

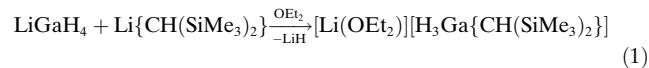
Stark oxidierende und reduzierende Funktionen vereint in einer Verbindung – ein Alkylgalliumperoxid mit neungliedrigem $(\text{GaR})_3(\text{O}_2)_3$ -Heterocyclus**

Werner Uhl* und Mohammad Reza Halvagar

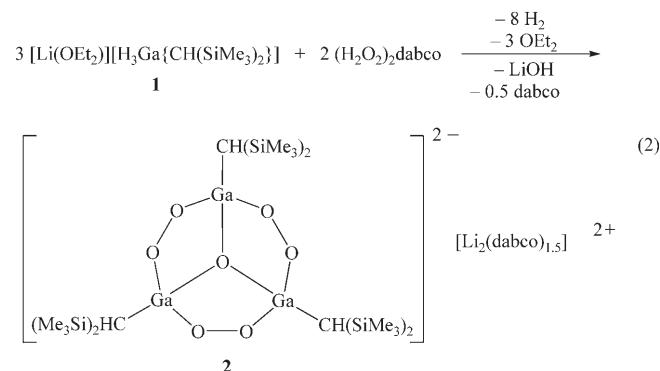
Peroxide sind weit verbreitete Intermediate in chemischen und biologischen Prozessen. Viele Derivate ließen sich in molekularer Form isolieren und finden wie Bis(trimethylsilyl)peroxid breite Anwendung in der Synthese. In der metallorganischen Chemie verhindert jedoch ihre hohe Reaktivität häufig die Isolierung und sorgfältige Charakterisierung. Dies gilt besonders für elementorganische Verbindungen der schwereren Elemente der dritten Hauptgruppe – Aluminium bis Indium –, da hier die relativ stark oxidierend wirkende Peroxogruppe einer stark reduzierenden E-C-Bindung gegenübersteht. Die wenigen in der Literatur beschriebenen elementorganischen Peroxide wurden durch Insertion von Sauerstoffmolekülen in E-C-Bindungen von Tri(*tert*-butyl)gallium oder -indium erhalten und zersetzen sich explosionsartig beispielsweise bei mechanischer Belastung.^[1] Spurenweise ließ sich ein Digalliumperoxid mit terminal an der Peroxogruppe gebundenen Alkylgallium-Resten nach einem versehentlichen Lufteinbruch isolieren.^[2] Im Allgemeinen führt der Kontakt von Alkylelementverbindungen mit Sauerstoff oder geeigneten Peroxoverbindungen aber zur vollständigen Oxidation sämtlicher im Molekül vorhandenen E-C-Bindungen, auch wenn Peroxo-Einheiten mitunter erhalten bleiben.^[3] Die vielseitige Reaktivität der Peroxogruppe und die vielfältigen Koordinationsweisen der Gruppe-13-Elemente machen das Studium elementorganischer Peroxoverbindungen zu einem außerordentlich spannenden Betätigungsgebiet. Darüber hinaus könnte die Möglichkeit bestehen, solche Verbindungen als lösliche Sauerstofftransferreagenzien einzusetzen.

Unser Ansatz bestand darin, elementorganische Peroxoverbindungen unter Wasserstoffeliminierung bei der Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Alkylgalliumhydriden zu synthetisieren. Aus früheren Studien war bekannt, dass Ga-C-Bindungen in Bis(trimethylsilyl)methyl-Derivaten gegen den Angriff von Sauerstoff relativ inert sind. Allerdings waren Verbindungen des Typs R_2GaH mit $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ oder davon abgeleitete Gallanate bisher nicht zugänglich. Wir erhielten jetzt eine entsprechende Verbindung $[\text{Li}(\text{OEt}_2)][\text{H}_3\text{Ga}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (**1**) durch Umsetzung von LiGaH_4 mit

einem Äquivalent $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ unter Abscheidung von LiH [Gl. (1)]. Das Produkt **1** entsteht auf direktem Wege in hoher Reinheit und nahezu quantitativer Ausbeute.



Wir setzten eine Lösung von **1** in Ether bei -50°C mit $(\text{H}_2\text{O}_2)_2\text{dabco}$ (Dabco = Diazabicyclooctan) um, das leicht aus wässrigen Lösungen von H_2O_2 zugänglich ist.^[4] Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wird Wasserstoff freigesetzt, der durch Absorption an einem Palladiumdraht und anschließende Bildung von Molybdänblau nachgewiesen wurde. Filtration ergab eine farblose Lösung, aus der sich beim Abkühlen farblose Kristalle von **2** in 69% Ausbeute bildeten. Ein idealisierter Reaktionsverlauf ist in Gleichung (2) wie-



dergegeben. Die Konstitution von **2** wurde durch Kristallstrukturbestimmung ermittelt (Abbildung 1).^[5] Interessanterweise wurden die stark reduzierenden Hydridliganden am Gallium beim Kontakt mit Wasserstoffperoxid nicht vollständig unter Bildung von Hydroxidgruppen oxidiert, sondern unter Deprotonierung von H_2O_2 und H_2 -Eliminierung durch Peroxoliganden substituiert. Im anionischen Teil liegt ein bisher unbekanntes und außerordentlich bemerkenswertes Strukturmotiv vor, in dem drei μ -1,2-Peroxogruppen drei Alkylgallium-Einheiten unter Bildung eines neungliedrigen, stark gewellten Ga_3O_6 -Heterocyclus verbinden. Dieser Ring wird durch ein einzelnes Sauerstoffatom überbrückt, das möglicherweise durch Oxidation (Insertion von O in die Ga-H-Bindung) und anschließende H_2 -Eliminierung durch Reaktion des Hydroxids mit einer weiteren Ga-H-Funktion entstanden ist. Damit bildet sich ein schalenförmiges, tricyclisches Dianion. Trotz der hohen Dichte an Peroxogruppen

[*] Prof. Dr. W. Uhl, M. Reza Halvagar
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-6610
E-Mail: uhlw@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft
(SFB 424) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

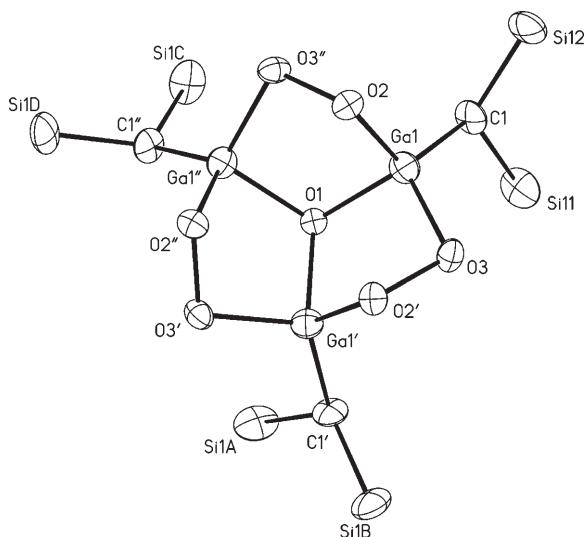


Abbildung 1. Struktur einer $[(RGa_3)O_6]^{2-}$ -Einheit von **2** (40% Aufenthalts wahrscheinlichkeit); Methylgruppen und Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel sowie Torsionswinkel [$^\circ$] (in eckigen Klammern die Werte der zweiten Einheit des Käfigs): Ga1-O1 189.1(2) [190.2(2)], Ga1-O2 189.5(3) [189.9(3)], Ga1-O3 188.7(3) [190.2(3)], O2-O3'' 153.2(4) [152.7(4)]; Ga1-O1-Ga1' 106.9(1) [106.0(2)]; Ga-O-O 103.9 (MW), Ga-O-O-Ga 58.1 [59.8], Ga1' und O3'' erzeugt durch $y-0.5$, $-z+0.5$, $-x$.

im Molekülzentrum werden die Ga-C-Bindungen nicht angegriffen, vielmehr weist jedes Galliumatom eine intakte Bindung zu einem Kohlenstoffatom auf. Die Ga-C-Bindung erweist sich damit als erstaunlich resistent gegen einen oxidativen Angriff und die Insertion von Sauerstoffatomen zur Bildung eines Alkoholatrestes. Ursache für diese Resistenz sind wahrscheinlich die besonderen elektronischen Eigenschaften des Bis(trimethylsilyl)methyl-Restes, der über die σ -bzw. σ^* -Orbitale der α -C-Si-Bindungen als Elektronendonator wie auch -akzeptor wirken kann. In **2** führt die Hyperkonjugation zu einer Minimierung der negativen Partialladung an den Kohlenstoffatomen der Ga-C-Bindungen und verringert damit ihre Oxidationsempfindlichkeit. Die sterische Abschirmung durch den voluminösen Substituenten dürfte dagegen wegen der unmittelbaren Nachbarschaft der oxidierenden und reduzierenden Gruppierungen keinen stabilisierenden Einfluss haben.

Zwei der beschriebenen anionischen Teilstrukturen werden durch insgesamt vier Lithiumatome miteinander verbunden (Abbildung 2). Eines befindet sich im Zentrum des resultierenden Käfigs und wird durch jeweils ein Sauerstoffatom der umgebenden sechs Peroxogruppen annähernd oktaedrisch koordiniert (Li-O 216 pm). Drei Lithiumatome tragen einen terminalen Dabco-Liganden und sind jeweils side-on über freie Elektronenpaare an die O-O-Gruppen zweier Peroxid-Gruppen gebunden (Li-O 194–201 pm), sodass ihre Koordinationszahl fünf beträgt. Diese Li-O-Wechselwirkungen tragen wegen der stark polarisierenden Wirkung der Lithiumionen und der daraus resultierenden Verringerung der Elektronendichte in den Peroxogruppen ebenfalls zur Stabilisierung der ungewöhnlichen Struktur von **2** bei. Die beiden dianionischen Bausteine des Käfigs sind

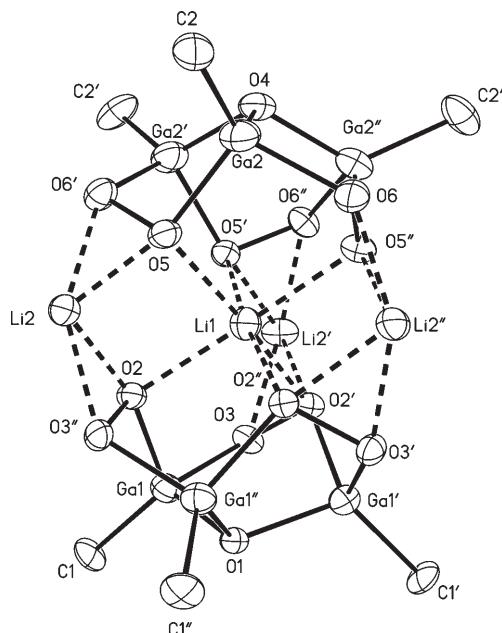


Abbildung 2. Struktur der dimeren Formeleinheit von **2** einschließlich der Lithiumatome (40% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). SiMe₃-Reste und die Dabco-Liganden an den Atomen Li2, Li2' und Li2'' sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Li1-O2 215.6(8), Li1-O5 215.9(8), Li2-O2 200.6(8), Li2-O3'' 198.9(8), Li2-O5 194.0(9), Li2-O6' 199.4(8); O-Li1-O 85.1(1)–94.3(1) und 173.5(1); O6' und O3'' erzeugt durch $-z$, $x+0.5$, $-y+0.5$ bzw. $y-0.5$, $-z+0.5$, $-x$.

bezüglich der Ga-O-Bindungen zu den μ_3 -Sauerstoffatomen um 11.0° gegeneinander verdreht. Diese Anordnung lässt sich als ein Ausschnitt aus einer helikalen Struktur beschreiben, sodass die Moleküle zumindest im Festkörper chiral sind. Die O-O-Bindungslängen sind mit 153 pm im normalen Bereich typischer dianionischer O₂-Einheiten,^[6] wobei häufig eine Side-on-Koordination der Peroxogruppen an Metallatome vorliegt. Eine deutlich kürzere Bindung tritt in dem zuvor zitierten Digalliumperoxid mit ausschließlich terminal angeordneten Galliumatomen auf (147.7 pm), dessen Ga-O-O-Ga-Einheit mit einem Torsionswinkel von 164° annähernd planar ist.^[2] In **2** sind die Ga-O-O-Ga-Winkel mit im Mittel 59.0° deutlich kleiner. Im Wasserstoffperoxid wurden in Abhängigkeit vom Aggregatzustand Torsionswinkel zwischen 90 und 112° beobachtet.^[7] Der recht kleine Wert in **2** geht auf die besondere verbrückende Anordnung der Peroxogruppen zurück. Drei verbrückende Peroxid-Einheiten treten auch in dem hoch explosiven Acetonperoxid auf.^[8]

Verbindung **2** zerstetzt sich teilweise im festen Zustand bei Raumtemperatur über mehrere Stunden unter Gelbfärbung. In Benzol bleibt es dagegen über mehrere Tage unverändert. In Paraffinverreibung beobachteten wir Gasentwicklung, weshalb auf die Angabe des IR-Spektrums verzichtet wird. Das einmalige Ga₃O₆-Strukturmotiv mit seiner hohen Dichte an Peroxideinheiten auf engem Raum, die einfache Zugänglichkeit und die relativ hohe thermische Beständigkeit machen **2** zu einem idealen Reagens für Sauerstofftransferreaktionen. Ferner eröffnet die hier beschriebene einfache Methode der Umsetzung von Alkylelementhydriden mit

Hydroperoxiden unter Wasserstoffeliminierung einen praktischen Zugang zur Synthese weiterer Verbindungen dieses Typs mit neuartigen und spektakulären Koordinationsformen.

Experimentelles

n-Hexan wurde über LiAlH₄, Diethylether über Na/Benzophenon getrocknet.

Synthese von **1**: Eine Lösung von 0.834 g (5.02 mmol) Li[CH-(SiMe₃)₂]^[9], das zur Reinigung im Vakuum sublimiert wurde, in 15 mL Diethylether wurde bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer Suspension von LiGaH₄^[10] (0.500 g, 6.20 mmol, Überschuss) im gleichen Lösungsmittel gegeben. Die Mischung wurde 5 h gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde vollständig im Vakuum entfernt. Ein hochviskoser Rückstand verblieb, der sich bei längerem Aufbewahren im Vakuum verfestigte. Nach den NMR-Spektren lag sehr reines **1** vor, das ohne weitere Aufarbeitung für weitere Umsetzungen geeignet war. Umkristallisieren aus *n*-Hexan ergab farblose Kristalle (Ausbeute: 1.53 g, 97%). Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 87–89°C (Zers.); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 3.20 (4H, q, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, OCH₂), 3.00 (3H, br. s, GaH), 1.02 (6H, t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH₃ des Ethers), 0.35 (18H, s, SiMe₃), -0.77 (1H, s, GaCH); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 66.5 (OCH₂), 14.7 (CH₃ des Ethers), 3.1 (SiMe₃), -4.2 ppm (GaC); ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.63 ppm; ⁷Li-NMR (155.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.41 ppm; IR (Nujol, CsBr): ν = 1770 vs, br. vGaH, 1483 w, 1449 s (Nujol), 1422 w δCH, 1387 s (Nujol), 1300 m, 1242 vs δCH₃, 1184 m, 1153 m, 1093 vs, 1065 vs vCC, vCO, 1024 vs δCH(Si₂), 924 s, 833 vs, 790 s, 770 vs, 754 vs pCH₃(Si), 683 m, 667 vs v_{as}SiC, 611 s, 596 s v_sSiC, 505 w cm⁻¹ vGaC.

Synthese von **2**: Festes (H₂O₂)-dabco^[4] (0.72 g, 4.00 mmol, Überschuss) wurde bei 0°C in 25 mL Diethylether suspendiert und 10 min bei dieser Temperatur intensiv gerührt. Die Mischung wurde auf -50°C gekühlt und mit einer Lösung des Galliumhydrids **1** (0.62 g, 1.98 mmol) in 10 mL Diethylether tropfenweise versetzt. Nach der Zugabe wurde innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur erwärmt, wobei Gasentwicklung auftrat. Das Gas wurde über Palladiumdraht geleitet, um Wasserstoff zu absorbieren. Der beladene Draht ergab mit einer wässrigen Molybdat-Lösung eine tiefblaue Farbe als Nachweis für Wasserstoff.^[11] Nach Filtration und Kühlen des Filtrats auf -15°C erhielten wir farblose Kristalle von **2**. Der isolierte Feststoff wurde zweimal mit jeweils 5 mL *n*-Hexan gewaschen, um überschüssiges Dabco zu entfernen (Ausbeute: 0.91 g, 69%). Der Peroxid-Gehalt wurde durch Hydrolyse in verd. HNO₃, Zugabe von Iodid und Titration des entstandenen Iods mit Thiosulfat bestimmt. Damit wurden reproduzierbar > 90% der theoretisch erwarteten Peroxid-Konzentration ermittelt. Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): langsame Zersetzung bereits bei Raumtemperatur; ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]Toluol, 220 K): δ = 2.63 (36H, Dabco), 0.11 (108H, s, SiMe₃), -0.42 ppm (6H, s, GaCH); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈]Toluol, 220 K): δ = 48.3 (Dabco), 3.9 (SiMe₃), 0.5 ppm (GaC); ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, [D₈]Toluol): δ = -1.3 ppm; ⁷Li-NMR (155.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.71 ppm.

Eingegangen am 15. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 28. Januar 2008

Stichwörter: Gallium · Hydride · Käfigverbindungen · Lithium · Peroxide

- [1] W. M. Cleaver, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8966; M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Apblett, A. R. Barron, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1992**, *11*, 477; M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1993**, *12*, 4908; A. R. Barron, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 93.
- [2] W. Uhl, S. Melle, M. Prött, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1377.
- [3] J. Lewinski, J. Zachara, E. Grabska, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6794; J. Lewinski, J. Zachara, P. Gos, E. Grabska, T. Kopec, I. Madura, W. Marcinia, I. Prowotorow, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3215; S. S. Kumar, S. Singh, H. W. Roesky, J. Magull, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1199. In Matrix isolierte Peroxide: J. Bahlo, H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2678; J. Bahlo, H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4696; G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4261.
- [4] P. Dembech, A. Ricci, G. Seconi, M. Taddei, C. S. Brook, M. Guzman, A. B. Smith, *Org. Synth.* **1997**, *74*, 84.
- [5] Kristallstruktur von **2**: Kristalle aus Diethylether bei -15°C; C₆₀H₁₅₀Li₆Li₄N₆O₁₄Si₁₂, kubisch, P2₁3; *a* = 2202.23(3) pm, *V* = 10680.4(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.221 g cm⁻³, Kristallabmessungen: 0.10 × 0.10 × 0.20 mm, Bruker APEX Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, 153 K, Messbereich: 2.6 < 2θ < 52.1°, 7022 unabängige Reflexe, 6355 Reflexe $F > 4\sigma(F)$, μ = 1.674 mm⁻¹, Programme SHELXTL PLUS REL 4.1 und SHELXL-98, 397 Parameter, *R*1 = 0.056 und *wR*2 (alle Messwerte) = 0.147, max./min. Restelektronendichte: 1.054/-0.374 × 10³⁰ e m⁻³. Eine SiMe₃-Gruppe und die Dabco-Liganden sind fehlgeordnet. Die entsprechenden Gruppen wurden auf Splitpositionen verfeinert. Die Käfige packen sich im Festkörper in Form einer kubisch-dichten Packung. CCDC 663036 (**2**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [6] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, W. Clegg, S. T. Liddle, C. C. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 1759; A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7816; C. Drost, C. Jäger, S. Freitag, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 845; H. Föppl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 12; J. H. Yates, R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3592.
- [7] J.-M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1298; S. Samdal, V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1995**, *346*, 35, zit. Lit.
- [8] F. Dubnikova, R. Kosloff, J. Almog, Y. Zeiri, R. Boese, H. Itzhaky, A. Alt, E. Keinan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1146.
- [9] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [10] A. E. Shirk, D. F. Shriver, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 45.
- [11] C. Zhengelis, *Z. Anal. Chem.* **1911**, *49*, 729.