

- [9] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, F. E. Kühn, R. W. Fischer, M. Kleine, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [10] P. Kiprof, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rydpal, H. V. Volden, S. Gundersen, A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1992, 129, 655–662.
- [11] a) B. K. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 436–443; b) B. K. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 263–264.
- [12] a) H. H. Beyer, O. Glemser, B. K. Krebs, *Angew. Chem.* 1968, 80, 286–287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 295–296; b) H. W. Roesky, D. Hesse, M. Noltemeyer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1991, 28, 809–814; c) H. H. Beyer, O. Glemser, B. K. Krebs, G. Wagner, *Z. Anorg. Chem.* 1970, 376, 87–100; d) J. W. Johnson, J. F. Brody, G. B. Ansell, S. Zentz, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1984, 40, 2024–2026.
- [13] M. Tobias, M. Jansen, *Angew. Chem.* 1986, 98, 994–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 993–994.
- [14] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4431–4432.

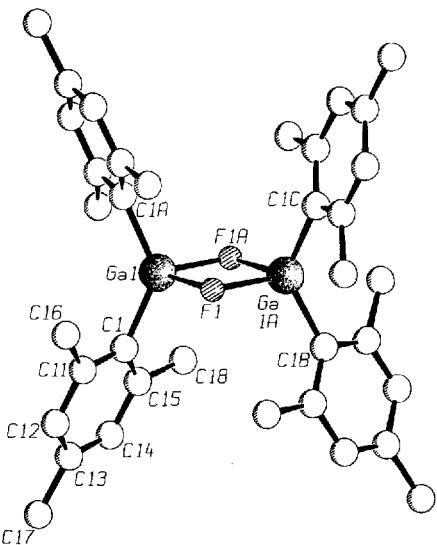


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Ga1-F1 194.7(2), Ga1-C1 194.9(5), Ga1…Ga1A 300.8(2); F1-Ga1-F1A 78.9(1), Ga1-F1-Ga1A 101.1(2), F1-Ga1-C1 104.5(2), F1-Ga1-C1A 113.1(2), C1-Ga1-C1A 130.8(2).

Ein sechskerniges Organogalliumfluoridoxid **

Von Bernhard Neumüller* und Frank Gahlmann

Professor Dietmar Seyerth zum 65. Geburtstag gewidmet

Diorganogalliumfluoride können über die Reaktion von Triorganogalliumverbindungen mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ erhalten werden^[1–4]. Der Assoziationsgrad von Diorganogalliumfluoriden, vorgeschlagen aufgrund spektroskopischer Daten und Molmassenbestimmungen, hängt hauptsächlich vom sterischen Anspruch der Substituenten ab^[4]. Strukturell charakterisiert war jedoch noch keines der Derivate.

Wir konnten jetzt von Mes_2GaF ^[4] ($\text{Mes} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl) eine Röntgenstrukturanalyse^[5] anfertigen, deren Ergebnis den von uns postulierten Assoziationsgrad von $n = 2$ bestätigte. **1** kristallisiert mit einem Molekül THF und liegt auf sich kreuzenden zweizähligen Symmetriechachsen. Das Ga-F-Grundgerüst bildet einen planaren, rautenförmig verzerrten Vierring mit einer Ga-F-Bindungslänge von 194.7(2) pm (Abb. 1). Die Ringinnenswinkel betragen 78.9(1) $^{\circ}$ (F1-Ga1-F1A) und 101.1(2) $^{\circ}$ (Ga1-F1-Ga1A).

Die Umsetzung von **1** mit H_2O im Molverhältnis 1:1 liefert nach Aufarbeitung das sechskernige Galliumfluoridoxid $\text{Mes}_6\text{Ga}_6\text{F}_4\text{O}_4$ **2** [Gl. (a)], das ebenfalls mit einem Molekül THF kristallisiert^[6]. Aus Gleichung (a) ist ersichtlich, daß unter den gewählten Bedingungen nur vier Äquivalente H_2O mit sechs Äquivalenten **1** reagieren (siehe Ansatz in Experimentelles).

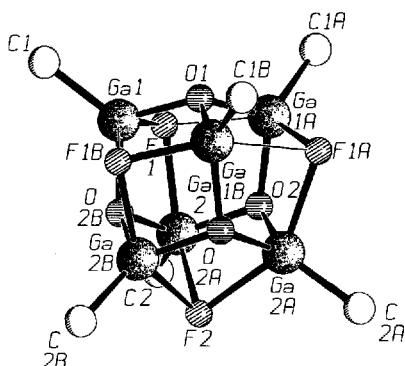
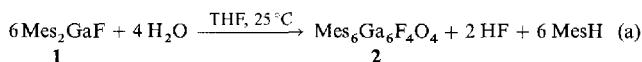


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (nur *ipso*-C-Atome der Mesitylgruppen sind gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Ga1-F1 197.3(3), Ga1…F1B 252.1(3), Ga1-O1 187.9(1), Ga1-O2B 186.9(3), Ga1-C1 193.0(4), Ga2-F1 222.3(2), Ga2-F2 221.9(2), Ga2-O2 186.6(3), Ga2-O2B 186.6(1), Ga2-C2 193.5(4); Ga1-Ga1-O1 87.2(1), F1-Ga1-O2B 84.0(1), O1-Ga1-O2B 104.3(2), F1-Ga1-F1B 144.7(1), F1-Ga2-F2 144.8(1), F1-Ga2-O2 81.6(1), F1-Ga2-O2B 77.4(1), F2-Ga2-O2 79.3(1), O2-Ga2-O2B 104.8(1), Ga1-F1-Ga2 90.3(1), Ga2-F2-Ga2A 88.0(1), Ga1-F1-Ga1A 86.5(1), Ga2-F1-Ga1A 84.5(1), Ga1-O1-Ga1A 111.5(1), Ga1A-O2-Ga2B 105.9(1), Ga1A-O2-Ga2 117.7(2), Ga2-O2-Ga2A 111.4(1).

Über die Zusammenlagerung von Organogalliumverbindungen zu größeren Aggregaten ist nur wenig bekannt^[7], allerdings konnten Barron et al. vor kurzem zeigen, daß $[t\text{Bu}_2\text{GaOH}]_3$ ^[8, 9] in siedendem Xylo zu $[t\text{BuGaO}]_9$ reagiert. Der Strukturvorschlag für dieses Oligomer stützt sich hauptsächlich auf ^{17}O -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Entsprechend kann $[t\text{BuGaS}]_n$ ^[10–12] durch Basen- und Temperatureinwirkung in $[t\text{BuGaS}]_n$ ($n = 6–8$) umgewandelt werden^[8].

[*] Dr. B. Neumüller, Dr. F. Gahlmann

Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-5547

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Massa für Rechnungen und wertvolle Diskussionsbeiträge.

Die Verzerrung resultiert daher, daß die Ga-O-Ga-Winkel immer größer als die Ga-F-Ga-Winkel sind. Aus dem IR-Spektrum von **2** ist ersichtlich, daß das Komplexgerüst keine OH-Gruppen enthält. Eine Zuordnung der Atompositionen der elektronegativen Heteroatome X gelingt durch einen Vergleich der Ga-X-Abstände und über eine Abschätzung der Wertigkeit von X nach Donnay und Allmann^[13, 14]. Die O- und F-Atome bis auf F1 und seine symmetriäquivalenten Atome sind μ_3 -verbrückend; F1 ist pseudo- μ_3 -verbrückend. Zwei Ga-F-Abstände sind kurz (Ga1-F1 197.3(3), Ga2-F1 222.3(2) pm); dazu kommt ein schwacher Ga-F-Kontakt von 252.1(3) pm zwischen Ga1 und F1B. Die eingesetzten Solvensmoleküle in **1** · THF und **2** · THF koordinieren nicht an die Metallatome. Die Verknüpfung der sechs

Ga-Atome durch F- und O-Atome bewirkt eine Annäherung benachbarter Metallatome auf 298.05(9) ($\text{Ga}_1 \cdots \text{Ga}_2$)–319.6(1) pm ($\text{Ga}_1 \cdots \text{Ga}_2\text{B}$), was ca. 70 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (380 pm) ist^[15]. Bindende Ga-Ga-Wechselwirkungen sind in **2** jedoch auszuschließen^[16].

Topologisch verwandte Cluster findet man z.B. bei Organotitanoxiden. So haben $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_6\text{Ti}_6\text{Cl}_4\text{O}_4]$ ^[17], $[\text{Cp}_6\text{Ti}_6\text{Cl}_2\text{O}_6]$ ^[17] und $[\text{Cp}_6\text{Ti}_6\text{O}_8]$ ^[18] unabhängig von der Oxidationsstufe des Titans das gleiche Bauprinzip wie **2**. Wie das Kalottenmodell zeigt, wird die zentrale Galliumfluorid-oxid-Einheit durch die Mesitylliganden sterisch abgeschirmt, was die kinetische Stabilität von **2** gegenüber einem weiteren Angriff von Wasser erklärt.

Aufgrund kryoskopischer Molmassebestimmungen in Benzol und NMR-spektroskopischen Untersuchungen nehmen wir an, daß **2** in THF oder Toluol nicht dissoziert (1311, $n = 1.03$). Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = -90.7$ (drei F) und $\delta = -104.0$ (ein F). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stützen dies; es werden zwei Signalsätze mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1 für die beiden unterschiedlich umgebenen Gruppen von Mesylsubstituenten gefunden.

Experimentelles

1: Darstellung nach Lit. [4].

2: 0.54 g (1.65 mmol) **1** werden in 20 mL Toluol und 2 mL THF gelöst und mit 0.02 mL (1.10 mmol) H_2O versetzt. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und dann ruhig gestellt. **2** · THF scheidet sich aus der Lösung in Form quaderförmiger farbloser Kristalle ab. Ausbeute: 0.27 g (73 % bezogen auf **1**; größere Ansätze verlaufen entsprechend). Schmp. > 250 °C.
Kryoskopische Molmassebestimmung (Benzol, $c = 0.0054$ M): $M_r = 1311$, $n = 1.03$. ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 2.09$, 2.15 (s, 18H, C4-CH₃), 2.51, 2.54 (s, 36H, C2/6-CH₃), 6.60, 6.67 (s, 12H, C3/5-H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 21.0$, 21.2 (C4-CH₃), 24.5, 24.8 (C2/6-CH₃), 127.5, 127.7 (C3/5), 138.8, 139.0 (C4), 145.2, 145.4 (C2/6), 145.6, 145.7 (C1); ^{19}F -NMR ($[\text{D}_8\text{JTHF}, \text{CFCl}_3$ ext.): $\delta = -98.7$ (s, 3F), -104.0 (s, 1F). IR (Nujo): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2728, 1600, 1558, 1495, 1412, 1292, 1238, 1030, 948, 849, 843, 688, 634, 590, 492, 437, 407, 293. EI-MS (70 eV): m/z (%) 1238 (4) [$(M - 2\text{Me})^+$], 1142 (3) [$(M - \text{GaF}_3)^+$], 1041 (10) [$(M - \text{Mes} - 3\text{O} - 4\text{Me})^+$], 925 (16) [$(\text{Mes}_3\text{Ga}_2\text{F}_3\text{O}_2 - \text{C}_8\text{H}_8)^+$], 819 (7) [$(\text{Mes}_3\text{Ga}_2\text{FO}_3)^+$], 207 (7) [$(\text{Mes}_3\text{GaF})^+$], 119 (38) [$(\text{Mes})^+$], 105 (100) [$(\text{C}_8\text{H}_8)^+$], 69 (20) [Ga^+]. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 24. Juni 1993 [Z 6164]

- [1] H. Schmidbaur, H.-F. Klein, K. Eigmeyer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 806.
- [2] H. Schmidbaur, J. Weidlein, H.-F. Klein, K. Eigmeyer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2268.
- [3] H. Schmidbaur, H.-F. Klein, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2278.
- [4] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 123.
- [5] Kristalldaten von **1** · THF (–70 °C): Raumgruppe *Ccca*, $a = 1173.1(2)$, $b = 2103.1(2)$, $c = 1503.6(2)$ pm, $V = 3710(1) \times 10^6$ pm, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.300 \text{ g cm}^{-3}$, ω -Scan, $2\theta = 4\text{--}50^\circ$, 1037 beobachtete unabhängige Reflexe ($F_0 > 3\sigma(F_0)$), H-Atomlagen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert (auf die H-Atome des fehlgeordneten THF-Moleküls wurde verzichtet), numerische Absorptionskorrektur ($\mu = 14.9 \text{ cm}^{-1}$), $R = 0.044$, $R_w = 0.042$. Vierkreisdiffraktometer Siemens R3/P3, Mo K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator [6].
- [6] Kristalldaten von **2** · THF (–80 °C): Raumgruppe *R3*, $a = b = 2255.0(1)$, $c = 2120.3(2)$ pm, $V = 9337(1) \times 10^6$ pm, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.436 \text{ g cm}^{-3}$, ω -Scan, $2\theta = 4\text{--}120^\circ$, 3069 beobachtete unabhängige Reflexe ($F_0 > 3\sigma(F_0)$), H-Atomlagen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert (auf die H-Atome von C31 des fehlgeordneten THF-Moleküls wurde verzichtet), numerische Absorptionskorrektur ($\mu = 33.6 \text{ cm}^{-1}$), $R = 0.046$, $R_w = 0.045$. Vierkreisdiffraktometer Enraf Nonius CAD4, Cu K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57903, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [7] Übersicht über Organogalliumverbindungen: *Organogallium Compounds in Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, Gallium, Part 1*, Springer, Berlin, 1987.

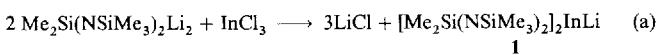
- [8] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 2783.
- [9] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Organometallics* **1993**, *12*, 24.
- [10] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1142.
- [11] M. B. Power, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1315.
- [12] M. B. Power, J. W. Ziller, A. N. Tyler, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 1055.
- [13] G. Donnay, R. Allmann, *Am. Mineral.* **1970**, *55*, 1003; R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 779.
- [14] Beispiele für die Anwendung der Beziehung von Donnay und Allmann in: W. Massa, D. Babel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 275.
- [15] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1988.
- [16] P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4266.
- [17] A. Roth, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6823.
- [18] C. J. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krussel, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5829.

Ein molekulares Heterometallamid mit hoher Moleküldynamik: Kreist das Lithiumatom?**

Von Michael Veith*, Michael Zimmer und Stefan Müller-Becker

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Während Bewegungen von Lithiumatomen in Festkörpern, wie z.B. in festem Li₃N, eingehend untersucht und allgemein akzeptiert sind^[1], gibt es für Bewegungen in Molekülen viele Hinweise, aber wenig konkrete Vorstellungen trotz aufwendiger Untersuchungen (siehe z.B. Lit.^[2]). Wir berichten hier über unsere Studien am Heterometallamid $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{InLi}$ **1**, einem Vertreter einer noch wenig untersuchten Klasse molekularer Verbindungen^[3]. **1** ist nach Gleichung (a) einfach zugänglich.



Nach einer Röntgenstrukturanalyse^[4] (Abb. 1) sind das dreiwertige Indium- und das einwertige Lithiumatom in **1** in einem Tricyclus aus viergliedrigen Ringen in enger Nachbarschaft eingebunden ($\text{In} \cdots \text{Li} = 2.748(9)$ Å). ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Spektren von **1** bei Raumtemperatur in Toluol (siehe Experimentelles) passen nicht zu der in Abbildung 1 dargestellten Molekülstruktur: So findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils nur ein Resonanzsignal für die Dimethylsilanidyl- und die Trimethylsilylgruppe, während man aufgrund der niedrigeren C_2 -Symmetrie des Moleküls (die zweizählige Achse verläuft durch die beiden Metallatome) einen doppelten Signalsatz erwartet.

Kühlt man eine Toluol-Lösung von **1** ab, so findet man bei tieferen Temperaturen die nach der Struktur im Kristall erwarteten ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren mit der doppelten (bzw. eineinhalbachen) Anzahl von Signalen (in Abb. 2 sind beispielhaft ^{13}C -NMR-Spektren wiedergegeben). Über die Analyse von Koaleszenztemperatur und Signalaufspaltung läßt sich übereinstimmend aus den Heterokern-NMR-Spektren eine Aktivierungsenergie von 44.3 kJ mol^{-1} bestimmen^[5]. Eine Besonderheit ist noch beim hochfeldverschobenen Signal der Trimethylsilylgruppen zu erkennen:

[*] Prof. Dr. M. Veith, M. Zimmer, Dr. S. Müller-Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 11 50, D-66041 Saarbrücken
Telefax: Int. + 681/302-3995

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.