

Reaktionen einiger Methylmetallhalogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Hexamethyldisilazan

S. Kühner, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz und J. Weidlein*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1997.

Inhaltsübersicht. MeAlCl_2 und MeGaBr_2 bilden mit Bis(trimethylsilyl)amin (HMDS) die dimeren, gemischt-substituierten Ringmoleküle $(\text{Me}(\text{Hal})\text{M}^{\text{III}}-\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2$ sowie ein Me_3SiHal -Äquivalent. Die Kernresonanz- (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und Schwingungsspektren (IR, Raman) werden gemessen; für die Verbindung mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$ und $\text{Hal} = \text{Cl}$ wird auch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Me_2AlCl bildet mit überschüssigem HMDS das erwartete Amid $(\text{Me}_2\text{Al}-\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2$; dagegen entsteht aus Me_2GaCl und HMDS bei 50–55° nur das cyclische (1:1)-Anlagerungsprodukt $(\text{Me}_2\text{Ga}-\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3) \cdot (\text{Me}_2\text{GaCl})$, welches in der Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ kristallisiert und vier zweikernige Assoziatmoleküle mit gefalteten $\overline{\text{Ga-N-Ga-Cl}}$ -Gerüstringen in der Einheitszelle aufweist.

Reactions of some Methylmetal Halides of Aluminium, Gallium, and Indium with Hexamethyldisilazane

Abstract. MeAlCl_2 or MeGaBr_2 , and bis(trimethylsilyl)amine form the dimeric, mixed-substituted ring molecules $(\text{Me}(\text{Hal})\text{M}^{\text{III}}-\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2$ and one equivalent Me_3SiHal . The NMR (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) and vibrational spectra (IR, Raman) are measured and the X-ray structure analysis of the compound with $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$ and $\text{Hal} = \text{Cl}$, has been done as well.

Me_2AlCl with an excess of $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ forms the expected amide $(\text{Me}_2\text{Al}-\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2$, the homologue

Me_2GaCl with HMDS, however, gives at 50–55°C only the cyclic (1:1) adduct $(\text{Me}_2\text{Ga}-\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3) \cdot (\text{Me}_2\text{GaCl})$. This complex crystallizes in the space group $\text{Cmc}2_1$, the unit cell consists of four binucleate molecules with folded $\overline{\text{Ga-N-Ga-Cl}}$ -ring skeletons.

Keywords: Bis(trimethylsilyl)amine derivatives; Methylaluminum, Methylgallium; X-ray structures

1 Einleitung

Bei den Reaktionen des Bis(trimethylsilyl)amins mit Halogeniden von schweren Elementen der 13. Gruppe besteht der Primärschritt stets in der Bildung der (1:1)-Additionsprodukte [1]. Letztere erfahren – gelegentlich schon bei etwa 20°C, in der Regel aber bei höheren Temperaturen – eine stabilisierende Änderung, die sowohl in einer Umwandlung in Anlagerungsprodukte der homologen Silylamine (Gl. (1)), als

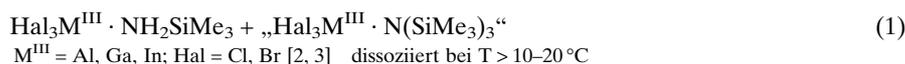
auch in der Eliminierung von Trimethylhalogensilanen bei gleichzeitiger Bildung von Amidverbindungen nach Gl. (2) bestehen kann (s. nächste Seite).

Ersetzt man die Metalltrihalogenide durch die Methylmetallhalogenide $\text{Me}_x\text{M}^{\text{III}}\text{Hal}_{3-x}$ (mit $x = 1$ und 2), können bei entsprechendem Reaktionsverlauf die ebenfalls assoziierten Trimethylsilylamine $(\text{Me}_x(\text{Hal})_{2-x}\text{M}^{\text{III}}-\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2$ entstehen.

Unser Interesse galt den letztgenannten Amidverbindungen, da sich diese verschiedentlich zur Synthese von $\text{M}_x^{\text{III}}\text{N}_x$ -Imidverbindungen mit Käfigstruktur eignen [6, 7]. Wir berichten im folgenden über das Reaktionsverhalten weiterer, einfacher Methylmetallhalogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums gegenüber Hexamethyldisilazan (HMDS) und über die erhaltenen Reaktionsprodukte.

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. J. Weidlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart



2 Ergebnisse

MeGaCl₂ bzw. ⁿBuGaCl₂ reagierten in etherischer Lösung auch mit einem großen Überschuß an HMDS lediglich im Molverhältnis 1:1 [8]. Dies gilt auch für MeAlCl₂ sowie MeGaBr₂, welche zur Bildung der dimeren Amidverbindungen

(Me(Hal)M^{III}–N(H)SiMe₃)₂ Anlaß geben (im folgenden **1** für M^{III}/Hal = Al/Cl und **2** für Ga/Br). Die gut kristallisierenden, nur wenig empfindlichen Feststoffe fallen in Ausbeuten von 70 ± 10% an, sie lösen sich mäßig bis gut in gängigen, aprotischen Solventien und schmelzen im Bereich von 140 ± 10°C.

Weder in Diethylether noch in höher siedenden Lösemitteln oder in unverdünntem HN(SiMe₃)₂ kann Methylindiumdichlorid, MeInCl₂, unter Bildung eines Amids zur Reaktion gebracht werden; selbst nach mehrtägigem Kochen erhält man Chlorid und HMDS unverändert zurück. Dies gilt auch für das Monochlorid Me₂InCl [2].

Im Gegensatz dazu reagiert sowohl Me₂AlCl als auch Me₂GaCl mit reinem HMDS, dabei verhält sich aber nur Dimethylaluminiumchlorid erwartungsgemäß: zwischen 0° und 5°C läßt sich das im Silylamin nur wenig lösliche, relativ beständige (1:1)-Addukt Me₂(Cl)Al·NH(SiMe₃)₂ abfangen. Beim Erwärmen der Aufschlämmung dieses Addukts in HMDS auf 50–55°C löst es sich langsam und geht dabei unter Abspaltung von Me₃SiCl in das erwartete Amid (Me₂Al–N(H)SiMe₃)₂ (**3**) über. Diese gegen Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung überaus empfindliche Verbindung ist schon auf anderem Weg dargestellt worden [9].

Im Gegensatz dazu reagiert Me₂GaCl nur im Molverhältnis 2:1 mit dem Amin: die resultierende, praktisch quantitativ anfallende Verbindung läßt sich als Assoziat aus monomerem Me₂Ga–N(H)SiMe₃ und monomerem Me₂GaCl bezeichnen, bei welchem sowohl das Stickstoff- als auch das Chloratom Koordinationspartner beider Galliumzentren in einem Ga–N–Ga–Cl-Vierring darstellen. Me₂Ga(μ-Cl)(μ-N(H)SiMe₃)GaMe₂ (**4**) wird durch Sublimation bei ca. 50°C und 10^{–3} hPa gereinigt, schmilzt bei 58–59°C, löst sich ausgezeichnet in inerten Lösungsmitteln und raucht stark an feuchter Luft. Vergleichbar unsymmetrische 4-Ringsysteme sind für Ga und auch In sowie Phosphor oder Arsen bzw. Chlor oder Brom als weiteren, Lewis-basischen Ring-Heteroatomen bekannt [10, 11], doch handelt es sich dabei stets um Derivate mit erheblich größeren, sperrigen Organo-Metallsubstituenten.

3 Kernresonanz- und Schwingungsspektren

Von den neuen Trimethylsilylamidoverbindungen liefert das Galliumprodukt **4** mit seinem unsymmetrischen Ga–N–Ga–Cl-Vierringgerüst die einfachsten, eindeutig interpretierbaren Spektren: sowohl die Kernresonanz- (Tab. 1) als die IR- und Ramanspektren (Tab. 2) entsprechen den Erwartungen. Von Interesse sind bei letzteren die zusätzlichen IR-Absorptionsbanden und frequenzgleiche Ramanlinien bei 501, 462, 301 und 258 cm^{–1}, die wir den insgesamt vier Gerüst-Ringschwingungen mit hohem Ga–N–Ga- sowie Ga–Cl–Ga-Valenzanteil zuordnen (Tab. 2).

Alle anderen, in der Regel dimeren Amidoderivate haben planare, aber auch gefaltete M₂N₂-Gerüste und können unterschiedliche Isomere ausbilden. Die trans- und cis-Formen der Verbindungen vom Typ (X₂M–N(H)SiMe₃)₂, liegen in benzolischer Lösung bei ca. 30°C durchweg in einem Verhältnis von etwa 60/40 vor (s. Tab. 1). Nach Aussage einiger Röntgenstrukturanalysen [4, 5, 9] ist im Kristall jedoch stets die offensichtlich stabilere, zentrosymmetrische trans-Form vertreten, was sich in den Schwingungsspektren durch deutliche IR/Raman-Alternanzen der M₂N₂-Skelettschwingungen zu erkennen gibt (s. Tab. 2). Für das Dimethylaluminium-Derivat **3** wird diese Annahme durch die im Bereich von 400–600 Wellenzahlen im wesentlichen nur koinzidierend auftretenden IR- und Ramanfrequenzen allerdings nicht bestätigt.

Die gemischt-substituierten Verbindungen **1** und **2**, das homologe (Me(Cl)Ga–N(H)SiMe₃)₂ [8] oder das *tert*-Butylamidoderivat (Et(Br)Al–N(H)^tBu)₂ [12] können theoretisch fünf verschiedene Stereoisomere ausbilden, wobei mit großer Wahrscheinlichkeit die trans/trans-Form (in Tab. 1 mit t/t bezeichnet) als stabilste und somit als einzige im kristallinen Zustand erwartet werden darf. Aber auch in (benzolischer) Lösung gehört diese zentrosymmetrische Strukturvariante zu den dominierenden Formen, daneben geben sich in den NMR-Spektren noch 3–4 weitere Isomere mehr oder weniger deutlich zu erkennen, auch wenn eine überzeugende Zuordnung zu einem bestimmten Isomer nicht immer möglich ist (Tab. 1).

Bei Verbindung **2** erkennt man in der IR/Ramanalternanz der aussagekräftigen Ga₂N₂-Gerüstschwingungen (s. Tab. 2) das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Spezies (t/t-Form) im festen Zustand. Im Gegensatz dazu ist das Schwingungsspektrum des kristallinen Al-Derivats **1** nicht mit einem einzelnen Isomer in Einklang zu bringen: einerseits spricht die Fre-

Tabelle 1 Werte der chemischen Verschiebung $\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{29}\text{Si}$ (in ppm) und Kopplungskonstanten ^1J (in Hz) für einige Anlagerungs- und Substitutionsprodukte des Hexamethyldisilazans

Verbindung	Isomer ^{a)} (in %)	$\delta^1\text{H}$ MCH ₃	SiCH ₃	NH	$\delta^{13}\text{C}$ MC	SiC(¹ J,C,Si)	$\delta^{29}\text{Si}$ SiCH ₃	Lit.
HN(SiMe ₃) ₂	–	–	0,02	–0,08	–	2,73(56,1)	2,3	b)
Me ₂ AlCl · NH(SiMe ₃) ₂	–	–0,24	0,15	n. b.	–3,3 br	2,83(56,7)	n. b.	b)
Br ₃ In · NH(SiMe ₃) ₂	–	–	0,16	1,15	–	2,99(55,8)	23,3	[3]
(Cl ₂ Al–N(H)SiMe ₃) ₂	t(56)	–	0,08	1,35	–	1,25(57,2)	52,6	b) [4]
	c(44)	–	0,12	1,17	–	1,29(57,4)	52,4	
(Cl ₂ Ga–N(H)SiMe ₃) ₂	t + c	–	0,08/0,13	n. b.	–	1,14/1,20	27,95	[5 a]
(Br ₂ Ga–N(H)SiMe ₃) ₂	t(60)	–	0,09	2,12	–	1,20	21,8	b) [5 b]
	c(40)	–	0,15	1,90	–	1,36	(21,8)	
(Me(Cl)Al–N(H)SiMe ₃) ₂	t/t(33)	–0,33	0,10	0,67	–7,4 br	1,55	14,2	b)
1	c/t(33)	–0,37/–0,25	0,08	0,78	(–7,4)	1,58	14,4	
	t/c(15)	–0,45	–0,07/0,3	1,07	(–7,4)	1,18	13,3	
	c/c(a)	–0,32	–0,08	1,23		1,97	13,4	
	c/c(b)		0,00			2,60	15,4	
(Me(Br)Ga–N(H)SiMe ₃) ₂	t/t(42)	0,21	0,11	2,21	–0,46	1,68(57,3)	22,1	b)
2	c/c(a)(33)	0,35	–0,19	?	–1,11	–0,13(?)	14,9	
	c/t	0,1/0,24	–0,14	1,82	–0,63	0,94	16,2	
	t/c	0,19	–0,02	1,98	–0,87	1,10	16,4	
	c/c(b)	0,33	–0,1			1,12	18,2	
(Me ₂ Al–N(H)SiMe ₃) ₂	t(60)	–0,08	0,15	1,36	–6,8 br	2,92(57,4)	20,9	b) [9]
3	c(40)	–0,2/–0,08	0,10	1,24	(–6,8)	2,64(n. b.)	(20,9)	
(Me ₂ Ga) ₂ (Cl)(NHSiMe ₃)	–	0,04/0,10	–0,11	0,71	–1,15 br	1,54(55,8)	13,7	b)
4					/–1,4 br			

a) t = trans, c = cis, t/t = trans/trans, c/t = cis/trans usw.

b) die Angaben in der Liste sind eigenen Messungen (ca. 30 °C, C₆D₆-Lösung) entnommen, Werte in Klammern gehören mehreren Isomeren gemeinsam an. Die teilweise bekannten Literaturwerte differieren nur für Verbindung **3** signifikant. n. b. = nicht bestimmt, br = breit.

Tabelle 2 Ausgewählte IR- und Ramanfrequenzen (cm^{–1})

Verbindung	νNH	δNH	νSiN	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}\text{MX}_2$ ($\nu_{\text{MC}}/\nu_{\text{MHal}}$)	$\nu_{\text{as}}\text{M}_2\text{N}_2$ ($\nu_{\text{as}}\text{Ga}_2\text{N}/\text{Ga}_2\text{Cl}$)	$\nu_{\text{s}}\text{M}_2\text{N}_2$ ($\nu_{\text{s}}\text{Ga}_2\text{N}/\text{Ga}_2\text{Cl}$)	
(Cl ₂ Al–N(H)SiMe ₃) ₂	IR[1]: Raman:	3197 st–m ^{a)} 1091 s	1123 st–m 890 s	883 st 890 s	701 s/644 s–m 702 s–m/647 sst	507 st–m/425 st–m 508 ss/(445)	577 st/(425) ^{b)} –/568 s	– 445 sst
(Cl ₂ Ga–N(H)SiMe ₃) ₂	IR[5 a]:	3209 st	1132 m	919 st	702 m/635 s	408 m/375 m	530 m/502 m	–
(Br ₂ Ga–N(H)SiMe ₃) ₂	IR[5 b]:	3195 st	1131 st	912 st	699 m/630 s	311 m/291 s(?)	521 m/491 m	–
(Me(Cl)Al–N(H)SiMe ₃) ₂	IR:	3203 ^{c)} st–m	1128 st–m	930 st	682 st–m ^{d)} /620 ss,sh	(682)/516 st–m	546 st–m/428 st	–
1	Raman:	3204 ^{c)} s–m	1098 ss	890 ss	698 ^{c,d)} m/632 ^{c)} st	666 ^{c)} s–m/497 ^{c)} m	–/–	435 ^{c)} sst
(Me(Br)Ga–N(H)SiMe ₃) ₂	IR:	3216 s	1131 st	889 m	693 m,sh/628 ss	584 m/248 st,br	509 st–m/472 m,sh	–
2	Raman:	3208 s–m	1112 s–m	901 s–m	697 s–m/636 sst	581 st–m/259 st	–/–	464 st
(Me ₂ Al–N(H)SiMe ₃) ₂	IR[9]:	3240 m	1152 st	890 st,br	690 ^{d)} sst/638 m,br	(690)/587 m,sh	573 st/506 st	480 s/449 st
3	Raman:	n. b.	1145 s	?	691 ^{d)} s–m/655 sst	681 s–m/587 st–m	578 s–m/504 s	480 s/449 ss
(Me ₂ Ga) ₂ (Cl)(N(H)SiMe ₃)	IR:	3201 m	1127 st–m	929 st–m	694 m,br/625 ss	592 st,br/542 st–m	501 st–m/258 st	461 st–m/300 s–m
4	Raman:	3213 s–m	1129 s–m	926 ss	693 s/626 sst	590 st–m/548 sst	498 ss/–	463 sst/301 m

a) Es bedeuten: sst = sehr stark, st = stark, st–m = stark bis mittel, m = mittel, s = schwach, br = breit, sh = Schulter.

b) Werte in Klammern gehören mehreren Schwingungen gemeinsam an.

c) Intensivste Bande der zwei- oder auch dreifach aufgespaltenen Bandengruppe.

d) Zusätzlich zur $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ auch eine Rockingschwingung der CH₃(Al)-Gruppe.

quenzgleichheit fast aller IR- und Ramanbanden, andererseits auch die z. T. mehrfache Aufspaltung der NH-, SiC₃-, Al₂N₂- und AlCl-Streckschwingungen für ein Isomeregemisch. Da bei einigen verwandten Amidderivaten, wie z. B. (Me₂Al–N(H)ⁱC₃H₇)₂ [13] oder (Me₂In–N(H)ⁱC₃H₇)₂ [14] röntgenstrukturanalytisch zwei verschiedene Isomere in der Elementarzelle nachgewiesen werden konnten, versuchten wir, das für **1** schwingungsspektroskopisch postulierte Isomeregemisch ebenfalls durch eine Einkristallstrukturbestimmung aufzuklären. Außerdem ist noch für das

Galliumderivat **4** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden.

4 Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Kristalle der Aluminiumverbindung **1** konnten durch Umkristallisieren aus Toluol erhalten und in Glaskapillaren eingefüllt werden. Die Kristalldaten sowie Angaben zur Messung sind in Tab. 3, die wichtigsten Strukturparameter in Tab. 4 zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur.

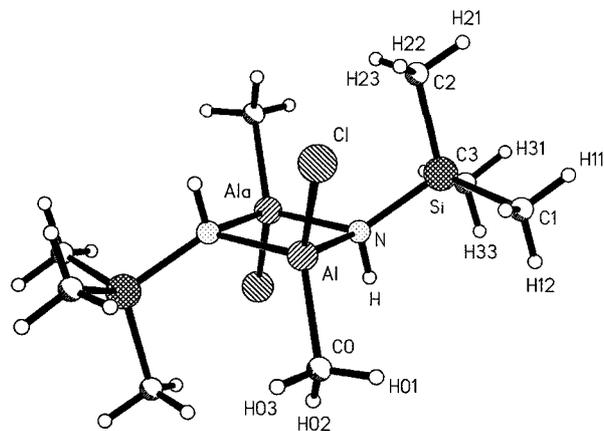
Tabelle 3 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **1** und **4**

	1	4
Formel; Formelmass (g/mol)	(C ₄ H ₁₃ AlClNSi) ₂ ; 331,35	C ₇ H ₂₂ Ga ₂ CINSi; 323,24
Kristallabmessungen (mm)	0,45 × 0,35 × 0,15	0,45 × 0,35 × 0,30
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbc _a [Nr. 61]	orthorhombisch, Cmc ₂ ₁ [Nr. 36]
Gitterkonstanten: <i>a</i> (pm)	1120,3(3)	1483,34(13)
<i>b</i> (pm)	921,5(3)	1195,73(11)
<i>c</i> (pm)	1836,2(3)	851,56(8)
Zellvolumen <i>V</i> (nm ³)	1895,7(6)	1510,4(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4 (Dimere)	4
ρ_{R0} (Mg/m ³)	1,161	1,421
Meßbereich, Abtastmodus	2,22 bis 28,00°, ω -scan	2,19 bis 30,00°, ω -scan
gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ <i>h</i> ≤ 14; 0 ≤ <i>k</i> ≤ 12; -24 ≤ <i>l</i> ≤ 0	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 20; -5 ≤ <i>k</i> ≤ 16; -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Zahl der gemessenen Reflexe	2205	2419
Zahl der unabhängigen Reflexe	2205 (R _{int} = 0,0000)	2172 (R _{int} = 0,0257)
<i>F</i> (000)	704	656
Daten/Restriants	2203/15	2165/1
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0,545	3,788
Absorptionskorrektur	keine	empirisch, ψ -scan
Strukturverfeinerung		volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme auf <i>F</i> ²
variable Parameter	91	68
$R_1 = \Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o$	0,0651 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0390 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))
$wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$	0,2106 (alle Daten)	0,1031 (alle Daten)
„Goodness-of-Fit“ an <i>F</i> ²	1,056	1,086
größtes Max./Min. (e × nm ⁻³)	552/-520	493/-568
verwendete Programme	Siemens Analytical X-Ray Instruments, SHELXS-86 und SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen 1986 und 1993	

Tabelle 4 Bindungslängen/pm und -winkel/° für (Me(Cl)Al-N(H)SiMe₃)₂ (**1**)

Abstände:			
Al-C0	196,2(5)	N-Si	178,9(3)
Al-Cl	214,0(2)	Si-C1	183,9(6)
Al-N	193,0(3)	Si-C2	184,6(6)
Al-Na	192,5(3)	Si-C3	184,7(5)
N-H	93(4)	Al...Ala	275,3(2)
Winkel:			
N-Al-Na	88,87(14)	H-N-Si	109(3)
Al-N-Ala	91,13(14)	H-N-Al	104(3)
Na-Al-C0	112,4(3)	H-N-Ala	100(3)
Na-Al-C0	117,2(3)	N-Si-Cn	108,2(2)
N-Al-Cl	112,98(12)	(106,5(2)-110,2(2))	
Na-Al-Cl	108,03(13)	Cn-Si-Cm	110,6(3)
C0-Al-Cl	114,7(3)	(109,9(3)-111,1(3))	
Si-N-Al	125,5(2)		
Si-N-Ala	123,0(2)		

Atome a in -x, -y, 1-z

**Abb. 1** Molekülstruktur von (Me(Cl)Al-N(H)SiMe₃)₂ (**1**)

1 ist mit dem Galliumhomologen (Me(Cl)Ga-N(H)SiMe₃)₂ [8] und mit den entsprechenden Dihalogeniden (Hal₂M-N(H)SiMe₃)₂ mit M = Al, Hal = Cl [4] bzw. M = Ga, Hal = Cl [5 a], Br [5 b] isotyp. Entgegen unseren auf schwingungsspektroskopischen Erkenntnissen basierenden Vermutungen wird nur die zentrosymmetrische trans/trans-Form gefunden. Zwar ist eine Lagefehlordnung der Substituenten am Aluminiumatom zu beobachten, doch ist dies aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auf die Präsenz eines anderen Stereoisomeren zurückzuführen, sondern auf die teilweise Besetzung der gleichen kristallographischen Lage durch ein um 180° gedrehtes Molekül gleicher Konstitution. Das Besetzungsverhältnis wurde dabei zu ca. 9:1 bestimmt.

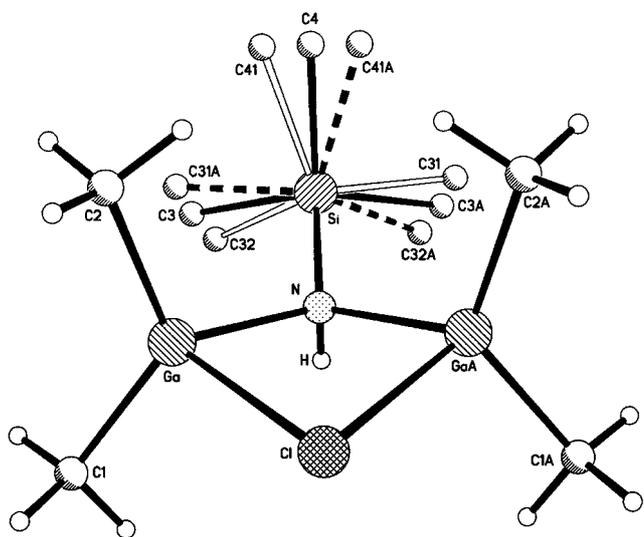
Besonders gut ausgebildete Einkristalle der Galliumverbindung **4** konnten direkt nach deren Bildung aus der HMDS-Reaktionslösung isoliert werden. Die zugehörigen Kristall- und Meßdaten sowie wichtige Molekülparameter sind in den Tabellen 3 und 5 enthalten, Abb. 2 veranschaulicht die Molekülstruktur.

Die Besonderheit des Assoziates **4** besteht in seinem hier erstmals beobachteten Ga-N-Ga-Cl-Gerüst, das mit 20,1° deutlich gefaltet ist. Das Molekül besitzt die Punktsymmetrie C_s, wobei die Atome C4-Si-N(H)-Cl die Spiegelebene bilden. Während die Ga-N-Ga-Brückenbindungen mit 200 pm nur wenig kürzer als in Diorganogalliumamiden mit symmetrischen Ga₂N₂-Gerüsten (203 ± 1 pm [7]) sind, übertreffen die Ga-Cl-Ga-Abstände von ca. 243 pm diejenigen in Ga₂Cl₂-Ringsystemen [15] um fast 10 pm, entsprechen aber andererseits mit Abweichungen von weniger als 2 pm den Verhältnissen in ande-

Tabelle 5 Bindungslängen/pm und -winkel/° für $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{Cl})(\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)\text{GaMe}_2$ (**4**)

Abstände:			
Ga–Cl	194,3(5)	Si–C3	189(2)
Ga–C2	196,1(6)	Si–C4	187(2)
Ga–N	200,0(3)	Si–C31	182(2)
Ga–Cl	242,73(13)	Si–C41	191(2)
Si–N	177,1(5)	Si–C32	199(3)
Winkel:			
C1–Ga–C2	126,2(3)	Ga–N–GaA	102,2(2)
C1–Ga–N	112,6(2)	N–Ga–Cl	87,12(11)
C2–Ga–N	113,5(3)	Si–N–Ga	120,9(2)
C1–Ga–Cl	106,1(2)	N–Si–C3	108,1(5)
C2–Ga–Cl	102,3(2)	N–Si–C4	108,6(7)
Ga–Cl–GaA	79,79(5)	C3–Si–C4	111,7(7)
		C3–Si–C3A	108,5(13)

Atome A in 1 – x, y, z.

**Abb. 2** Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{Cl})(\text{NHSiMe}_3)\text{GaMe}_2$ (**4**)

ren, unsymmetrischen und ebenfalls gefalteten $\text{Ga}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Et}^{\text{V}}(\text{SiMe}_3)_2)\text{Ga}$ -Ringen mit $\text{Et}^{\text{V}} = \text{P}$ [10] oder As [11]. Erwähnenswert ist noch die Fehlordnung der SiMe_3 -Gruppe; die beiden zusätzlichen, in Abb. 2 eingezeichneten Orientierungen ergeben sich durch Drehung des Trimethylsilylrests um die Si–N-Bindung um etwa $\pm 16,5^\circ$. Die Besetzungsdichte der drei Orientierungen beträgt $1/4 : 1/2 : 1/4$.

5 Experimentelles

Über die bei allen Reaktionen und Manipulationen erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen sowie die zur Verfügung stehenden NMR-, IR- und Raman-Gerätschaften haben wir erst kürzlich berichtet [7, 16]. Die für beide Röntgenstrukturanalysen erforderlichen Messungen sind an einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator) bei etwa -100°C durchgeführt worden. Während die Lagen der Methylwasserstoffatome unter Vorgabe idea-

ler Geometrie und C–H Bindungslängen von 96 pm (U_{iso} festgehalten beim 1,5fachen Wert des bindenden C-Atoms, „Reitermodell“) ermittelt wurden, konnten die Lagen der N-Wasserstoffatome Differenzfouriersynthesen entnommen werden.

Die Verfeinerungen erfolgten mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern für alle Nichtwasserstoffatome; die Atomformfaktoren der Schweratome [17] sowie der Wasserstoffatome [18] sind Standardwerken entnommen. Vollständige Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-408021(**1**) und 408022(**4**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthesen

(Me(Cl)Al–N(H)SiMe₃)₂ (1): 7 g (62 mmol) MeAlCl_2 werden in ca. 40 ml Diethylether aufgenommen und mit 26 ml (20,1 g, 124 mmol) $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Nach 20stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird der von allen flüchtigen Anteilen befreite Reaktionsrückstand zuerst aus Ether, danach aus Toluol umkristallisiert.

Fp. $134\text{--}135^\circ\text{C}$, subl. ca. $100^\circ\text{C}/10^{-3}$ hPa, Ausbeute nach 2maliger Umkristallisation 73%, bezogen auf das Dichlorid.

Analysen für $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NClAlSi}$ (165,68 amu): gef. H 7,96 (ber. 7,91); C 28,82 (29,00); N 8,12 (8,45); Cl 21,83 (21,40), Al 16,61 (16,29)%.

(Me(Br)Ga–N(H)SiMe₃)₂ (2): Analog **1** werden 3,5 g (14,3 mmol) MeGaBr_2 in 10 ml Ether mit 6 ml (4,6 g, 29 mmol) HMDS zur Reaktion gebracht. Umkristallisation aus Hexan.

Fp. $136\text{--}138^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 58%, bezogen auf das Dibromid.

Analysen für $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NBrGaSi}$ (252,86 amu): gef. H 5,11 (ber. 5,18); C 18,85 (19,00); N 5,51 (5,54); Br 32,00 (31,60); Ga 27,94 (27,57)%.

(Me₂Al–N(H)SiMe₃)₂ (3): In 4,6 ml (3,6 g, 22 mmol) HMDS wird bei 0°C 1 ml (1 g, 10,8 mmol) Me_2AlCl eingetragen, was zur sofortigen Fällung des Addukts $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Al}\cdot\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$ führt. Unter stetem Rühren wird nun auf $50\text{--}55^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich der Addukt-Niederschlag langsam löst. Nach 22–24 h fortgesetzten Rührens entfernt man die flüchtigen Anteile im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus Toluol.

Fp. $84\text{--}86^\circ\text{C}$ ($82\text{--}84^\circ$ [9]), Ausbeute nach 2maliger Umkristallisation 53%, bezogen auf das Chlorid.

Analysen für $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{NAlSi}$ (145,26 amu): gef. Al 18,77 (ber. 18,57)%, keine C, H und N-Analysen möglich.

Me₂Ga(μ -Cl)(μ -N(H)SiMe₃)GaMe₂ (4): 1,9 g (14 mmol) Me_2GaCl werden mit 5 ml (3,9 g, 24,0 mmol) $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und unter Schutzgas 20–24 h bei 60°C getempert. Längeres Erhitzen führt zu undefinierten Folge- bzw. Zersetzungsprodukten. Nach Abziehen des überschüssigen HMDS wird der Rückstand durch eine Sublimation ($50^\circ\text{C}/10^{-3}$ hPa) gereinigt.

Fp. $58\text{--}59^\circ\text{C}$, Ausbeute ca. 90%, bezogen auf das Chlorid.

MS (70 eV, 295 K Proben-, 420 K Quellentemperatur): $e/m = 359/361/363$, Fragmentation = $[(\text{Me}_2\text{Ga–N}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2\text{–Me}]^+$, rel. Int. = (9%); 306/308/310 $[\text{M–Me}]^+$ (25); 172/174

[MeGa–N(H)SiMe₃]⁺(100); 119/121 [MeGaCl]⁺(10); 99/101 [Me₂Ga]⁺(70).

Analysen für C₇H₂₂NClGa₂Si (323,24 amu): gef. Cl 11,04 (ber. 10,97); Ga 43,4 (43,14)%; die extreme Empfindlichkeit der Verbindung läßt keine „normalen“ C, H und N-Analysen zu.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- [1] M. Becke-Goehring, H. Krill, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1059; N. Wiberg, K. H. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 93; G. Elter, O. Glemser, W. Herzog, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 115.
- [2] S. Kühner, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, 1998.
- [3] S. Kühner, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 13.
- [4] R. Riedel, S. Schaible, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, E. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *603*, 119 und die zitierte Lit.
- [5] a) W. R. Nutt, J. A. Anderson, J. D. Odom, M. M. Williamson, B. H. Rubin, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 159; b) W. R. Nutt, J. S. Blanton, F. O. Kroh, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2224.
- [6] D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, T. M. Nicholson, M. M. Olmstead, R. P. Planalp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2600.
- [7] S. Kühner, R. Kuhnle, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 25.
- [8] W. R. Nutt, R. E. Stimson, M. F. Leopold, B. H. Rubin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1909.
- [9] D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, M. M. Rahim, K. J. Ahmed, R. P. Planalp, *Organometallics* **1992**, *11*, 529.
- [10] R. L. Wells, S. R. Aubuchon, M. F. Self, J. P. Jasinski, R. C. Woudenberg, R. J. Butcher, *Organometallics* **1992**, *11*, 3370; R. L. Wells, R. A. Baldwin, P. S. White, W. T. Pennington, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 91.
- [11] W. K. Holley, R. L. Wells, S. Shafieezad, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 15; R. L. Wells, J. W. Pasterczyk, A. T. McPhail, J. D. Johansen, A. J. Alvanipour, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 17; R. L. Wells, A. T. McPhail, J. W. Pasterczyk, A. J. Alvanipour, *Organometallics* **1992**, *11*, 226; R. L. Wells, A. T. McPhail, A. Alvanipour, *Polyhedron* **1992**, *11*, 839.
- [12] R. E. Bowen, K. Gosling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 964.
- [13] S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, A. D. Jenkins, J. Z. Nyathi, D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 377.
- [14] H.-D. Hausen, F. Cordeddu, unveröffentlichte Ergebnisse 1997.
- [15] M. M. Akobiya, V. I. Bregadze, L. M. Golubinskaya, S. Gundersen, A. Haaland, H. V. Volden, V. S. Mistryukov, I. F. Shishkov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 161.
- [16] F. Schaller, W. Schwarz, H.-D. Hausen, K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1455.
- [17] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, *A 24*, 321; T. Hahn (Ed.): *International Tables for Crystallography*, Vol. A, D. Reidel, Dordrecht **1984**.
- [18] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.