

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] $[\text{MgEt}(\{2.2.1\}\text{Cryptand})]_2^+ [\text{Mg}_2\text{Et}_6]^{2-}$, $[\text{Mg}(\text{Neopentyl})\{2.2.1\}\text{Cryptand}]^+ [\text{Mg}(\text{Neopentyl})_3]^-$: 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 Riettermodell 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).

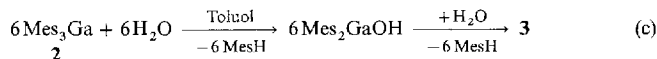
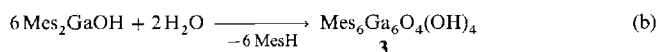
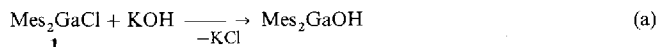
Synthese und Struktur des ersten metallorganischen Galloxanhydroxids $\text{Mes}_6\text{Ga}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ **

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.

dinierte THF-Moleküle vorhanden, die dafür sorgen, daß die Kristalle sehr schnell verwittern, sobald sie der Mutterlauge entnommen werden. Die Kristallauswahl und -applikation wurde deshalb bei -50°C durchgeführt^[8]. Das sechskernige Mesityl-galloxanhydroxid **3** kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Sauerstoffatome O4 und O3 liegen auf der dreizähligen Achse (Abb. 1). In erster Näherung läßt sich die Struktur als verzerrtes

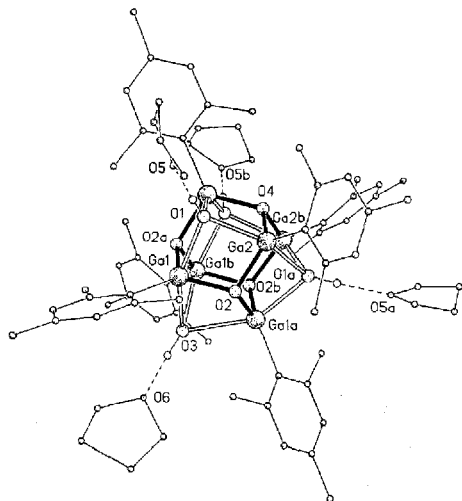


Abb. 1. Struktur von $[3(\text{thf})_6] \cdot 6 \text{ THF}$ im Kristall. Die sechs nichtkoordinierten THF-Moleküle sind nicht dargestellt. Die mit einem * gekennzeichneten Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ sind Durchschnittswerte, die Zahlen in eckigen Klammern geben den Wertebereich an, Standardabweichungen sind Extremwerte: O1-Ga 221(1)* [213(1)–230(1)], O3-Ga 245(1), O2-Ga 187(1)* [185.5(9)–189(1)], O4-Ga 189.3(5), Ga-C 196(1)* [195(1)–197(1)]; Ga-O1-Ga 88.1(4)* [87.5(3)–88.6(3)], Ga-O3-Ga 78.6(4), Ga-O2-Ga 110.7(5)* [107.6(4)–113.0(5)], Ga-O4-Ga 108.9(5).

Oktaeder von sechs Galliumatomen beschreiben. Jede Fläche dieses Oktaeders ist pro Hemisphäre alternierend von einem μ_3 -Sauerstoffatom und einer μ_3 -Hydroxidgruppe überdacht. Alle Galliumatome liegen formal in der Oxidationsstufe +III vor und sind fünffach koordiniert. Dieser Koordinationsgrad ist für Galliumverbindungen nicht ungewöhnlich (z.B. in $\text{Me}_2\text{GaO}_2\text{C}_7\text{H}_5$; $\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5 = \alpha\text{-Tropolyl}$)^[12]. Die hydroxidischen Sauerstoffatome bilden signifikant längere Ga-O-Abstände als die oxidischen Sauerstoffatome (221 und 245 pm für O1 bzw. O3 gegenüber 187 und 189.3 pm für O2 bzw. O4) aus. Darüber hinaus haben die hydroxidischen Sauerstoffatome eine stärker pyramidalisierte Umgebung als die oxidischen Sauerstoffatome (Ga-O-Ga für O1 und O3 88.1 bzw. 78.6°; dagegen für O2 und O4 110.7 bzw. 108.9°). Diese Beobachtung deckt sich mit der an $\text{Me}_6\text{Ga}_6\text{F}_4\text{O}_4$ gemachten^[13], daß die oxidischen Sauerstoffatome mit den beiden gebundenen Galliumatomen einen vergleichbaren mittleren Winkel von 111.6° (105.9–117.7°) bilden. Der durchschnittliche Ga-C-Abstand von 196 pm ist im für Arylgalliumverbindungen typischen Bereich^[14]. An die vier OH-Funktionen des $\text{Ga}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -Gerüsts koordinieren in den Lücken, die von den sechs Mesitylliganden gelassen werden, über eine Wasserstoffbrückenbindung jeweils THF-Moleküle (O1...O5 273 und O3...O6 252 pm). Eine derartige Koordination ist bereits für $(\text{tBu}_2\text{AlOH})_3 \cdot 2 \text{ thf}$ beschrieben^[11].

Es ist also möglich, durch sterisch anspruchsvolle Substituenten eine Kondensation unter Reaktion sämtlicher Hydroxidgruppen zu verhindern. Weiterhin beobachteten Neumüller und Gahlmann bei der partiellen Hydrolyse von Me_2GaF die Bildung des sechskernigen Organogalliumfluoridoxids $\text{Me}_6\text{Ga}_6\text{F}_4\text{O}_4$, das zu **3** isoelektronisch ist^[13]. Es könnte durch-

aus sein, daß eventuell OH-Metallwechselwirkungen nicht nur bei der Polymerisation, sondern auch bei der wasserbeschleunigten Zirconium-katalysierten Carbaluminierung von Alkinen eine Rolle spielen^[15].

Experimentelles

3: a) Zu einer Lösung von 0.3 g (1.7 mmol) GaCl_3 in 20 mL THF wird eine Lösung von 1.4 g (3.3 mmol) GaMe_3 in THF (20 mL) getropft und 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden zu dieser Lösung 0.28 g (5.0 mmol) KOH (nicht getrocknet) gegeben und 5 d bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre gerührt. Nach dem Abfiltrieren von KCl wird das Filtrat im Vakuum eingedunstet und der erhaltene weiße Feststoff mit 20 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach dem Auskristallisieren aus THF erhält man 0.9 g (66%) $[3(\text{thf})_6]$. Der Zersetzungspunkt der THF-freien Verbindung **3** liegt oberhalb von 350°C. Korrekte Elementaranalyse für C, H, Ga.

¹H-NMR (250 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS_{std}): $\delta = 6.73\text{--}6.71$ (m, Ar-H), 6.37 (s, -OH), 2.57–2.53 (m, 2,6-CH₃), 2.19–2.17 (m, 4-CH₃); IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3671$ st, 3521 st, br., 3015 st, 1719 m, 1601 sst, 1558 st, 1412 m, 1292 m, 1056 sst, 1028 st, 848 st, 703 st, 589 m, 543 st.

b) Zu einer Lösung von 2.52 g (5.9 mmol) GaMe_3 in 100 mL Toluol wird bei -78°C (106 μL , 5.9 mmol) entgastetes Wasser zugespritzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird 3 d lang gerührt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen, der weiße Rückstand mit 20 mL heißem *n*-Hexan gewaschen und abfiltriert. Der Filterkuchen wird ca. 15 h im Vakuum (10^{-4} mbar) getrocknet. Man erhält 0.72 g (58%) **3**. Korrekte Analyse von C und H für $\text{Me}_6\text{Ga}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. IR- und NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ stimmen überein mit dem nach Methode a) hergestellten Produkt.

Eingegangen am 21. Januar 1994 [Z 6637]

- [1] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- [2] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [3] K. Ziegler, GB-B 775384, **1957**; *Chem. Abstr.* **1958**, *52*, 12893c.
- [4] A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 967.
- [5] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Organometallics* **1993**, *12*, 24.
- [6] S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- [7] Kristalldaten von $[3(\text{thf})_6] \cdot 6 \text{ THF}$: $M = 1986.46$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = b = 2353.6(3)$, $c = 3133.0(6)$ pm, $V = 15.030(4)$ nm³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.317$ Mg m⁻³, $F(000) = 6264$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = -120^{\circ}\text{C}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.651$ mm⁻¹, Kristallabmessungen: $0.7 \times 0.5 \times 0.5$ mm, $6^{\circ} \leq 2\theta \leq 40^{\circ}$; von den 6127 gesammelten Reflexen sind 2440 unabhängig, die zur Verfeinerung von 164 Parametern mit Hilfe von 198 Restraints benutzt wurden; größte Restelektrendichte: 899 e nm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.069$ und $wR2 = 0.199$ (alle Daten) mit $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Huber-Eigenbaudiffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden an schockgekühlten Kristallen im Öltropfen [8] nach der $2\theta/\omega$ -Abtastung durchgeführt. Alle Daten wurden semiempirisch absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde durch Direkte Methode gelöst (SHELXS-90) [9] und nach dem Kleinstes-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert [10]. Die Fehlerrichtungen der THF-Lösungsmittelmoleküle wurden mit Abstandsrestraints verfeinert. Die Verfeinerung des Inversions-Zwillingsparameters [11] ($x = 0.00(4)$ für $x = 0$ bei der korrekten absoluten Struktur und $x = +1$ bei der invertierten Struktur) bestätigte die absolute Struktur von **3**. Sowohl die Strukturlösung als auch Verfeinerung in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ waren erfolglos. In der Raumgruppe Cc konnte die Struktur zwar gelöst werden, aber eine Verfeinerung war auch hier erfolglos. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.
- [11] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.
- [12] I. Waller, T. Halder, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 99.
- [13] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1701.
- [14] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Pazik, J. W. Ziller, *Organometallics* **1986**, *5*, 1814.
- [15] P. Wipf, S. Lim, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1068.