

- kann auf die Kontaminierung der Goldoberfläche in der Laboratmosphäre hinweisen. Während bei der Selbstanlagerung solche Oberflächenverunreinigungen durch die Bildung von Thiolaten verdrängt werden, verbleiben sie beim LB-Transfer wahrscheinlich zum Teil auf der Oberfläche.
- [20] W. Hickel, W. Knoll, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *67*, 3572.
- [21] Zur Herstellung von Multischichten aus Mercaptocarbonsäure-Kupfer-Komplexen wurde das von Evans et al. [11] beschriebene Verfahren leicht modifiziert. Anstatt Ethanol wurde Millipore-Wasser als Lösungsmittel für  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  eingesetzt. Die Probe verblieb für fünf Minuten in der wäßrigen Kupfer-Ionen-Lösung. Wir erzielten vergleichbare Resultate, wenn wir anstelle von Kupferchlorat Kupferacetat-Monohydrat einsetzen. Bei Acetat-Ionen war der Dickenzuwachs beim Eintauchen der Probe in die Mercaptocarbonsäure jedoch etwas größer. Dies führen wir auf die erhöhte Deprotonierung der Carbonsäure in der stärker basischen Acetatlösung zurück.
- [22] C. D. Bain, E. B. Tronghton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
- [23] K. Spratte, H. Riegler in *Organic Thin Films and Surfaces*, Vol. 9 (Hrsg.: A. Ulman), Academic Press, Boston, **1993**, im Druck.
- [24] W. Knoll, *MRS Bulletin* **1991**, *16*, 29.
- [25] J. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1298.

azacyclotetradecan,  $\text{X} = \text{Halogen}$ ), beschrieben, die jedoch nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden<sup>[19]</sup>.

Die asymmetrische Struktureinheit von **1**<sup>[10]</sup> (Abb. 1) enthält zwei kristallographisch nur wenig unterschiedliche Kationen,

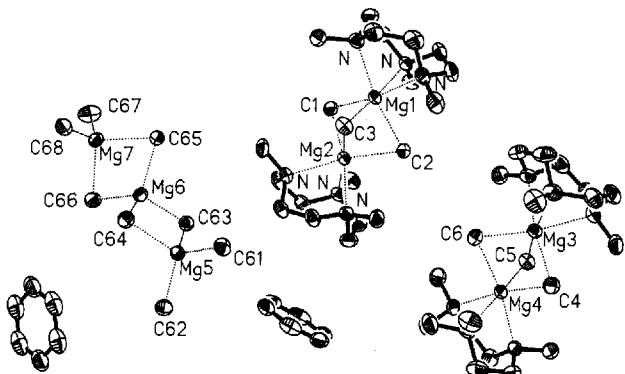


Abb. 1. Kristallstruktur von **1** [10] (asymmetrische Einheit mit Benzolmolekülen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] im Anion: Mg5-C61 217.4(2), Mg5-C62 216.0(3), Mg5-C63 235.7(2), Mg5-C64 234.5(3), Mg6-C63 222.6(3), Mg6-C64 224.2(2), Mg6-C65 223.8(3), Mg6-C66 222.9(2), Mg7-C65 236.5(2), Mg7-C66 235.4(3), Mg7-C67 216.1(3), Mg7-C68 215.7(3); C63-Mg6-C64 108.4(1), C63-Mg6-C65 103.5(1), C63-Mg6-C66 112.0(1), C64-Mg6-C65 120.1(1), C64-Mg6-C66 107.2(1), C65-Mg6-C66 105.8(1), C61-Mg5-C62 117.7(1), C67-Mg7-C68 123.4(1).

die sich als Tripeldecker-Komplexe beschreiben lassen: zwei an tacn-Liganden koordinierte Mg-Atome werden durch drei zentrale Methylgruppen verbrückt. Letztere sind auf Lücke zu den N-Atomen der tacn-Liganden angeordnet, wie eine Projektion entlang der Mg-Mg-Achse zeigt (Abb. 2). Dieser Strukturtyp ist

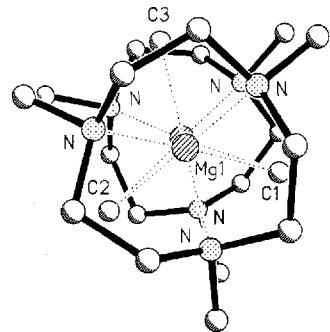


Abb. 2. Tripeldecker-Kation von **1**, Blick entlang Mg1-Mg2 (ähnlich Mg3-Mg4). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Mg1-C1 232.3(2), Mg1-C2 237.8(3), Mg1-C3 237.8(2), Mg2-C1 235.7(2), Mg2-C2 232.5(2), Mg2-C3 236.8(2), Mg-N 230.6(2)–231.9(2), Mg-Mg 262.9(1); C-Mg1-C 90.8(1)–92.2(1), C-Mg2-C 91.6(1) 92.4(1), Mg1-C-Mg2 67.3(1)–68.4(1).

für Organomagnesiumverbindungen neuartig; ein vergleichbares Kation findet sich nur in dem jüngst von uns beschriebenen  $[(\text{pmdta})\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2\text{Mg}(\text{pmdta})]^{2+}(\text{fluorenid})_2^-$  (pmdta =  $\text{Me}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{N}(\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NMe}_2$ ), das allerdings nur zweifach verbrückte und pentakoordinierte Mg-Atome aufweist<sup>[11]</sup>. Dagegen sind in **1** die Mg-Atome der Kationen durch drei Methylgruppen verbrückt und oktaedrisch koordiniert (C-Mg-C-Winkel ca.  $90^\circ$ ). Die Mg-C-Mg-Winkel sind in den Kationen von **1** sehr klein (ca.  $68^\circ$ ), verglichen mit denen in  $[\text{MgR}_2]_n$ . Der Mg-Mg-Abstand (262.9 pm) ist der bisher geringste in röntgenographisch charakterisierten Organomagnesiumverbindungen<sup>[4, 11–13, 15]</sup>. Bei einem Mg-Mg-Abstand von 276.8 pm wurde kürzlich eine Metall-Metall-Wechselwirkung nicht ausgeschlossen<sup>[15]</sup>.

Das Anion  $[\text{Mg}_3\text{Me}_8]^{2-}$  ist das erste Trimagnesat<sup>[12]</sup>. Es kann als Ausschnitt der Polymerkette von  $[\text{MgMe}_2]_n$  beschrieben werden, doch gibt es im Anion drei unterschiedliche Gruppen von

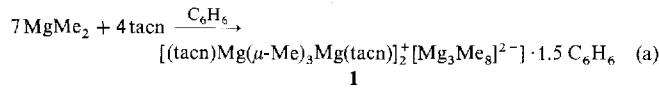
## Eine neuartige Organomagnesiumverbindung aus zwei Tripeldecker-Kationen $[\text{LMg}(\mu\text{-Me})_3\text{MgL}]^+$ und dem Octamethyltrimagnesat-Anion $\{[\text{Me}_2\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2]_2\text{Mg}\}^{2-} \text{**}$

Heiko Viebrock, Ulrich Behrens und Erwin Weiss\*

Professor Hansjörg Sinn zum 65. Geburtstag gewidmet

Die in solvensfreien Diorganomagnesiumverbindungen vorliegenden Polymerketten  $[\text{MgR}_2]_n$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$ ) werden durch Basen L ( $\text{L} = \text{Ether, Amine}$ ) unter Bildung zumeist mono- oder dimerer Addukte  $[\text{MgR}_2\text{L}_n]_m$  ( $m = 1, 2$ ) aufgebrochen<sup>[1–4]</sup>. Bei Umsetzungen mit Cryptanden oder Kronenethern können auch Disproportionierungen in Organomagnesium-Kationen und -Anionen (Organomagnesate)<sup>[4]</sup> erfolgen, wie einige wenige Beispiele belegen<sup>[5, 6]</sup>.

Im Rahmen systematischer Studien prüften wir den von K. Wieghardt et al. in die Koordinationschemie eingeführten cyclischen Tripod-Aminliganden *N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon*<sup>[7]</sup> (tacn) auf seine Eignung als Solvensbase am Beispiel von Dimethylmagnesium. Die nichtäquimolare Umsetzung<sup>[8]</sup> von  $[\text{MgMe}_2]_n$  mit tacn (7:4) in Benzol [Gl. (a)] er-



folgte gleichfalls unter Disproportionierung und ergab unerwartet das Produkt Bis[tri- $\mu$ -methyl-bis(tacn)-dimagnesium]-octamethyltrimagnesat  $\cdot 1.5$  Benzol **1** mit der in Abbildung 1 und 2 gezeigten Kristallstruktur (zitiert in<sup>[2]</sup>).

Kürzlich wurden ähnliche Disproportionierungsprodukte, nämlich  $[\text{MgR}(14\text{N}4)]^+[\text{MgRX}_2]^-$  und  $[\text{MgR}(14\text{N}4)]^+\text{X}^-$  ( $\text{R} = i\text{Pr, }i\text{Bu}$  etc.,  $14\text{N}4 = 1,4,8,11\text{-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-$

[\*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. H. Viebrock, Prof. Dr. U. Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg  
Telefax: Int. + 40/722-2247

[\*\*] Über Metallalkyl- und Arylverbindungen, 52. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. K. Wieghardt, Universität Bochum, danken wir für eine Spende von *N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon* L. – 51. Mitteilung: [1].

Mg-C-Abständen. Nur die Abstände vom Mg6-Atom zu den benachbarten C-Atomen (223 bis 224 pm) entsprechen dem Wert in  $[\text{MgMe}_2]_n$  (224 pm<sup>[11]</sup>). Einerseits sind die Mg-C-Abstände zwischen den beiden endständigen Atomen Mg5, Mg7 und den verbrückenden Methylgruppen (ca. 235 pm) deutlich länger und vergleichbar den Werten in den Kationen. Andererseits sind die Mg-C-Abstände zwischen den endständigen Mg-Atomen und den terminalen Methylgruppen (ca. 216 pm) verkürzt und ebenso groß, wie in den Diaminaddukten einfacher Dimethylmagnesiumverbindungen  $\text{MgMe}_2\text{L}$ <sup>[3, 14]</sup>.

Die C-Mg-C-Bindungswinkel am Mg6-Atom unterscheiden sich deutlich (103.5 bis 120.1°), entsprechen aber im Durchschnitt dem für das Polymer ermittelten Wert. Der Winkel zwischen den endständigen Methylgruppen und dem jeweiligen Mg-Atom (123.4 und 117.7°) ist gegenüber dem Tetraederwinkel (109.5°) stark aufgeweitet. Die Mg-Mg-Abstände sind mit 280.6 und 277.6 pm größer als die in den Kationen und die in den Dialkylmagnesium-Polymeren.

#### Arbeitsvorschrift

Unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird Dimethylmagnesium (0.5 g, 9 mmol) unter Zugabe von taen (1.0 mL, 0.85 g, 5 mmol) in 50 mL Benzol gelöst. Nach drei Tagen Röhren engt man die filtrierte Lösung bis zur Sättigung ein und bewahrt diese zur Kristallisation bei 7 °C auf. Farblose Kristalle, Ausb. 0.7 g (46 % bezogen auf  $\text{MgMe}_2$ ), löslich in Benzol, sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Korrekte Analysenwerte für C, H, N, Mg.

Eingegangen am 13. Januar 1994 [Z 6615]

- [1] H. Viebrock, E. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 89, zit. Lit.
- [2] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501, zit. Lit.
- [3] H. Viebrock, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 121, zit. Lit.
- [4] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 147, zit. Lit.
- [5]  $[\text{MgEt}((2.2.1)\text{Crytand})]_2^+[\text{Mg}_2\text{Et}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Mg}(\text{Neopentyl})((2.1.1)\text{Crytand})]^{+}$ ,  $[\text{Mg}(\text{Neopentyl})_2]^{-}$ : E. P. Squiller, R. R. Whittle, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 432.
- [6]  $[\text{MgMe}((15)\text{Krone-5})]^{+}(\text{Mg}_2\text{Me}_2)_2^-$ : A. D. Pajersky, M. Parvez, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2660.
- [7] K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3086.
- [8] Es wurde noch nicht geprüft, ob bei äquimolarem Umsetzung von taen mit  $\text{MgR}_2$  eventuell ein Basenaddukt  $\text{MgR}_2(\text{taen})$  oder – bei Disproportionierung – ein Kation  $[\text{MgR}(\text{taen})]^{+}$  mit vierfach koordiniertem Magnesium entsteht.
- [9] R. M. Fabicon, A. D. Pajersky, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9333.
- [10] Kristallstrukturdaten von **1** ( $\text{C}_{59}\text{H}_{135}\text{Mg}_2\text{N}_{12}$ ,  $M = 1182.96$ ): triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 1471.9(2)$ ,  $b = 1680.8(2)$ ,  $c = 1791.9(4)$  pm,  $\alpha = 67.30(3)$ ,  $\beta = 66.34(3)$ ,  $\gamma = 78.32(3)$ °,  $V = 3740 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho$ (röntgenogr.) = 1.050 g cm<sup>-3</sup>; Kristallgröße 0.3 × 0.2 × 0.15 mm; gemessene Reflexe: 13450 symmetriunechte, davon 12732 mit  $F_0^2 \geq 0$ ; anisotrope Verfeinerung bis auf die H-Atome; 735 verfeinerte Parameter;  $R1 = 0.052$ ,  $[F_0 > 4 \sigma(F_0)]$ ; 10349 Reflexe],  $wR2 = 0.141$ ; Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius-CAD4; 173 K;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung;  $\mu = 1.00 \text{ mm}^{-1}$ ;  $2.85 < \theta < 69^\circ$ ; empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [18]); Sturkturlösung mit SHELX-86 [16], Verfeinerung mit SHELXL-93 [17]; bei allen Methylgruppen wurde der Torsionswinkel verfeinert, die übrigen H-Atome wurden in idealen Lagen berechnet und als Reitermodell bei weiteren Verfeinerungen mitgeführt. **1** kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit enthält zwei Kationen, ein Anion und anderthalb Moleküle Benzol. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57976 angefordert werden.
- [11] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 314.
- [12] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 101.
- [13] J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 241.
- [14] T. Greiser, J. Kopf, D. Thönnes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 1.
- [15] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, F. Davidson, L. R. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13.
- [16] G. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.
- [17] G. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1993.
- [18] N. Walker, D. Stewart, DIFABS, An Empirical Method of Correcting Diffractometer Data for Absorption Coefficients (Acta Crystallogr. Sect. A) **1983**, *39*, 158.

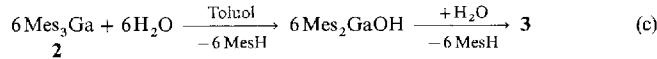
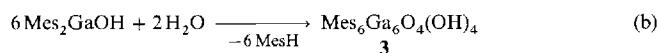
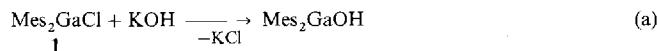
## Synthese und Struktur des ersten metallorganischen Galloxyanhydroxids $\text{Mes}_6\text{Ga}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ \*\*

Jens Storre, Thomas Belgardt, Dietmar Stalke und Herbert W. Roesky\*

Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich konnten Barron et al. anhand von Strukturuntersuchungen zeigen, daß die kontrollierte Hydrolyse von Alkylaluminimumverbindungen sowohl Hydroxide als auch Oxide liefern kann<sup>[1]</sup>. Die Bildung eines gemischten Hydroxidoxids wird nicht beobachtet. Sowohl die technisch verwendeten, partiell hydrolysierten Alkylaluminimumverbindungen<sup>[2]</sup> als auch die entsprechenden Galliumverbindungen<sup>[3]</sup> sind wichtige Cokatalysatoren für Metallocene der 4. Gruppe des Periodensystems. Bei Polymerisationsreaktionen mit fluorhaltigen Metallocenen und Methylaluminoxan als Cokatalysator<sup>[4]</sup> interessiert uns grundsätzlich die Funktion und Struktur der Cokatalysatorsysteme.

Um kristalline Produkte zu erhalten, haben wir Hydrolysen mit  $\text{Mes}_2\text{GaCl}$  **1** und  $\text{Mes}_3\text{Ga}$  **2** (Mes = Mesityl) durchgeführt. **1** reagiert mit wasserhaltigem KOH in THF unter Bildung von KCl und wahrscheinlich  $\text{Mes}_2\text{GaOH}$  [Gl. (a)], das zu  $\text{Mes}_6\text{Ga}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  **3** kondensiert [Gl. (b)]. Das entstehende KCl konnte durch Filtration abgetrennt und MesH <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Um diesen Reaktionsablauf zu belegen, haben wir **2** mit Wasser in Toluol umgesetzt [Gl. (c)],



da die Hydrolyse von Organogalliumverbindungen die jeweiligen Galliumhydroxide liefert<sup>[5]</sup>. Bei der Reaktion entsteht ebenfalls **3** und MesH. Die Kondensation der homologen Aluminiumverbindungen<sup>[6]</sup> ist bisher nicht zweifelsfrei aufgeklärt.

Das IR-Spektrum von  $[\text{3}(\text{thf})_4]$  zeigt die charakteristischen OH-Schwingungen sowohl als scharfe Bande bei 3671 für freie als auch als breite Bande bei 3521 cm<sup>-1</sup> für verbrückende OH-Gruppen, was durch teilweise Abgabe der koordinierenden THF-Moleküle zu erklären ist. Das EI-Massenspektrum weist bei  $m/z = 1264$  den Molekülpeak und bei  $m/z = 1228$  (100 % rel. Intensität,  $M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ ) den des hydroxidfreien hexameren Galloxyans auf. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind sowohl für die Ringprotonen ( $\delta = 6.73$ –6.71) als auch für die *ortho*- ( $\delta = 2.57$ –2.53) und die *para*-ständigen ( $\delta = 2.18$ ) Methylprotonen des Mesitylrests jeweils zwei Signale zu sehen. Die Mesitylgruppen sind demnach unterschiedlich angeordnet. Dies wird durch die verzerrt oktaedrische Struktur im festen Zustand bestätigt. Die OH-Protonen treten bei  $\delta = 6.37$  in Resonanz.

Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind<sup>[7]</sup>, erhält man aus THF. Außer den vier an **3** koordinierten THF-Molekülen sind pro Formeleinheit noch sechs nicht koor-

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. J. Storre, Dipl.-Chem. T. Belgardt, Priv.-Doz. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 49/51/39-3373

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Mes = Mesityl.