

- [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. Rypdal, 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.

Ein sechskerniges Organogalliumfluoridoxid **

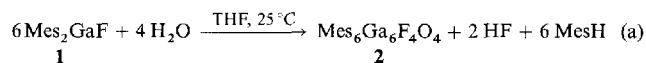
Von Bernhard Neumüller* und Frank Gahlmann

Professor Dietmar Seyferth 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 **1**^[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 Symmetrieachsen. Das Ga-F-Grundgerüst bildet einen planaren, rautenförmig verzerrten Vierring mit einer Ga-F-Bindungslänge von 194.7(2) pm (Abb. 1). Die Ringinnenwinkel betragen 78.9(1)° (F1-Ga1-F1A) und 101.1(2)° (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).



Über die Zusammenlagerung von Organogalliumverbindungen zu größeren Aggregaten ist nur wenig bekannt^[7], allerdings konnten Barron et al. vor kurzem zeigen, daß $[\text{tBu}_2\text{GaOH}]_3$ ^[8,9] in siedendem Xylol zu $[\text{tBuGaO}]_9$ reagiert. Der Strukturvorschlag für dieses Oligomer stützt sich hauptsächlich auf ^{17}O -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Entsprechend kann $[\text{tBuGaS}]_4$ ^[10–12] durch Basen- und Temperatureinwirkung in $[\text{tBuGaS}]_n$ ($n = 6–8$) 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.

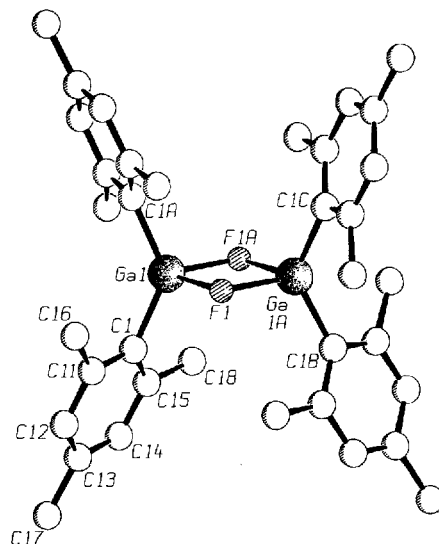


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga1-F1 194.7(2), Ga1-C1 194.9(5), Ga1...Ga1A 300.8(2); F1-Ga1-F1A 78.9(1), Ga1-F1-Ga1A 101.1(2), F1-Ga1-C1 104.5(2), F1-Ga1-C1A 113.1(2), C1-Ga1-C1A 130.8(2).

2 hat dreizählige Lagesymmetrie, d. h. die Atome O1 und F2 liegen auf einer dreizähligen Achse (Abb. 2). Die sechs Ga-Atome formen ein verzerrtes Oktaeder, dessen acht Flächen durch elektronegative Heteroatome überdacht sind.

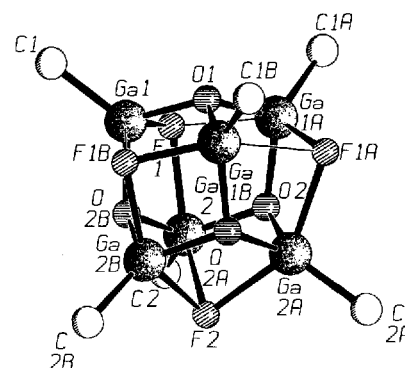


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (nur *ipso*-C-Atome der Mesitylgruppen sind gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga1-F1 197.3(3), Ga1...F1B 252.1(3), Ga1-O1 187.9(1), Ga1-O2B 186.9(3), Ga1-C1 193.0(4), Ga2-F1 222.3(2), Ga2-F2 221.9(2), Ga2-O2 186.6(3), Ga2-O2B 186.6(1), Ga2-C2 193.5(4); G1-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).

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 symmetrieäquivalenten 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 eingelagerten 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) (Ga1...Ga2)–319.6(1) pm (Ga1...Ga2B), 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 [(MeC₅H₄)₆Ti₆Cl₄O₄]^[17], [Cp₆Ti₆Cl₂O₆]^[17] und [Cp₆Ti₆O₈]^[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 dissoziiert (1311, *n* = 1.03). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei δ = –90.7 (drei F) und δ = –104.0 (ein F). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren stützen dies; es werden zwei Signalsätze mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1 für die beiden unterschiedlich umgebenen Gruppen von Mesitylsubstituenten gefunden.

Experimentelles

I: 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) H₂O 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 (C₆D₆, TMS ext.): δ = 2.09, 2.15 (s, 18 H, C4-CH₃), 2.51, 2.54 (s, 36 H, C2/6-CH₃), 6.60, 6.67 (s, 12 H, C3/5-H); ¹³C-NMR (C₆D₆, TMS ext.): δ = 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); ¹⁹F-NMR ([D₈]THF, CFCl₃ ext.): δ = –98.7 (s, 3F), –104.0 (s, 1F). IR (Nujol): ν̄ [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* – 2Me)⁺], 1142 (3) [(*M* – GaF₃)⁺], 1041 (10) [(*M* – Mes – 3O – 4Me)⁺], 925 (16) [(Mes)₃Ga₂F₃O₂ – C₆H₅)⁺], 819 (7) [(Mes)₂Ga₂F₃O₂)⁺], 207 (7) [(MesGaF)⁺], 119 (38) [(Mes)⁺], 105 (100) [(C₆H₅)⁺], 69 (20) [Ga⁺]. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 24. Juni 1993 [Z 6164]

- [1] H. Schmidbaur, H.-F. Klein, K. Eiglmeier, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 806.
- [2] H. Schmidbaur, J. Weidlein, H.-F. Klein, K. Eiglmeier, *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) × 10⁶ pm³, *d_{ber}* = 1.300 g cm^{–3}, ω-Scan, 2θ = 4–50°, 1037 beobachtete unabhängige Reflexe (*F_o* > 3σ(*F_o*)). H-Atomlagen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert (auf die H-Atome des fehlgeordneten THF-Moleküls wurde verzichtet), numerische Absorptionskorrektur (*μ* = 14.9 cm^{–1}), *R* = 0.044, *R_w* = 0.042. Vierkreisdiffraktometer Siemens R3/P3, MoK_α-Strahlung, Graphit-Monochromator [6].
- [6] Kristalldaten von **2** · THF (–80 °C): Raumgruppe *R $\bar{3}$* , *a* = *b* = 2255.0(1), *c* = 2120.3(2) pm, *V* = 9337(1) × 10⁶ pm³, *Z* = 6, *d_{ber}* = 1.436 g cm^{–3}, ω-Scan, 2θ = 4–120°, 3069 beobachtete unabhängige Reflexe (*F_o* > 3σ(*F_o*)). H-Atomlagen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert (auf die H-Atome von C31 des fehlgeordneten THF-Moleküls wurde verzichtet), numerische Absorptionskorrektur (*μ* = 33.6 cm^{–1}), *R* = 0.046, *R_w* = 0.045. Vierkreisdiffraktometer Enraf Nonius CAD4, CuK_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 Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Übersicht über Organogalliumverbindungen: *Organogallium Compounds in Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, Gallium, Part 1*, Springer, Berlin, 1987.

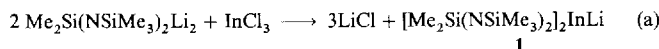
- [8] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, 11, 2783.
- [9] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Organometallics* **1993**, 12, 24.
- [10] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, 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 [Me₂Si(NSiMe₃)₂]₂InLi **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 (In...Li = 2.748(9) Å). ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N-, und ²⁹Si-NMR-Spektren von **1** bei Raumtemperatur in Toluol (siehe Experimentelles) passen nicht zu der in Abbildung 1 dargestellten Molekülstruktur: So findet man im ¹³C-NMR-Spektrum jeweils nur ein Resonanzsignal für die Dimethylsilylandyl- und die Trimethylsilylgruppe, während man aufgrund der niedrigeren C₂-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-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren mit der doppelten (bzw. eineinhalbfachen) Anzahl von Signalen (in Abb. 2 sind beispielhaft ¹³C-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.