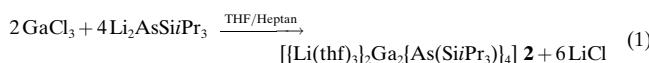


[{Li(thf)₃}₂Ga₂{As(Si*i*Pr₃)₄}]: eine Verbindung mit Gallium-Arsen-Doppelbindungen**

Carsten von Hänisch* und Oliver Hampe

Der Aufbau von Molekülverbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen den schwereren Hauptgruppenelementen ist nach wie vor eine Herausforderung für die präparative anorganische Chemie. Während in den vergangenen Jahren einige Verbindungen mit symmetrischen Mehrfachbindungen zwischen zwei schwereren Atomen entweder der 13. oder 15. Gruppe des Periodensystems synthetisiert werden konnten,^[1-3] weisen die meisten Verbindungen mit nichtsymmetrischen Doppelbindungen zwischen unterschiedlichen Elementen der 13. und 15. Gruppe noch einen Bindungspartner aus der 2. Periode auf.^[3] Beispiele hierfür sind die kürzlich beschriebenen Verbindungen mit Aluminium- oder Gallium-Stickstoff-Doppelbindungen^[4] oder die bereits länger bekannten Verbindungen [Mes₂B=ER{Li(thf)₃}]**1a**: E=P, R=Si-Me₃; **1b**: E=As, R=Ph; Mes=Mesityl) mit Bor-Phosphor- bzw. Bor-Arsen-Doppelbindungen.^[5] Lediglich in den ternären Phasen Cs₆M₂E₄ (M=Al, Ga; E=P, As) und in den Verbindungen [*t*Bu₂GaPMes*(SiPh₃)]^[6] (Mes*=2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) und [MesP{Ga(Trip)₂}₂]^[7] (Trip=2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) treten Mehrfachbindungsanteile zwischen schwereren Elementen der 13. und 15. Gruppe auf.^[6,7] In den cyclischen Verbindungen mit der allgemeinen Formel [RMER']_n (M=Al, Ga; E=P, As; R, R'=Alkyl, Aryl; n=2, 3) können Mehrfachbindungen hingegen wegen der Ringfaltung und der pyramidalen Koordination der Phosphor- oder Arsenatome ausgeschlossen werden.^[8] Molekülverbindungen mit Doppelbindungen zwischen Arsen- und Galliumatomen sind bislang gänzlich unbekannt.

Die Verbindung [{Li(thf)₃}₂Ga₂{As(Si*i*Pr₃)₄}]**2**, die zwei Ga-As-Doppelbindungen aufweist, wurde durch Umsetzung von GaCl₃ mit Li₂AsSi*i*Pr₃ erhalten [Gl. (1)].



2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/n mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 1).^[9] Zentrales Strukturmotiv von **2** ist ein planarer Ga₂As₂-Ring. An die Ga-Atome ist je ein weiteres, exocyclisches As-Atom gebunden. Die As-Atome sind durch je einen Triisopropylsilylrest substituiert, wobei die beiden äußeren zusätzlich noch einen Li(thf)₃-Substituenten tragen.

Die Winkelsumme an Ga beträgt 359.8(1)^o, entsprechend einer nahezu trigonal planaren Koordination. Die As-Ga-As-Winkel unterscheiden sich jedoch sehr stark: Der endocyclische As(1)-Ga-As(1')-Winkel beträgt 98.36(3)^o, und die

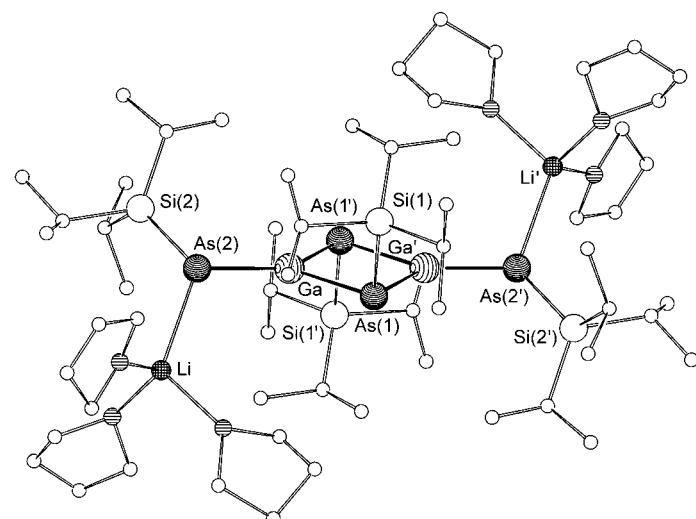


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga-As(1) 247.3(1), Ga-As(1') 243.6(1), Ga-As(2) 231.8(1), As(1)-Si(1) 235.1(2), As(2)-Si(2) 231.3(2), As(2)-Li 260.6(2), Li-O 192.3(13)-200.6(15); As(1)-Ga-As(1') 98.36(3), As(1)-Ga-As(2) 121.51(4), As(1')-Ga-As(2) 139.90(4), Si(1)-As(1)-Ga 103.34(6), Si(1)-As(1)-Ga' 110.45(6), Ga-As(1)-Ga' 81.64(3), Si(2)-As(2)-Ga 107.99(6), Si(2)-As(2)-Li 121.4(3), Ga-As(2)-Li 113.8(3).

As(1)-Ga-As(2)- und As(1')-Ga-As(2)-Winkel liegen bei 121.51(4) bzw. 139.90(4)^o. Der große Unterschied bei den exocyclischen Winkeln kann auf die gegenseitige Abstoßung der benachbarten iPr₃Si-Gruppen an As(1') und As(2) zurückgeführt werden. Die Li-As-Bindung ist in **2** mit 260.6(2) pm etwas kürzer als in **1b** (267.0(9) pm). Demgegenüber ist die Li-As-Bindung in [(dme)LiAs(SiMe₃)₂]₂ trotz höher koordinierter Arsenatome und verbrückender Positionen der Lithiumionen nur 259(2) pm lang.^[10]

Angesichts der Elektronenmangelsituation an den Galliumatomen und der freien Elektronenpaare an den Arsenatomen können für **2** die mesomeren Grenzstrukturen **A** und **B** angegeben werden (Abbildung 2). Wegen der pyramidalen

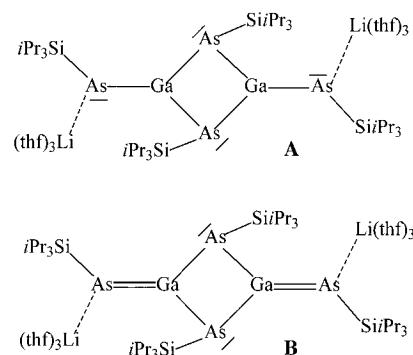


Abbildung 2. Mesomere Grenzstrukturen für **2**.

Koordination an As(1) und As(1') (die Winkelsumme an diesen Atomen beträgt 295.4(2)^o) können dative (p-p)-π-Bindungen innerhalb des Ga₂As₂-Rings ausgeschlossen werden. Dies spiegelt sich auch in den As(1)-Ga-Bindungslängen wider, die mit durchschnittlich 245.5 pm im unteren Bereich für As-Ga-Einfachbindungen (243 bis 260 pm) liegen.^[11] Die

[*] Dr. C. von Hänisch, Dr. O. Hampe

Institut für Nanotechnologie

Forschungszentrum Karlsruhe

Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

Fax: (+49) 7247-82-6368

E-mail: carsten.vonhaenisch@int.fzk.de

[**] Diese Arbeit wurde durch den Strategiefonds der Helmholtz-Gemeinschaft gefördert. Herrn Dr. P. Kramkowski danken wir für die wertvolle Hilfe bei der Übersetzung.

As(2)-Ga-Bindung ist demgegenüber mit 231.8(1) pm deutlich verkürzt. Die Winkelsumme von 343.2(1) $^\circ$ an As(2) ist auffallend groß, und der As(1)-Ga-As(2)-Si(2)-Torsionswinkel beträgt nur 14.6(1) $^\circ$. Diese geometrischen Parameter stützen die Formulierung einer Doppelbindung durch dative (p-p)- π -Überlappung (Grenzstruktur **B**). In **1a** wird ein Torsionswinkel von 23.15 $^\circ$ beobachtet, und in **1b** beträgt die Winkelsumme am Arsenzentrum 341.4 $^\circ$.^[5] Der Li-As-Vektor weist in **2** ähnlich wie in **1b** aus der Molekülebene heraus. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Li-As-Wechselwirkung im Wesentlichen elektrostatischer Natur ist. Diese Vorstellung von einer ionischen Bindung zum Lithium wird durch theoretische Untersuchungen an der verwandten Borphosphorverbindung [H₂B=PHLi] gestützt.^[12]

Zu berücksichtigen sind darüber hinaus ionische Wechselwirkungen zwischen dem positiv polarisierten Gallium- und dem negativ polarisierten Arsenatom (Grenzstruktur **A**). Alleinige Ursache für die beobachtete Verkürzung der As(2)-Ga-Bindung können diese Wechselwirkungen jedoch nicht sein. Insgesamt werden die Bindungsverhältnisse in **2** besser durch die Resonanzstruktur **B** als durch **A** beschrieben. Die sterisch anspruchsvollen, elektropositiven Si- und Li-Substituenten an As(2) unterstützen diese π -Bindung durch eine Reduzierung der Inversionsbarriere der exocyclischen Arsenatome.

Formal kann **2** als ein Salz beschrieben werden, das aus einem [Ga₂(AsSiPr₃)₄]²⁻-Ion und zwei [Li(thf)₃]⁺-Ionen aufgebaut ist. Die Vorstellung von einem ionischen Aufbau wird gestützt durch Elektrospray-Massenspektrometrie.^[13] Das in Abbildung 3 gezeigte Anionen-Massenspektrum wurde durch Sprühen einer Lösung von **2** in THF nach Zugabe von

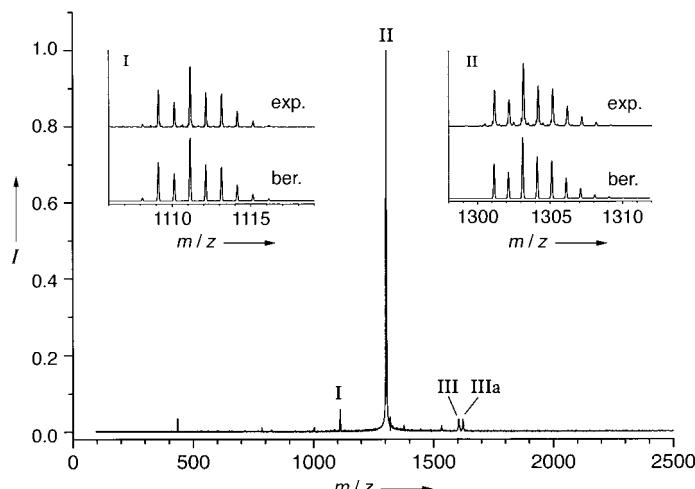


Abbildung 3. Anionen-Massenspektrum von **2**. Vergrößerte Ausschnitte zeigen die gemessenen und berechneten Isotopenverteilungen.

[12]Krone-4 (zur Komplexierung der Li⁺-Ionen) erhalten. Die Zuordnung der Peaks ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Alle beobachteten Massenpeaks deuten darauf hin, dass das isolierte Dianion [Ga₂(AsSiPr₃)₄]²⁻ nicht stabil ist, sondern intermolekulare Reaktionen eingeht und möglicherweise durch Spuren von vorhandenem Wasser (aus dem extrem hygrokopischen Kronenether) hydrolysiert wird. Der inten-

Tabelle 1. Zuordnung der Anionen-Massenpeaks.

Peak	<i>m/z</i> exp.	<i>m/z</i> ber.	Ion
I	1111.14	1111.15	[Ga ₂ Li(AsSiPr ₃) ₄ H ₄ O ₂] ²⁻
II	1303.18	1303.18	[Ga ₂ (AsSiPr ₃) ₅ H ₃] ⁻
III	1605.21	1605.16	[Ga ₃ (AsSiPr ₃) ₆ H ₂] ⁻
IIIa	1623.19	1623.17	[Ga ₃ (AsSiPr ₃) ₆ H ₄ O] ⁻

sivste Peak kann dem einfach geladenen [Ga₂(AsSiPr₃)₅H₃]⁻-Ion zugeordnet werden. Bemerkenswert sind die Peaks III und IIIa, die auf die Bildung eines höheren Aggregats mit einem vermutlich spiroartigen Ga₃As₆-Grundgerüst schließen lassen.

Das [Ga₂(AsSiPr₃)₄]²⁻-Ion in **2** ist strukturell verwandt mit dem Zintl-Ion Ga₂As₄⁶⁻, das in der ternären Phase Cs₆Ga₂As₄ vorliegt und ebenfalls einen Ga₂As₂-Viering mit zwei exocyclischen Arsenatomen aufweist.^[6] Auch in Ga₂As₄⁶⁻ sind die exocyclischen Ga-As-Bindungen mit 234.3 pm gegenüber Ga-As-Einfachbindungen deutlich verkürzt und lassen auf Mehrfachbindungsanteile schließen. Ein direkter Vergleich mit den Bindungsverhältnissen in **2** ist jedoch wegen der unterschiedlichen Koordinationszahlen und -verhältnisse nicht möglich. Dennoch kann das [Ga₂(AsSiPr₃)₄]²⁻-Ion in **2** als Silylderivat des Ga₂As₄⁶⁻-Anions aufgefasst werden. Es ist damit das erste Beispiel für ein silyliertes binäres Zintl-Anion. Bislang sind nur einige Beispiele silylierter Zintl-Anionen des Phosphors und die Verbindung [As₇(SiMe₃)₃] bekannt.^[14]

Experimentelles

2: Eine Lösung von 0.66 g (2.84 mmol) H₂AsSiPr₃^[15] in 5 mL THF wird bei 0°C mit 3.55 mL 1.6 M Butyllithiumlösung (5.68 mmol) versetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Lösung zu einer –50°C kalten Lösung von 0.25 g (1.42 mmol) GaCl₃ (99.99 %) in 20 mL Heptan gegeben, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Die erhaltene rote Lösung wird nach Abtrennen des ausgefallenen LiCl im Vakuum auf ca. 10 mL eingeeignet. Innerhalb von zwei Tagen bilden sich große orangegelbe Kristalle von **2**. Ausbeute: 0.37 g (34 %); C,H-Analyse (%): ber. für C₆₀H₁₃₂As₄Ga₂Li₂O₆Si₄ (1515.0): C 47.57, H 8.78; gef.: C 45.77, H 8.24. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.720 (m, 12H, (CH₂CH₂)₂O), 1.593 (m, 21H, iPr), 1.540 (m, 12H, (CH₂CH₂)₂O), 1.449 (m, 21H, iPr); ¹³C[¹H]-NMR (C₆D₆): δ = 68.7 (s, (CH₂CH₂)₂O), 25.7 (s, (CH₂CH₂)₂O), 21.3 (s, CH₃), 20.5 (s, CH₃), 16.5 (s, CH), 15.6 (s, CH); ²⁹Si[¹H]-NMR (C₆D₆): δ = 26.7 (br. s); UV/Vis (Suspension in Mineralöl): λ_{max} = 410 nm (sh), 270 nm.

ESI-Massenspektren wurden an einem FT-ICR-Massenspektrometer (APEX II, Bruker Daltonics), ausgerüstet mit einer Elektrospray-Quelle (Analytica of Branford), aufgenommen.

Eingegangen am 30. November 2001 [Z 18304]

[1] Übersichten: a) A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 386–392; b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130–2137; c) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–857.

[2] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471–5472; b) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3344–3346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3152–3154; c) S. Loss, C. Widauer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3546–3548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3329–3331; d) B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3643–3646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3500–3503.

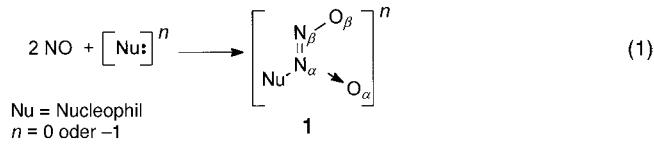
[3] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503.

- [4] N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2230–2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2172–2174.
- [5] a) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1306–1311; b) M. A. Petrie, S. C. Shoner, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1061–1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1033–1034.
- [6] M. Somer, D. Thierry, K. Peters, L. Walz, M. Hartweg, T. Popp, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 789–794.
- [7] a) M. A. Petrie, K. Ruhland-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4038–4039; b) M. A. Petrie, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1309–1312.
- [8] a) D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7050–7052; b) H. Hope, D. C. Pestana, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 726–727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 691–692; c) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791–797.
- [9] STOE-IPDS-Diffraktometer, Schneider-Drehanode, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; 2: $a = 1124.8(2)$, $b = 2430.4(5)$, $c = 1487.1(3) \text{ pm}$, $\beta = 99.99(3)^\circ$, $V = 4003.8(14) \times 10^6 \text{ pm}^3$; monoklin, P_{2_1}/n , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.146 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 2.408 \text{ mm}^{-1}$, $T = 200 \text{ K}$, $2\Theta_{\text{max.}} = 46^\circ$; 19418 gemessene Reflexe, davon 5525 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0414$), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , 290 verfeinerte Parameter (As-, Ga-, Si-, O-, Li-Atomlagen anisotrop, C-Atomlagen isotrop mit Splitlagen verfeinert, H-Atomlagen wurden nicht bestimmt), $R1 = 0.0620$, $wR2 = 0.1942$ (alle Daten), Restelektronendichte: 0.575 e \AA^{-3} . CCDC-174606 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] G. Becker, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 28–36.
- [11] a) R. L. Wells, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 273–291; b) J. F. Janik, R. L. Wells, V. G. Young, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 532–537; c) A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 954–960; d) E. E. Foos, R. J. Jouet, R. L. Wells, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 45–52; e) C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 68–72.
- [12] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1930–1936.
- [13] D. Fenske, T. Langetepe, M. M. Kappes, O. Hampe, P. Weis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1925–1928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1857–1860.
- [14] H. G. von Schnerring, D. Fenske, W. Höngle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 755–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 679–680; b) G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3401.
- [15] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 249–257.

Traubes „Oxazomalonsäure“ ist ein 3-Hydroxysyndnoncarboxylat mit E-konfigurierter ONNO-Einheit**

Navamoney Arulسامي und D. Scott Bohle*

Während seiner bedeutenden frühen Untersuchungen^[1–4] der basenvermittelten Kondensation von Stickstoffmonoxid mit organischen Säuren stellte Wilhelm Traube ein Diethylmalonat-Addukt her, für das er die Formel $\text{ON}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ angab und das er als „Oxazomalonsäure“ bezeichnete.^[3] Dieses Derivat wird formal als konjugiertes Diazotat beschrieben,^[5, 6] doch ist Traubes Dinatriumsalz – im Unterschied zu den üblicherweise thermisch nicht stabilen Diazotaten – bis 343°C stabil. Diese Beobachtungen und ein Großteil der organischen Chemie von Stickstoffmonoxid haben lange Zeit nur wenig Aufmerksamkeit erhalten. Dies änderte sich durch die Entdeckung der zahlreichen biologischen Funktionen von Stickstoffmonoxid, was das Interesse an dieser einstmals obskuren Chemie wieder aufleben ließ.^[7] In der letzten Zeit haben sowohl wir als auch andere viele von Traubes ursprünglichen Entdeckungen weiter verfolgt.^[8–12] Dabei beobachteten wir im Allgemeinen, dass bei der Kondensation von Stickstoffmonoxid mit Nucleophilen oft in hohen Ausbeuten Diazeniumdiolate des Typs **1** entstehen, bei denen die beiden Sauerstoffatome O_α und O_β zueinander Z-orientiert sind [Gl. (1)].^[9]



Kürzlich überprüften wir Traubes Reaktion und sein „Oxazomalonsäure“-Produkt. Hier berichten wir 1) darüber, dass das Produkt in Wirklichkeit ein ungewöhnlicher fünfgliedriger Heterocyclus ist und dem 3-Hydroxy-2-carboxysyndnon-Dianion entspricht, 2) über die Synthese, Struktur und die spektroskopische Analyse seines Methylesters und 3) über theoretische Ergebnisse, die einen niedrigen Übergangszustand für die Z/E-Isomerisierung des ersten NO-Kondensationsprodukts nahe legen. Zusammengenommen erlauben diese Ergebnisse die eindeutige Charakterisierung eines neuen Diazeniumdiolats mit einem (E)-ONNO-Grundgerüst.^[13]

Welche Kondensationsprodukte sich aus Stickstoffmonoxid und Dimethylmalonat bilden, hängt von der Temperatur und dem stöchiometrischen Verhältnis vom Substrat zur Base ab (Schema 1). Es finden im Wesentlichen drei Reaktionen statt:

[*] Prof. Dr. D. S. Bohle, Dr. N. Arulسامي
 Department of Chemistry, University of Wyoming
 Laramie, WY 82071-3838 (USA)
 Fax: (+1) 307-766-2807
 E-mail: Bohle@uwyo.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Airforce Office of Scientific Research und den National Institutes of Health unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.com> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.