

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 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{IO}_4)_2$ eingesetzt. Die Probe verblieb für fünf Minuten in der wässrigen Kupfer-Ionen-Lösung. Wir erhielten vergleichbare Resultate, wenn wir anstelle von Kupferperchlorat Kupferacetat-Monohydrat einsetzten. 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. Troughton, 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.

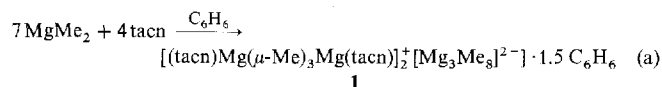
Eine neuartige Organomagnesiumverbindung aus zwei Tripeldecker-Kationen $[\text{LMg}(\mu\text{-Me})_3\text{MgL}]^+$ und dem Octamethyltrimagnesat-Anion $[\{\text{Me}_2\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2\}_2\text{Mg}]^{2-}$

Heiko Viebrock, Ulrich Behrens und Erwin Weiss*

Professor Hansjörg Sinn zum 65. Geburtstag gewidmet

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

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-triazacyclononan^[7] (tacn) auf seine Eignung als Solvensbase am Beispiel von Dimethylmagnesium. Die nichtäquimolare Umsetzung^[8] 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- μ -methyl-bis(tacn)-dimagnesium]-octamethyltrimagnesat $\cdot 1.5$ Benzol **1** mit der in Abbildung 1 und 2 gezeigten Kristallstruktur (zitiert in^[2]).

Kürzlich wurden ähnliche Disproportionierungsprodukte, nämlich $[\text{MgR}(\text{14N4})]^+ [\text{MgRX}_2]^-$ und $[\text{MgR}(\text{14N4})]^+ \text{X}^-$ ($\text{R} = i\text{Pr}, i\text{Bu}$ etc., $\text{14N4} = 1,4,8,11$ -Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-

azacyclotetradecan, $\text{X} = \text{Halogen}$), beschrieben, die jedoch nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden^[9].

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

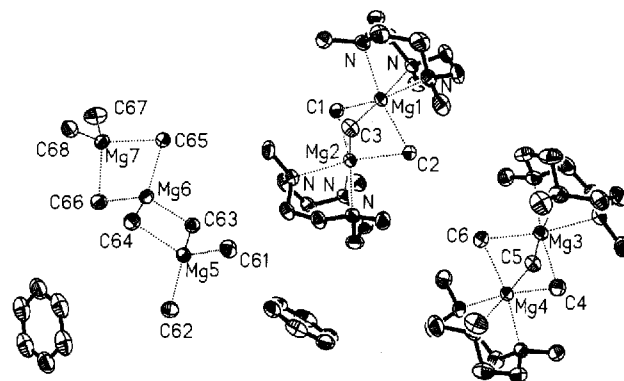
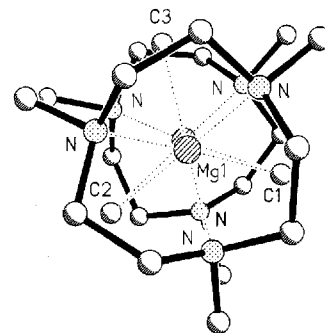


Abb. 1. Kristallstruktur von **1** [10] (asymmetrische Einheit mit Benzolmolekülen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Anion: Mg5-C61 217.4(2), Mg5-C62 216.0(3), Mg5-C63 235.7(2), Mg5-C64 234.5(3), Mg6-C63 222.6(3), Mg6-C64 224.2(2), Mg6-C65 223.8(3), Mg6-C66 222.9(2), Mg7-C65 236.5(2), Mg7-C66 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 [°]: 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 $[(\text{pmdta})\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2\text{Mg}(\text{pmdta})]^{2+} (\text{pmdta} = \text{Me}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{N}(\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NMe}_2)$, das allerdings nur zweifach verbrückte und pentakoordinierte Mg-Atome aufweist^[11]. Dagegen sind in **1** die Mg-Atome der Kationen durch drei Methylgruppen verbrückt und oktaedrisch koordiniert (C-Mg-C-Winkel ca. 90°). Die Mg-C-Mg-Winkel sind in den Kationen von **1** sehr klein (ca. 68°), verglichen mit denen in $[\text{MgR}_2]_n$. Der Mg-Mg-Abstand (262.9 pm) ist der bisher geringste in röntgenographisch charakterisierten Organomagnesiumverbindungen^[4, 11-13, 15]. Bei einem Mg-Mg-Abstand von 276.8 pm wurde kürzlich eine Metall-Metall-Wechselwirkung nicht ausgeschlossen^[15].

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

[*] 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-triazacyclononan **1**. - 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^[11]). 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 MgMe_2L ^[3, 14].

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 Feuchtigkeitsschutz wird Dimethylmagnesium (0.5 g, 9 mmol) unter Zugabe von tacn (1.0 mL, 0.85 g, 5 mmol) in 50 mL Benzol gelöst. Nach drei Tagen Rühren 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 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] $[\text{MgEt}(\{2.2.1\}\text{Cryptand})]_2^+ [\text{Mg}_2\text{Et}_6]^{2-}$, $[\text{Mg}(\text{Neopentyl})\{2.1.1\}\text{Cryptand}]^+ [\text{Mg}(\text{Neopentyl})_3]^-$: E. P. Squiller, R. R. Whittle, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 432.
- [6] $[\{\text{MgMe}(\{15\}\text{Krone-5})\}^+ (\text{Mg}_2\text{Me}_2)^-]$: 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 äquimolarer Umsetzung von tacn mit MgR_2 eventuell ein Basenaddukt $\text{MgR}_2(\text{tacn})$ oder – bei Disproportionierung – ein Kation $[\text{MgR}(\text{tacn})]^+$ mit vierfach koordiniertem Magnesium entsteht.
- [9] R. M. Fabicon, A. D. Pajerski, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9333.
- [10] Kristallstrukturdaten von **1** ($\text{C}_{39}\text{H}_{135}\text{Mg}_7\text{N}_{12}$, $M = 1182.96$): triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1471.9(2)$, $b = 1680.8(2)$, $c = 1791.9(4)$ pm, $\alpha = 67.30(3)$, $\beta = 66.34(3)$, $\gamma = 78.32(3)^\circ$, $V = 3740 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho(\text{röntgenogr.}) = 1.050$ g cm⁻³; Kristallgröße $0.3 \times 0.2 \times 0.15$ mm; gemessene Reflexe: 13450 symmetrieeindeutige, davon 12732 mit $F_o^2 \geq 0$; anisotrope Verfeinerung bis auf die H-Atome; 735 verfeinerte Parameter; $R1 = 0.052$, $[F_o > 4 \sigma(F_o)]$: 10349 Reflexe, $wR2 = 0.141$; Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius-CAD4: 173 K; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; $\mu = 1.00$ 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 Rietmodell bei weiteren Verfeinerungen mitgeführt. **1** kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. 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. Thönnies, 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).

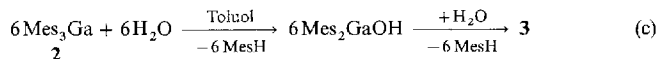
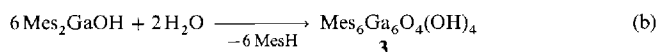
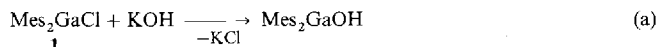
Synthese und Struktur des ersten metallorganischen Galloxanhydroxids $\text{Mes}_6\text{Ga}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ **

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 Alkylaluminiumverbindungen sowohl Hydroxide als auch Oxide liefern kann^[1]. Die Bildung eines gemischten Hydroxidoxids wird nicht beobachtet. Sowohl die technisch verwendeten, partiell hydrolysierten Alkylaluminiumverbindungen^[2] als auch die entsprechenden Galliumverbindungen^[3] sind wichtige Cokatalysatoren für Metallocene der 4. Gruppe des Periodensystems. Bei Polymerisationsreaktionen mit fluorhaltigen Metallocenen und Methylaluminoxan als Cokatalysator^[4] interessiert uns grundsätzlich die Funktion und Struktur der Cokatalysatorsysteme.

Um kristalline Produkte zu erhalten, haben wir Hydrolysen mit Mes_2GaCl **1** und Mes_3Ga **2** (Mes = Mesityl) durchgeführt. **1** reagiert mit wasserhaltigem KOH in THF unter Bildung von KCl und wahrscheinlich Mes_2GaOH [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 ¹H-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^[5]. Bei der Reaktion entsteht ebenfalls **3** und MesH . Die Kondensation der homologen Aluminiumverbindungen^[6] 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⁻¹ 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 Galloxans auf. Im ¹H-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^[7], 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. + 551/39-3373

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