-Bindung, und anschließend den anionischen Gallat(I)-Heterozyklus als Bestandteil eines Kaliumsalzes. Der Zusatz von 18-Krone-6 bewirkt eine völlige Abschirmung des Kaliumions. Die Festkörperstruktur zeigt dementsprechend isolierte einfach negativ geladene Fünfringe und durch 18-Krone-6 sowie zwei zusätzliche THF-Moleküle chelatisierte Kalium-Kationen. Der Gallat(I)-Heterozyklus ist planar und weist annähernd  $C_{2v}$ -Symmetrie auf.



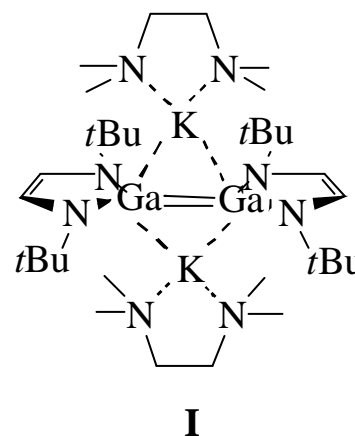
Der N-Ga-N-Winkel beträgt  $81.8(3)^\circ$ , die Ga-N-Bindungsabstände sind im Mittel  $198.5(6)$  pm lang. Die ringinternen C-N- und C-C-Bindungsabstände unterscheiden sich mit Werten von  $138.0$  pm für die C-C- und im Mittel  $136.7$  pm für die C-N-Bindungen nur marginal. Das

Anion reagiert als Nukleophil und wurde von Trifluormethansulfonsäuremethylester am Galliumatom methyliert. Analoge Komplexe mit  $R = {}^c\text{Hexyl}$  konnten nicht isoliert werden. Die strukturellen Parameter sind mit einer Geometrieoptimierung konsistent, die im Zuge der quantenchemischen Berechnung des  $[({}^t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{Ga}]^-$ -Anions mittels des Programms Gaussian 98 durchgeführt wurde.

Führt man den letzten der beiden Reduktionsschritte in Gegenwart von Tetramethylethandiamin anstelle von 18-Krone-6 durch, so erhält man Kontaktionenpaare. Im Festkörper ist das Kaliumatom  $\eta^5$  an den cyclopentadienyl-ähnlichen Heterozyklus koordiniert, wobei die Abstände zu den Kohlenstoff und Stickstoffatomen mit Werten zwischen 287.9(2) und 311.3(2) pm kürzer sind als der Abstand zum Galliumatom mit 346.8(1) pm.  $\eta^1$  Gallium-Kalium-Kontakte zwischen zweien dieser Ionenpaare mit

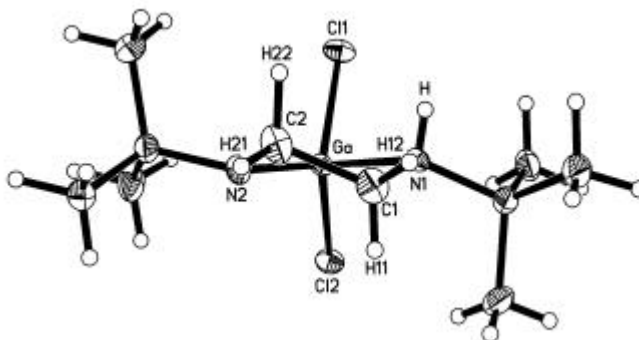


einem Abstand von 343.8(1) pm führen zur Dimerbildung. Die Ga-K-Verbindungslinien stehen in einem Winkel von  $20.8^\circ$  zur Fünfringebene, so daß man davon ausgehen kann, daß das nicht bindende Elektronenpaar am Galliumatom die Bindung des Kaliumatoms bestreitet. Die noch freie rückseitige Koordinationssphäre der Kaliumatome ist mit jeweils einem Molekül TMEDA abgesättigt. Der hier zugelassene Kontakt zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen führt wider Erwarten nicht dazu, die Abstoßung der gleichsinnig negativ geladenen Gallat(I)-Zyklen derart zu kompensieren, daß eine Dimerisierung über eine Ga-Ga-Doppelbindung möglich wird. Für dieses Modell **I** wurden ergänzend ebenfalls quantenchemische Rechnungen angestellt.



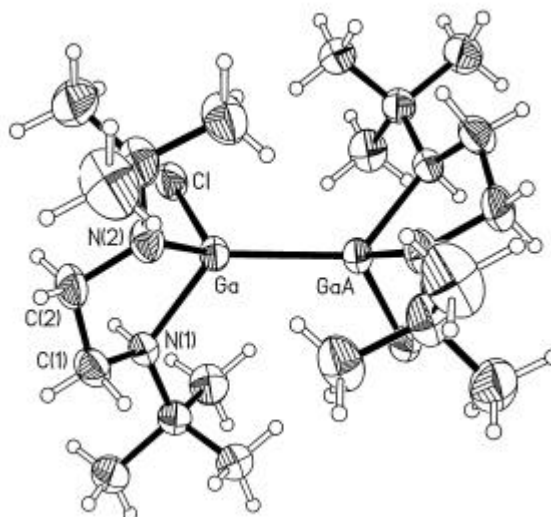
Auf dem Weg zu gesättigten Gallat(I)-Heterozyklen konnten die zugehörigen gesättigten Gallium(III)- und (II)-Heterozyklen dargestellt werden. Bei der Synthese geht man von Ethan-1,2-di(<sup>t</sup>butylamin) aus, das nach Deprotonierung mit GaCl<sub>3</sub> umgesetzt werden kann.

Mit NaH als Base erhält man dabei einen Gallium(III)-Fünfring, in dem ein Stickstoffatom noch einfach protoniert geblieben ist. Im Festkörper liegen die Fünfringe in einer Twist-Konformation vor und sind über



Wasserstoffbrücken zwischen NH-Funktionen und Chloratomen verbrückt. Die HCl-Abspaltung zum entsprechenden Diamid-Komplex und die Reduktion mit Kalium in Analogie zu den ungesättigten Verbindungen konnte bis jetzt nicht verwirklicht werden.

Verwendet man <sup>t</sup>Butyllithium als Base, so kann unmittelbar der entsprechende Gallium(II)-Heterozyklus isoliert werden. Im Festkörper sind die beiden Ringe über eine Ga-Ga-Bindung zu zweikernigen Komplexen verknüpft. Wieder ist eines der zwei Stickstoffatome jedes Liganden protoniert geblieben. Analog zum gesättigten Gallium(III)-Stickstoffheterozyklus bilden sich im Kristallgitter

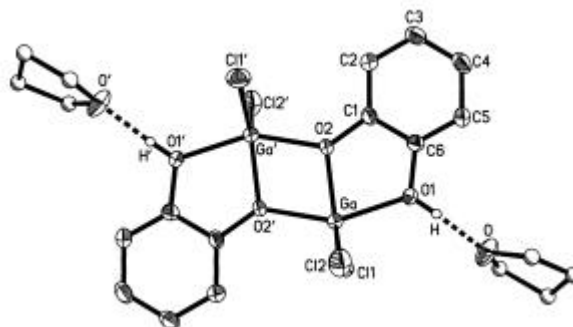


intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Funktionen und den Chloratomen aus. Eine HCl-Abspaltung und eine weitere Reduktion zum entsprechenden Gallat(I)-Zyklus war bislang auch hier nicht zu bewerkstelligen.

Die experimentellen Untersuchungen an gesättigten Imidazol-2-yliden-analogen Gallat(I)-Heterozyklen wurden durch quantenchemische Berechnungen mit Hilfe des Programms Turbomole ergänzt. Anschließend an eine Geometrieoptimierungen beider Zyklen (gesättigt

und ungesättigt) galten weiterführende Berechnungen mit Hilfe der ARCS-Methode (aromatic ring current shieldings) der Frage nach der Aromatizität der Systeme. Es zeigte sich in der Tat, daß nur der ungesättigte Gallat(I)-Heterozyklus wie seine verwandten Kohlenstoff-, Silicium- und Germanium-Verbindungen - in der Tat - partiell aromatischen Charakter besitzt.

Präparative Arbeiten mit dem Ziel, die Stickstoffatome der bisher beschriebenen Heterozyklen durch Sauerstoffatome zu ersetzen, lieferten neue Gallium(III)-Sauerstoff-Heterozyklen. Die Synthese erfolgte durch die Umsetzung von 1,2-Diolen mit "Galliumdichlorid" in THF. "GaCl<sub>2</sub>" wurde erstmals durch die Reduktion von GaCl<sub>3</sub> mit Et<sub>3</sub>SiH zu GaHCl<sub>2</sub> und dessen anschließende thermische Zersetzung unter Abspaltung von Wasserstoff dargestellt. Die Umsetzung von "GaCl<sub>2</sub>" mit zwei Äquivalenten Ethanol oder Methanol führt laut Literatur zu den entsprechenden Chloro-gallium-dialkoholaten, Wasserstoff und GaCl<sub>3</sub>. Verwendet man statt der einwertigen Alkohole 1,2-Diole, erhält man zyklische Verbindungen. Bei der Reaktion von Pinakol und Brenzcatechin entstehen zyklische Komplexe, in denen die Sauerstoffatome des Liganden das Galliumatom chelatisieren. Analog zu den gesättigten Gallium(III)-Stickstoffheterozyklen bleibt eines der beiden Sauerstoffatome protoniert. Im Festkörper bilden die OH-Einheiten im Gegensatz zu den NH-Einheiten der Stickstoffheterozyklen keine intermolekularen Wasserstoffbrücken aus, sondern binden THF-Moleküle. Die Dimerbildung erfolgt analog zu den ungesättigten Gallium(III)-Stickstoffheterozyklen über intermolekulare Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen den nicht protonierten Sauerstoff- und den Galliumatomen. Ähnlich den ungesättigten Gallium(III)-Stickstoffheterozyklen liegt ein zentraler Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring vor, an dessen gegenüberliegenden Kanten die beiden Fünfringe angeordnet sind. Das dabei entstehende trizyklische Ringsystem ist nahezu planar. Die Dehydrochlorierung und Reduktion ergaben unübersichtliche Produktgemische.





## H Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Downs, in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium*, 1. Aufl. A. J. Downs (Ed.), Blackie Academic&Professional, Glasgow, **1993**, 14.
- [2] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Chemie GmbH, Berlin **1936**, System Nr.36 Gallium.
- [3] I. R. Grant, in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium*, 1. Aufl. A. J. Downs (Ed.), Blackie Academic&Professional, Glasgow, **1993**, 292.
- [4] a) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208. b) A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Organometallics* **1991**, *10*, 652.
- [5] a) A. H. Cowley, B. L. Benac, J. G. Ekerdt, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. Y. Lee, J. E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6248. b) J. E. Miller, J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 7. c) V. Lakhota, D. A. Neumayer, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 546. d) H. S. Park, S. D. Waezsada, A. H. Cowley, H. W. Roesky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2251. e) H. Sussek, O. Stark, A. Devi, H. Pritzkow, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 29. f) J. F. Janik, R. L. Wells, V. G. Young, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 532. g) J. McMurrin, J. Kouvetakis, D. C. Nesting, D. J. Smith, J. L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5233. h) D. W. Peters, P. P. Power, E. D. Bourret, J. Arnold, *Chem. Commun.* **1998**, 753.
- [6] *Römpf Chemie-Lexikon*, 10. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York **1996-1999**.
- [7] S. Nakamura, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 689.
- [8] A. J. Downs, in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium*, 1. Aufl. A. J. Downs (Ed.), Blackie Academic&Professional, Glasgow, **1993**, 39. b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3.Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**, Kap. 8.1.2.
- [9] M. J. Taylor, P. J. Brothers, in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium*, 1. Aufl. A. J. Downs (Ed.), Blackie Academic&Professional, Glasgow, **1993**, 191.

- [10] a) P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 544. b) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *35*, 829. c) D. G. Tuck, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 269.
- [11] a) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem* **1999**, *111*, 3002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2830. b) R. A. Fischer, M. M. Schulte, J. Weiß, L. Zsolnai, A. Jacobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehme, S F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237.
- c) D. A. Baugh, A. A. Talin, R. S. Williams, T. Kuo, K. L. Wang, *J. Vac. Sci. Technol.* **1991**, *B 9(4)*, 2154. d) A. Guivarch, M. Secouè, B. Guenais, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 948.
- [12] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386. b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129. c) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 285.
- [13] H. J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Andrews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 2243.
- [14] M. M. Schulte, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 424.
- [15] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [16] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [17] W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 263.
- [18] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107.
- [19] W. Uhl, U. Schütz, W. Kaim, E. Waldhör, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 79.
- [20] a) X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717. b) R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983.
- [21] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
- [22] J. Su, X. W. Li, C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471.

- [23] X. W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578.
- [24] a) Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. Schaefer III, P. V. R. Schleyer, J. Su, X. W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3773. b) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795. c) Y. Xie, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III, X. W. Li, G. H. Robinson, *Organometallics* **1998**, *17*, 114. d) R. B. King, G. H. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 54. e) G. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 2175.
- [25] B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3500.
- [26] R. E. Rundle, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 757.
- [27] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* **1983**, *2*, 1550.
- [28] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893.
- [29] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362.
- [30] O. T. Beachley, R. Blom Jr., M. R. Churchill, K. Faegri, J. C. Fettinger Jr., J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346.
- [31] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564. b) W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [32] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 860.
- [33] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H. G. Stammer, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [34] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3381.
- [35] A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *359*, 1637.
- [36] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644.
- [37] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 1991.

- [38] a) R. W. Murray, A. M. Trozzolo, E. Wassermann, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3213. b) O. M. Nefedov, A. K. Maltsev, R. G. Mikaelyan, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4125, c) J. E. Gano, R. H. Wettach, M. S. Platz, V. P. Senthilnathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2326.
- [39] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1.
- [40] a) C. F. Bender, H. F. Schaefer, D. R. Franceschetti, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6888. b) H. M. Frey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1024. c) H. M. Frey, G. J. Kennedy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 233.
- [41] C. J. Moody, G. H. Whitham, *Reaktive Zwischenstufen*, VCH **1995**, Kap. 3.
- [42] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [43] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [44] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [45] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [46] A. J. Arduengo, H. V. Rasika Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.
- [47] A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. K. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641.
- [48] J. F. Liebman, J. Simons, in *Molecular Structure and Energetics*, J. F. Liebman, A. Greenberg (Eds.), VCH, Deerfeld Beach, **1986**, Vol. 1, Kap. 3, 51.
- [49] A. J. Arduengo, R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [50] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11027.
- [51] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607.
- [52] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
- [53] W. A. Herrmann, M. K. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485.
- [54] M. K. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.

- [55] M. K. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2405.
- [56] R. West, M. K. Denk, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, 68, 785.
- [57] C. Heinemann, W. A. Herrmann, W. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 73.
- [58] a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343. b) B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1989**, 8, 2664. c) S. Masamune, S. Murakami, J. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* **1989**, 8, 2664. d) H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341. e) R. S. Archibald, Y. van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, 11, 3267. f) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, M. Goto, *Organometallics* **1995**, 14, 1016. g) M. Kira, T. Mruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 1489. h) N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10428. i) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1984**, 3, 793. j) B. D. Sheperd, C. F. Campana, R. West, *Heteroatom Chem.* **1990**, 1, 1. k) M. Wind, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1996**, 15, 5772. l) J. T. Snow, S. Murukami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4191. m) M. Kira, T. Iwamoto, T. Miruyama, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1996**, 15, 3767.
- [59] M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9025.
- [60] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41.
- [61] C. J. Carmalt, V. Lomeli, B. G. McBurnett, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 2095.
- [62] G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4925.
- [63] A. Sundermann, M. Reiher, W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 305.
- [64] N. Metzler-Nolte, *New. J. Chem.* **1998**, 793.
- [65] D. S. Brown, A. Decken, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5421.
- [66] A. H. Cowley, D. S. Brown, A. Decken, S. Kamepalli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2425.
- [67] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4868.
- [68] H. Paulsen, R. Dammeyer, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2324.

- [69] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1463.
- [70] O. T. Beachley, J. R. Gardinier, M. R. Churchill, *Organometallics*, **2000**, 19, 4544.
- [71] H. Schumann, M. Frick, B. Heymer, F. Girgsdies, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 117.
- [72] L. Mögele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 363, 166.
- [73] K. Swamy, M. Veith, V. Huch, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 540.
- [74] H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 170.
- [75] M. J. Goode, A. L. Downs, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 768.
- [76] A. J. Downs, S. Parsons, C. R. Pulham, P. F. Sauter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 890.
- [77] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4868.
- [78] W. P. Freeman, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 960.
- [79] W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10457.
- [80] W. P. Freeman, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 882.
- [81] A. H. Cowley, F. P. Gabbai, A. Decken, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1370.
- [82] G. Giorfano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 218.
- [83] P. Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 194.
- [84] Gaussian 98, Revision A.5, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.;

- Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [85] J. Juselius, D. Sundholm, *Phy. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3429.
- [86] Ein *ab initio* Programm, autorisiert von R. Ahlrichs, M. Bär, H. P. Baron, M. Ehrig, F. Hase, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, A. Schäfer, U. Schneider, P. Weis, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165.
- [87] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [88] B. A. Frenz, The Enraf Nonius CAD 4 SDP System, *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft Holland, **1978**.
- [89] SHELXTL-PC 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. **1990**.
- [90] SHELXL-93, G. M. Sheldrick, *Program for Refinement of Structures*, Universität Göttingen **1993**.
- [91] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters*, **1995**, *240*, 283. b) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters*, **1995**, *242*, 652.
- [92] a) M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639. b) M. Kollwitz, M. Häser, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8295.
- [93] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. b) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [94] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2555.