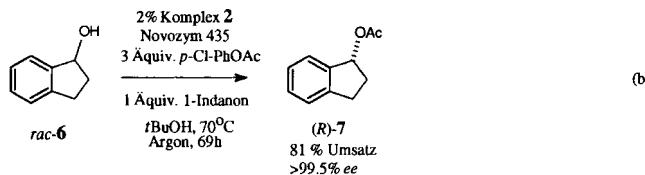


werden mit dem Substrat um den Ruthenium-Katalysator konkurrieren. Deshalb zogen wir die Verwendung eines Arylacetats in Betracht, das aktiviert sein sollte, um den Acyltransfer vom Phenol zum Alkohol-Substrat zu begünstigen. Das durch diesen Acyldonor gebildete Phenol sollte den Rutheniumkatalysator nicht stören. Phenylacetat erwies sich bei der Umesterung als nicht aktiv genug, und wir setzten deshalb die halogenierten Derivate *p*-Chlorphenylacetat und 2,3,5-Trichlorphenylacetat ein. Diese erwiesen sich als exzellente Acyldonoren in der N-435-katalysierten Acylierung von *rac*-3.

Mit der Kombination aus Ruthenium-Katalysator **2**, *p*-Chlorphenylacetat und dem Enzym N-435 ergab die Reaktion mit *rac*-3 enantiomerenreines (*R*)-4 (> 99.5% ee) bei hohem Umsatz (Tabelle 1, Einträge 3 und 4). Im besten Fall lag der Umsatz von *rac*-3 zu enantiomerenreinem Acetat (*R*)-4 bei > 99% (> 99.5% ee).

In ersten Untersuchungen wurde racemisches 1-Indanol (*rac*-6) mit *p*-Chlorphenylacetat in der Gegenwart des Enzyms und des Ruthenium-Katalysators **2** umgesetzt. Es ergab sich ein Umsatz von 81% zum Acetat (*R*)-7 mit > 99.5% ee [Gl. (b)].



Ein Vorteil bei diesen Chlorphenylacetaten ist, daß die Geschwindigkeit der Umesterung über die Zahl der Halogenatome variiert werden kann, um sie so der Geschwindigkeit der Metallkatalysierten Racemisierung eines gegebenen Alkohols anzupassen.

Während unserer Arbeiten berichteten Williams et al. über ähnliche Studien zur Metall-katalysierten Racemisierung von Alkoholen in Kombination mit enzymatischer Racematspaltung.<sup>[6b]</sup> Sie verwendeten eine andere Lipase (aus *Pseudomonas fluorescens*) und einen Rhodium-Katalysator für ihre asymmetrische Umwandlung zweiter Ordnung; ihre besten Ergebnisse waren 76% Umsatz bei 80% ee und 60% Umsatz bei 98% ee. Wir konnten hohen Umsatz zu enantiomerenreinen Produkten erzielen und haben Acyldonoren untersucht, die mit dem Racemisierungskatalysator kompatibel sind.

Eingegangen am 30. Dezember 1996 [Z 9945]

**Stichworte:** Alkohole · Asymmetrische Synthesen · Enantiomeren trennung · Enzym-Katalyse · Ruthenium

- [1] a) A. M. Kilbanov, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 114; b) M. Ohno, M. Otsuka, *Org. React.* **1990**, *37*, 1; c) K. Faber, *Biotransformations in Organic Chemistry*, Springer, Heidelberg, 1992; d) C. H. Wong, G. M. Whitesides, *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1994; e) E. Schoffers, A. Golebiowski, C. R. Johnson, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3769.
- [2] a) C. J. Sih, S. H. Wu, *Top. Stereochem.* **1989**, *19*, 63; b) C.-S. Chen, C. J. Sih, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 695.
- [3] a) R. L. Gu, I. S. Lee, C. J. Sih, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1953; b) J. Z. Crich, R. Brieva, P. Marquart, R. L. Gu, S. Flemming, C. J. Sih, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3252; c) G. Fulking, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2845.
- [4] a) R. S. Ward, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, *6*, 1475; b) K. Yokozeki, S. Nakamori, C. Eguchi, K. Ymada, K. Mitsugi, *Agric. Biol. Chem.* **1987**, *109*, 2845.
- [5] a) D. S. Tan, M. M. Günther, D. G. Druickhamer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9093; b) H. van der Deen, A. D. Cuiper, R. P. Hof, A. van Ceveren, B. L. Feringa, R. Kellog, *ibid.* **1996**, *118*, 3801.
- [6] a) J. V. Allen, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1859; b) P. M. Dinh, J. A. Howarth, A. R. Hudnott, J. M. J. Williams, W. Harris, *ibid.* **1996**, *37*, 7623.
- [7] a) R. L. Chowdhury, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1063; b) J. E. Bäckvall, U. Andreasson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5459.

- [8] J. E. Bäckvall, R. L. Chowdhury, U. Karlsson, G.-Z. Wang in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. F. Merbach), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, **1992**, S. 463.
- [9] a) G. Z. Wang, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 337; b) G.-Z. Wang, U. Andreasson, J. E. Bäckvall, *ibid.* **1994**, 1037; c) M. L. S. Almeida, P. Kočovský, J. E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6587; d) M. L. S. Almeida, M. Beller, G.-Z. Wang, J. E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1533.
- [10] a) R. L. Chowdhury, unveröffentlichte Ergebnisse; b) U. Andreasson, J. E. Bäckvall, R. L. Chowdhury, G.-Z. Wang, *Abstr. OMCOS 7* **1993**, Kobe, Japan, S. 68.
- [11] J. P. Genêt, V. Ratovelomanana-Vidal, C. Pinel, *Synlett* **1993**, 478.
- [12] a) H. E. Schink, J. E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1588. Korrektur: *ibid.* **1992**, *57*, 6082; J. E. Bäckvall, R. Gatti, H. E. Schink, *Synthesis* **1993**, 343; c) R. P. G. Gatti, A. L. E. Larsson, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, im Druck.
- [13] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1994**, S. 315 ff.
- [14] Ausgehend von ( $\pm$ )-*cis*-2-Methylcyclohexanol wurde ein *cis/trans*-Verhältnis von 46:54 erhalten nach 14 h bei 80 °C unter Verwendung von 2 Mol-% **1**, 10 Mol-% NaOH und 1 Äquiv. 2-Methylcyclohexanon in 2 mL *t*BuOH.
- [15] Dieser Katalysator wird einfach aus Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub> und Tetraphenylcyclopentadienon hergestellt: Y. Shvo, N. Menashe, *Organometallics* **1991**, *10*, 3885.
- [16] a) C. R. Johnson, H. Sakaguchi, *Synlett* **1992**, 813; b) C. Orrenius, A. Mattson, T. Norin, N. Öhrner, K. Hult, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, *5*, 1363; c) C. Orrenius, N. Öhrner, D. Rotticci, A. Mattson, K. Hult, T. Norin, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 918; e) C. R. Johnson, S. J. Bis, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7287; f) M. Arroyo, J. V. Sinisterra, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4410; g) H. Sundram, A. Golebiowski, C. R. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6975; h) M. Pozo, R. Pulido, V. Gotor, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6477.
- [17] Dabei wird Acetaldehyd zu Ethanol reduziert, das sofort acyliert wird, wodurch der Vorgang irreversibel wird.

## Tris(*tri-tert*-butylsilyl)digallanyl (*t*Bu<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> – ein neuer Verbindungstyp eines schweren Borgruppenelements\*\*

Nils Wiberg,\* Kerstin Amelunxen, Heinrich Nöth, Holger Schwenk, Wolfgang Kaim, Axel Klein und Thomas Scheiring

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

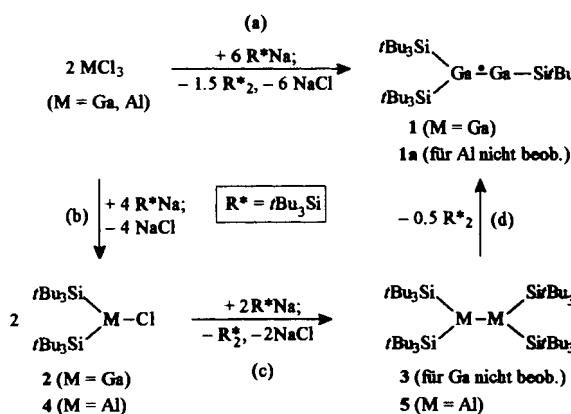
Verbindungen der Borhomologen M = Al, Ga, In, Tl weisen in der Regel die Zusammensetzung R<sub>3</sub>M auf (R = anorganischer oder organischer Rest) und enthalten demgemäß M in der Oxidationsstufe III.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus bilden die betreffenden Elemente, wie seit etwa 10 Jahren bekannt ist, donorfreie, ungeladene Molekülverbindungen der Summenformel R<sub>2</sub>M und RM mit M in den Oxidationsstufen II bzw. I.<sup>[2]</sup> Allerdings neigen letztere Verbindungen zur Disproportionierung (6RM → 3R<sub>2</sub>M + 3M → 2R<sub>3</sub>M + 4M), die sich nur durch sperrige Substituenten R hemmen läßt.<sup>[2, 3]</sup> Nachfolgend sei nun mit einer Galliumverbindung der Zusammensetzung R<sub>3</sub>M (R = *t*Bu<sub>3</sub>Si = „Supersilyl“; M = Ga) ein neuer Verbindungstyp eines Borhomologen mit M in einer Oxidationsstufe formal zwischen II und I vorgestellt.<sup>[4, 5]</sup>

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. K. Amelunxen, Prof. Dr. H. Nöth, Dr. H. Schwenk  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/5902-578

Prof. Dr. W. Kaim, Dr. A. Klein, Dipl.-Chem. T. Scheiring  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

[\*\*] Verbindungen des Siliciums, 113. Mitteilung; sterisch überladene Supersilylverbindungen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 112. bzw. 11. Mitteilung: N. Wiberg, A. Wörner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 135.

Setzt man Galliumtrichlorid  $\text{GaCl}_3$  in Pentan bei Raumtemperatur mit  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  („Supersilylnatrium-Tetrahydrofuran(1/2)“) im Molverhältnis 1:3 um, so entsteht neben Hexa-*tert*-butyldisilan ( $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  („Supersilyldisilan“) und  $\text{NaCl}$  in unerwarteter Reaktion eine Verbindung, die sich als das Tris(*tri-tert*-butylsilyl)digallium-Radikal  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{Ga}_2^{\cdot}$  **1** („Trisupersilyldigallanyl“) erwies [vgl. Gl. (a) in Schema 1]. Reaktionszwischenprodukt ist Chlordinersilylgallan ( $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{GaCl}$  **2**, das als Folge der Umsetzung von  $\text{GaCl}_3$  und  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  in Pentan im Molverhältnis 1:2 (aber – unverständlichlicherweise – auch 1:1) entsteht [vgl. Gl. (b) in Schema 1] und in Form zitronengelber Kristalle isoliert werden kann. Supersilylnatrium reagiert mit **2** vermutlich nach  $t\text{Bu}_3\text{SiNa} + (t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{GaCl} \rightarrow t\text{Bu}_3\text{Si} + \text{NaCl} + (t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ga}^{\cdot}$  unter Bildung der Radikale  $t\text{Bu}_3\text{Si}^{\cdot}$  und  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ga}^{\cdot}$ , welche sich aus sterischen Gründen nicht zu  $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3\text{Ga}$ , sondern nur zu  $t\text{Bu}_3\text{Si} - \text{Si}^{\cdot}\text{Bu}_3$  und  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ga} - \text{Ga}(\text{Si}^{\cdot}\text{Bu}_3)_2$  **3** vereinigen können [vgl. Gl. (c) in Schema 1], wobei das nicht nachweisbare Digallan **3** unter Abspaltung von  $t\text{Bu}_3\text{Si}^{\cdot}$  rasch in das identifizierte Radikal **1** übergehen müßte [vgl. Gl. (d) in Schema 1]. Allerdings bestehen auch andere Möglichkeiten eines Übergangs von  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  und **2** in **1**.<sup>[6]</sup>



Schema 1.

Für eine intermediäre Existenz von **3** spricht allenfalls die Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  (eingesetzt als Etherat) in Heptan bei Raumtemperatur mit 3 Moläquivalenten  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ , welche gemäß den Gleichungen (b) und (c) in Schema 1 über farbloses  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{AlCl}$  **4** als isolierbares Zwischenprodukt (69%) in rotes  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Al-Al}(\text{Si}^{\cdot}\text{Bu}_3)_2$  (**5**; 11%) übergeht.<sup>[7]</sup> Weder beim Erwärmen noch bei UV-Bestrahlung bildet sich aber aus **5** in Heptan ein zu **1** analoges Radikal **1a**, sondern es entstehen farblose Reaktionslösungen, die laut ESR-Spektren keine Radikale enthalten.

Trisupersilyldigallanyl ( $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\cdot}\text{Si}^{\cdot}\text{Bu}_3$ ), das aus Pentan bei  $-23^{\circ}\text{C}$  in schwarzblauen, bei  $55^{\circ}\text{C}$  zerfallen, hydrolyse- und lufotempfindlichen Rhomben kristallisiert, weist laut Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 und 2)<sup>[8]</sup> ein planares  $\text{Si}_2\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\cdot}$ - und ein fast lineares  $\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\cdot}\text{Si}^{\cdot}$ -Gerüst auf (Summe der Winkel  $\text{Si}^{\cdot}\text{Ga}^{\text{II}}\text{Si} + \text{Si}^{\cdot}\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\cdot} + \text{Si}^{\cdot}\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\cdot} = 359.6^{\circ}$ ; Winkel  $\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\cdot}\text{Si}^{\cdot} 170.0^{\circ}$ ). Die durch die leicht gewinkelte Gruppe  $\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\cdot}\text{Si}^{\cdot}$  gebildete Ebene steht näherungsweise senkrecht zur  $\text{Si}^{\cdot}\text{Ga}^{\text{II}}\text{Si}$ -Ebene. Der  $\text{Ga-Ga}$ -Abstand ist mit  $2.42 \text{ \AA}$  vergleichsweise kurz; er spricht für eine Ordnung der  $\text{Ga-Ga}$ -Bindung größer eins (zum Vergleich  $r_{\text{Ga-Ga}}$  in  $\text{R}_2\text{Ga-GaR}_2$  mit  $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$  oder  $2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$   $2.54 \text{ \AA}$ ). Somit läßt sich der Bindungszustand der  $\text{Ga-Atome}$  vereinfacht wie folgt beschreiben:  $\text{Ga}^{\text{II}}$  ist  $\text{sp}^2$ -,  $\text{Ga}^{\cdot}$   $\text{sp}$ -hybridisiert, wobei das aus einer Wechselbeziehung je eines Hybridorbitals von  $\text{Ga}^{\text{II}}$  und

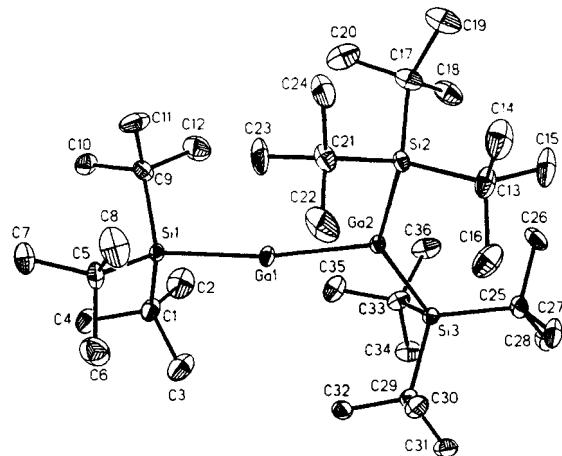


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ] der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle (Werte für Molekül 2 jeweils in eckigen Klammern):  $\text{Ga1-Ga2} 2.420(1) [2.426(1)]$ ,  $\text{Ga1-Si1} 2.503(2) [2.506(2)]$ ,  $\text{Ga2-Si3} 2.497(2) [2.510(2)]$ ,  $\text{Ga2-Si2} 2.490(2) [2.509(2)]$ ,  $\text{Si1-C1} 1.944(7) [1.959(9)]$ ,  $\text{Si1-C5} 1.966(8) [1.940(9)]$ ,  $\text{Si1-C9} 1.941(7) [1.924(8)]$ ,  $\text{Si2-C13} 1.951(7) [1.948(7)]$ ,  $\text{Si2-C17} 1.950(8) [1.947(7)]$ ,  $\text{Si2-C21} 1.947(8) [1.971(7)]$ ,  $\text{Si3-C25} 1.958(8) [1.954(8)]$ ,  $\text{Si3-C29} 1.949(7) [1.958(7)]$ ,  $\text{Si3-C33} 1.962(7) [1.960(7)]$ ,  $\text{Si-C}$  (Mittelwert) 1.95,  $-\text{Ga2-Ga1-Si1}$  170.34(6) [169.72(6)],  $\text{Ga1-Ga2-Si2}$  108.60(5) [110.04(6)],  $-\text{Ga1-Ga2-Si3}$  110.45(5) [109.35(5)],  $\text{Si2-Ga2-Si3}$  140.72(7) [140.16(7)],  $\text{C-Si-C}$  (Mittelwert) 110.4,  $-\text{Si1-Ga1-Ga2-Si2}$  83.5 [93.3],  $\text{Si1-Ga1-Ga2-Si3}$   $-100.9$  [ $-92.8$ ].

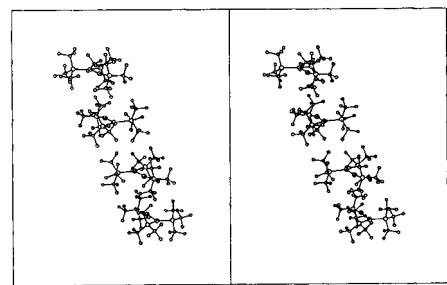


Abb. 2. Stereodarstellung eines Ausschnitts der monoklinen Elementarzelle.

$\text{Ga}^{\cdot}$  hervorgehend bindende  $\text{GaGa-}\sigma$ -Molekülorbital mit zwei Elektronen, das aus einer Wechselbeziehung der  $p_z$ -Orbitale beider  $\text{Ga-Atome}$  hervorgehend bindende  $\text{GaGa-}\pi$ -Molekülorbital mit einem Elektron besetzt ist, so daß die beiden  $\text{Ga-Atome}$  formal durch eine 1.5fache Bindung miteinander verknüpft sind. Das Radikal **1** läßt sich formal auch als Addukt von  $t\text{Bu}_3\text{Si}^{\cdot}$  an das bisher unbekannte Disupersilyldigallen (Disupersilyldigallandiy)  $t\text{Bu}_3\text{Si-Ga} \div \text{Ga-Si}^{\cdot}\text{Bu}_3$  verstehen.

**1** ist ein unter Normalbedingungen metastabiles anorganisches Radikal. Seine Stabilität geht wohl wesentlich auf die Möglichkeit des Radikalelektrons zurück, einen energiearmen  $\pi$ -Zustand einzunehmen; sie ist somit unter anderem elektro-nisch bedingt.<sup>[11]</sup> Darüber hinaus spielt die Sperrigkeit der Supersilylgruppe eine radikalstabilisierende Rolle: Sie verhüttet aus sterischen Gründen die Bildung eines Radikaldimers und dessen Folgeprodukten.

Das röntgenstrukturanalytisch aufgeklärte Digallanyl **1** läßt sich zwar ESR-spektroskopisch, aber nicht NMR-spektroskopisch beobachten.<sup>[12]</sup> Demgemäß kommt dem ESR-Spektrum von **1** (Abb. 3) nicht nur als Möglichkeit zur Strukturklärung Bedeutung zu (Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit zwei chemisch unterschiedlichen  $\text{Ga-Atomen}$ ), sondern auch als Methode zum raschen Nachweis des Radikals **1**. Wegen der natürlichen Isotopenzusammensetzung ( $^{69}\text{Ga}$ : 60.1%, Kernspin  $I = 3/2$ ;  $^{71}\text{Ga}$ : 39.9%,  $I = 3/2$ ) und dem Verhältnis

der Kern-*g*-Faktoren von 1.27 zugunsten von  $^{71}\text{Ga}$  resultieren theoretisch insgesamt 64 Resonanzlinien, von denen die äußeren im Vergleich zu den inneren (und gegenüber einer durchgeföhrten, aber nicht wiedergegebenen Simulation mit konstanter Linienbreite) sehr stark verbreitert sind (Abb. 3). Ursache für die-

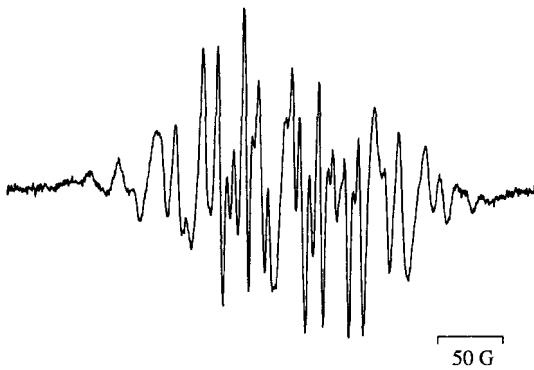


Abb. 3. ESR-Spektrum von **1** in *n*-Pentan.

sen bekannten<sup>[13]</sup> Effekt ist die, durch das große Trägheitsmoment bedingte, vergleichsweise langsame Rotation des schweren, gestreckten Moleküls in Lösung. Die wegen des  $\pi$ -Charakters des Radikalelektrons vermutlich stark anisotropen Beiträge von *g*-Faktor- und Hyperfeintensor werden demzufolge auch bei Raumtemperatur nur ungenügend ausgemittelt (Zeitskala der ESR-Spektroskopie:  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  s).<sup>[14]</sup> Mit  $a_1$  ( $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ ) = 5.0/6.4 mT und  $a_2$  ( $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ ) = 3.2/4.1 mT bewegen sich die Ga-Hyperfeinkopplungskonstanten in einem Bereich, der auch für die verwandten Radikal-Anionen  $\text{R}_2\text{Ga}^-\text{GaR}_2^-$  beobachtet wurde.<sup>[13, 15]</sup> In beiden Fällen erklären sich die Variationen aus einer geringen Beimischung von s-Orbitalbeiträgen zum  $\pi$ -Molekülorbital, die möglicherweise im Falle von **1** auf Abweichungen von der ideal gestreckten  $\text{Ga}^{\text{II}}\text{Ga}^{\text{I}}\text{Si}$ -Geometrie zurückgehen. Obwohl eine Zuordnung der größeren Kopplungen  $a_1$  zu  $\text{Ga}^{\text{I}}$  naheliegt, kann eine derartige Identifizierung aufgrund der vorliegenden Daten noch nicht getroffen werden.

## Experimentelles

1: Zu einer Lösung von 0.184 g (1.045 mmol)  $\text{GaCl}_3$  in 10 mL Pentan werden bei  $-30^\circ\text{C}$  3.135 mmol  $(t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF}))_2$  [16] in 10 mL Pentan zügig getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die zunächst gebildete gelbe Suspension (ungelöstes  $\text{NaCl}$ , gelöstes **2**) ab ca.  $0^\circ\text{C}$  allmählich über grün nach intensiv blau verfärbt. Man entfernt alle im Ölumpenvakuum flüchtigen Verbindungen, nimmt den Rückstand in 30 mL Pentan auf, filtriert den weißen Niederschlag ( $\text{NaCl}$ ) von der intensiv blauen Lösung ab und engt diese auf ca. 10 mL ein. Aus der Lösung fällt innerhalb von 12 h bei  $-23^\circ\text{C}$  ( $t\text{Bu}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub> in Form farbloser Kristalle aus, die man durch Dekantieren der blauen Lösung abtrennt. Nach 5 d bei  $-23^\circ\text{C}$  bilden sich dann aus der Mutterlauge schwarzblaue Quader von **1** (110 mg; 0.15 mmol; 14.4%). Kristallines **1** zerstetzt sich bei  $55^\circ\text{C}$ . In Lösung gibt sich **1** im NMR-Spektrum nicht zu erkennen. Eine zufriedenstellende C,H-Analyse konnte bisher nicht erhalten werden.

2: Zu einer Lösung von 0.333 g (1.893 mmol)  $\text{GaCl}_3$  in 10 mL Pentan werden bei Raumtemperatur 1.893 mmol  $(t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF}))_2$  [16] in 5 mL Pentan getropft, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag ( $\text{NaCl}$ ) bildet. Man entfernt alle im Ölumpenvakuum flüchtigen Verbindungen, nimmt den Rückstand in 30 mL Pentan auf und filtriert  $\text{NaCl}$  von der zitronengelben Lösung ab. Aus dieser fallen bei  $-23^\circ\text{C}$  innerhalb von 12 h 0.347 g (0.688 mmol, 73% bezogen auf eingesetztes  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ ) **2** in Form hellgelber Plättchen aus (in analoger Weise bildet sich **2** aus  $\text{GaCl}_3$  und  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  im Molverhältnis 1:2). Die Verbindung schmilzt bei  $132$ – $135^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.31$  (s; 6  $t\text{Bu}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 25.67$  ( $6\text{CMe}_3$ ), 32.59 ( $6\text{CMe}_3$ );  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, extern):  $\delta = 33.62$ ; MS:  $m/z$  445 [ $(M - \text{C}_4\text{H}_9)^+$ ], 268 [ $(M - t\text{Bu}_3\text{SiCl})^+$ ]; C,H-Analyse ( $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{GaCl}_5$ , 504.0): ber. C 57.19, H 10.80; gef. C 56.83, H 10.84.

Eingegangen am 15. November 1996 [Z 9780]

**Stichworte:** Gallium · Hauptgruppenelemente · Radikale

- [1] Vgl. Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., deGruyter, Berlin, **1995**, S. 1076 sowie S. 1094.
- [2] Vgl. N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 65, zit. Lit.
- [3] Disproportionierungsstabilen sind auch *donorhaltige, ungeladene* Molekülverbindungen der zwei- und einwertigen Borhomologen M wie  $[\text{AlBr}_2(\text{MeOPh})_2]$ ,  $[\text{AlBr}(\text{NEt}_3)_2]$ ,  $[\text{GaBr}_2(\text{Dioxan})]$ , sowie Verbindungen mit *Kationen*  $\text{M}^+$  oder *Anionen*  $[\text{M}_2\text{X}_6]^{2-}$  wie  $\text{Ga}_2[\text{Ga}_2\text{Br}_6]$ ,  $\text{In}_2[\text{In}_2\text{Br}_6]$  und  $\text{TiCl}$  [1].
- [4] Durch UV-Bestrahlung von  $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$  ( $\text{R} = (\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CH}$ ) gebildeten Radikalen sollen die Zusammensetzungen  $\text{R}_2\text{Al}^{\cdot}$  (kurzlebig) und  $\text{R}_3\text{Al}_2^{\cdot}$  (langlebig) zukommen, wobei für  $\text{R}_3\text{Al}_2^{\cdot}$  im Sinne von  $\text{RAl}-\mu\text{R}-\text{AlR}$  eine symmetrische Struktur vorgeschlagen wurde; vgl. hierzu Lit. [9].
- [5] Eine von der Ganzzahligkeit abweichende Oxidationsstufe weist Gallium auch in der – allerdings *nicht donorfreien – ungeladenen* Molekülverbindung  $\text{Ga}_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)_5$  auf: D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059. Entsprechendes gilt für die kürzlich beschriebene, aus  $\text{Trip}_2\text{In}_2$  und  $\text{Li}$  erhaltene Verbindung  $\text{Trip}_2\text{In}_4$  ( $\text{Trip} = 2,4,6-t\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ; Bildung über  $\text{Trip}_3\text{In}^+$  und dessen Dimerisierung?); P. J. Brothers, K. Hübler, H. Hübler, B. C. Noll, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2355. Nichtganzzahlige Oxidationsstufen findet man auch in *geladenen* Al- und Ga-Verbindungen wie  $(\text{RAI})_2^{\cdot-}$ ,  $(\text{RAL})_2^{\cdot-}$ ,  $(\text{RAI})_2^{\cdot-}$ ,  $(\text{RGA})_2^{\cdot-}$  [1, 9, 11].
- [6] Beispieleweise Reaktion gemäß  $\text{R}^*\text{Na} + \text{R}_2^*\text{GaCl} \rightarrow \text{R}^* + \text{NaCl} + \text{R}_2^*\text{Ga} \rightarrow \text{R}_2^* + \text{NaCl} + \text{R}^*\text{Ga}$  unter Bildung der Gallium( $\text{i}$ )-Verbindung  $\text{R}^*\text{Ga}$  ( $\text{R}^* = t\text{Bu}_3\text{Si}$ ), die sich ihrerseits an  $\text{R}_2^*\text{Ga}$  unter Bildung von **1** addieren könnte. Auch ist eine Insertion der Gallium( $\text{i}$ )-Verbindung  $\text{R}^*\text{Ga}$  in die  $\text{GaCl}$ -Bindung unverbrauchten Edukts  $\text{R}_2^*\text{GaCl}$  denkbar, wobei entstandenes  $\text{R}_2^*\text{Ga}-\text{GaClR}^*$  anschließend von  $\text{R}^*\text{Na}$  zu **1** enthalogeniert würde.
- [7] Laut Röntgenstrukturanalyse ist **5** (orthorhombisch, Raumgruppe *I*-4, Gitterkonstanten  $a = 15.4455(5)$ ,  $b = 15.4455(5)$ ,  $c = 13.1740(5)$  Å) analog  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}-\text{M}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$ ) [2] gebaut (senkrecht zueinander stehende  $\text{Si}_2\text{Al}$ -Ebenen) und enthält eine vergleichsweise lange M-M-Bindung:  $\text{Al}-\text{Al} = 2.75$  Å;  $\text{Al}-\text{Si} = 1.70$  Å;  $\text{Si}-\text{Al}-\text{Al}-\text{Si} = 90^\circ$  (N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, I. Krossing, unveröffentlichte Ergebnisse). Für weitere Verbindungen  $\text{R}_2\text{M}-\text{MR}_2^-$  vgl. Lit. [2, 9].
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Siemens P4-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristall:  $0.2 \times 0.3 \times 0.35$  mm montiert in Perfluorether-Öl, Meßtemperatur:  $183\text{ K}$ ,  $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Ga}_2\text{Si}_3$ ,  $M_r = 737.72$ , schwarzblauer Rhombus, monoklin,  $a = 62.368(6)$ ,  $b = 12.7238(1)$ ,  $c = 23.1295(4)$  Å,  $\beta = 109.39(1)^\circ$ ,  $V = 17313.9(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ , Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $\rho_{\text{calc}} = 1.132\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.349\text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 6416$ ; Datensammlung: 10 s pro Rahmen, Änderung in  $\varphi$  in 0.30-Schritten,  $-81 \leq h \leq 81$ ;  $-16 \leq k \leq 16$ ;  $-28 \leq l \leq 28$ ; 20 bis  $58.5^\circ$ ; 47491 Reflexe, davon 16174 unabhängige und 7834 beobachtete ( $4\sigma(I)$ ). Semiempirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission = 0.551/0.733);  $R_1 = 0.0687$ ,  $wR_2 = 0.1183$ ,  $\text{GOF}(F^2) = 1.188$ ; größte Restelektronendichte:  $1.119\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Der Wichtungsfaktor ist  $w^{-1} = \sigma^2 F^2 + xP + yP$  mit  $P = (F^2 + 2F_0^2)/3$ ;  $R_1 = \sum ||F_0|| - |F_e|| / \sum |F_0||$ ;  $wR_2 = [\sum (w(F_0^2 - F_e^2)^2) / \sum (w(F_0^2)^2)]^{1/2}$ . Die Strukturlösung (SHELXTL, Version 5) erfolgte mit direkten Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome unter Einschluß berechneter Atomlagen, die mit einem Reitermodell und fixierten isotropen  $U$ -Werten in die Verfeinierung einbezogen wurden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-10057“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033); E-mail: deposit@chem.crys.cam.ac.uk).
- [9] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386; C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, *108*, 141 bzw. **1996**, *35*, 129; M. Diress, H. Grützmacher, *ibid.* **1996**, *108*, 900 bzw. **1996**, *35*, 827.
- [10] 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.
- [11] Auch im Falle des in Form eines Natriumsalzes isolierbaren Cyclotrigallandianions  $(\text{RGA})_2^{\cdot-}$  ( $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) besetzen Elektronen ein  $\pi$ -Molekülorbital (das Anion ist formal ein aromatisches  $(4n + 2)$ -Elektronensystem mit  $n = 0$  dar;  $r(\text{Ga-Ga}) = 2.44$  Å): X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578. Vgl. auch  $\text{R}_2\text{M}-\text{MR}_2^-$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$  und  $\text{R}$  beispielsweise  $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CH}$  [9].
- [12] Dieses Verhalten spricht deutlich für den Radikalcharakter der Verbindung (der ja schon aus der Verbindungsstruktur folgt) und schließt eine Struktur  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ga}-\text{GaH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$  für **1** aus. Auch läßt sich das Radikal zu einem NMR-spektroskopisch sichtbaren Molekül  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ga}-\text{Ga}(\text{Si}t\text{Bu}_3)-\text{Na}(\text{THF})_3$  reduzieren (Röntgenstrukturanalyse H. Nöth, J. Kniek, unveröffentlicht), was eine Struktur  $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ga}-\text{GaH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)]^-$  für **1** ausschließt.

- [13] W. Uhl, U. Schütz, W. Kaim, E. Waldhör, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 79.  
 [14] Die Absehung des *g*-Faktors von 2.0023 (freies Elektron) auf 1.9947, die auch im Falle freier Radikale  $R_3E'$  ( $E$  = Elemente der 14. Gruppe) gefunden wird, [15] ist auf eng benachbarte angeregte Zustände mit nicht-verschwindendem Bahnmoment und auf die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Ga zurückzuführen.  
 [15] H. Fischer in *Free Radicals, Vol. II* (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, 1973, S. 452.  
 [16] N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 145.

gewonnen werden. Durch längeres Stehenlassen der Lösung bei tiefer Temperatur konnten weitere Kristalle erhalten und die Ausbeute auf über 50 % gesteigert werden. Im Zuge der schrittweisen Identifizierung des Produktes wiederholten wir die Reaktion mit einem exakten stöchiometrischen Verhältnis von  $3Ph_2NH:7nBuLi$  und erhielten **1** in einer Ausbeute von ca. 75 % (siehe *Experimentelles*). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung war sehr komplex, besonders im Bereich der Arenprotonen, jedoch war das Vorhandensein von  $Et_2O$ -Liganden und *n*Butyl-Gruppen eindeutig zu erkennen. Die exakte Struktur von **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.<sup>[5]</sup>

Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Der *R*-Faktor ist relativ hoch, zum einen wegen der Fehlordnung der

## Lithiierung eines einfachen Amins mit *n*-Butyllithium in großem Überschuß: überraschende Bildung von $(Ph_2NLi)_2 \cdot [Ph(C_6H_4Li)NLi]_2 \cdot (nBuLi)_2 \cdot (Et_2O)_4$ \*\*

Robert P. Davies, Paul R. Raithby und Ronald Snaith\*

Lithiierungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen in organischen Synthesen.<sup>[1]</sup> Eigenschaften und Strukturen zahlreicher Lithiierungsreagentien RLi, meist Alkyllithiumverbindungen und besonders Lithiumamide, wurden in den vergangenen 20 Jahren ausführlich untersucht.<sup>[2]</sup> Daher rückten bei jüngeren Arbeiten meist Untersuchungen über den Mechanismus der Lithiierung in den Vordergrund. So wurde festgestellt, daß die Reaktion zwischen RLi und einer organischen Verbindung vom Typ R'H, wobei R' eine funktionelle Gruppe wie C=O oder P=O ist, möglicherweise durch eine Komplexbildung der beiden Reaktanten eingeleitet wird.<sup>[2d, 3]</sup> Andere Untersuchungen konzentrierten sich mehr auf den möglichen Folgeschritt. Hervorzuheben sind Reaktionen zwischen RLi und sekundären Aminen R'₂NH im stöchiometrischen Verhältnis 1:2, bei denen zunächst Lithiumamid · Amin-Komplexe  $(R'₂NLi \cdot HNR'₂)_n$  gebildet werden, bei denen das ursprüngliche Amin zur Hälfte lithiert wurde, während die andere Hälfte mit dem gebildeten Lithiumamid komplexiert vorliegt und ebenfalls lithiert werden kann.<sup>[4]</sup> Wir untersuchten nun den umgekehrten Fall und berichten, was passiert, wenn ein sekundäres Amin R'₂NH mit einem Lithiierungsreagens RLi im Überschuß umgesetzt wird. Wir wählten ein einfaches Modellsystem,  $nBuLi + Ph_2NH$ . Außerdem setzten wir anfangs die Organolithiumverbindung in großem Überschuß ein: sechs anstelle von zwei Äquivalenten  $nBuLi$  ( $6nBuLi:1Ph_2NH$ ). Das Produkt, das zu unserer Überraschung bei dieser Reaktion in Cyclohexan/Diethylether noch dazu in hohen Ausbeuten entstand, wurde als **1** identifiziert.



Bei Zugabe von  $nBuLi$  in sechsfachem Überschuß zu einer Lösung von  $Ph_2NH$  in Cyclohexan bei Raumtemperatur entstand augenblicklich ein weißer Niederschlag. Dieser Feststoff löste sich unter leichtem Erwärmen in Diethylether, und es konnten aus dieser Lösung Kristalle von **1** in ca. 20 % Ausbeute

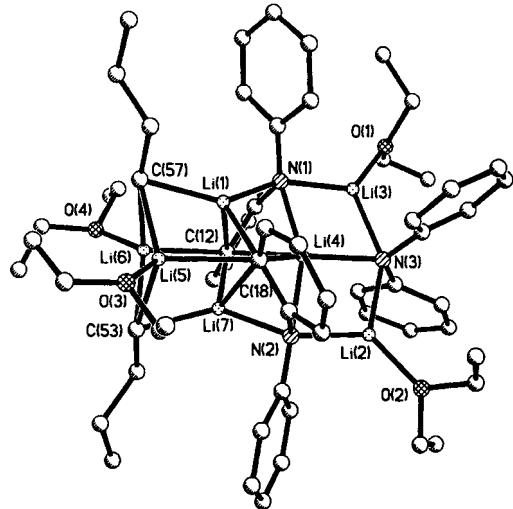


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die Fehlordnung der *n*-Butyl- und Ethylgruppen nicht gezeigt.

peripheren Ligandengruppen, zum anderen, weil bei tiefen Temperaturen ein Phasenübergang stattfindet und die Messung bei 193 K anstatt bei der sonst üblichen Temperatur von 153 K durchgeführt werden muß. Dies schränkt zwar die exakte Bestimmung von Bindungslängen ein, die wesentlichen Strukturmerkmale sind aber eindeutig feststellbar. Demnach setzt sich die Struktur aus drei miteinander verbundenen Komponenten zusammen: 1) Auf der linken Seite befindet sich eine dimere Einheit  $(nBuLi \cdot OEt_2)_2$  mit einem Ring aus  $C(53)Li(5)-C(57)Li(6)$ , 2) auf der rechten Seite ein Diphenylamid-Monocation, dessen zentrales Stickstoffatom [N(3)] formal mit Li(4) assoziiert ist und 3) eine Einheit in der Mitte bestehend aus zwei zweifach lithiierten Amiden vom Typ  $Ph(C_6H_4Li)NLi$ . Ihre Entstehung läßt sich dadurch erklären, daß die  $Ph_2NH$ -Moleküle zunächst am Stickstoffatom [N(1)] durch Li(3) und N(2) durch Li(2) und zusätzlich an einem der *ortho*-CH-Ringatome [C(18)] durch Li(1) und C(12) durch Li(7) lithiert wurden.

Die Bindungsverhältnisse innerhalb dieser drei Komponenten sind klar. In 1) beträgt die Bindungslänge zwischen dem Butyl- $\alpha$ -C- und dem Li-Atom des gefalteten  $C_2Li_2$ -Ringes im Mittel 2.268 Å, und ähnelt damit in etwa den entsprechenden Abständen im Edukt  $(nBuLi)_6$  [gemittelte C-Li-Abstände von 2.159 und 2.270 Å]<sup>[6a]</sup> und im dimeren Komplex  $(nBuLi \cdot TMEDA)_2$  [zwischen 2.215(11) und 2.227(9) Å].<sup>[6b]</sup> In 2) liegt die N(3)-Li(4)-Bindungslänge mit 2.131(13) Å im Standardbereich für Lithiumamidstrukturen.<sup>[2c, d]</sup> Ähnliches gilt für die N-Li-Abstände der zentralen Einheit 3) mit Bindungslängen von 1.994(14) Å für N(1)-Li(3) und 1.99(2) Å für N(2)-Li(2).

\* Dr. R. Snaith, R. P. Davies, Dr. P. R. Raithby  
 Department of Chemistry, University of Cambridge  
 Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
 Telefax: Int. + 1223/336632  
 E-mail: cmc1006@cam.ac.uk

\*\* Diese Arbeit wurde vom UK Engineering and Physical Sciences Research Council (R. P. D.) und von der Royal Society (Tieftemperatur-Röntgendiffraktometer, P. R. R.) unterstützt.