

Metallhydride

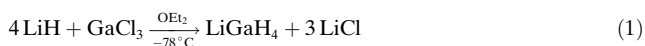
DOI: 10.1002/ange.200600906

Magnesiumbis(tetrahydridogallat(III)) – Struktur und Umsetzung mit *tert*-Butylalkohol**

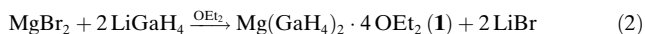
Michael Veith,* Markus Burkhart und Volker Huch

Addukte der Wasserstoff-Verbindungen von Gruppe-13-Elementen mit anderen Metallhydriden finden seit vielen Jahren Beachtung, da sie einerseits als wichtige Grundverbindungen dieser Elemente gelten und andererseits als Reduktionsmittel und Hydrid-Überträger in der anorganischen und organischen Chemie verwendet werden. Sieht man einmal von den klassischen Vertretern wie $MM'H_4$ ($M = \text{Alkalimetall}$, $M' = \text{B, Al, Ga, In}$) ab, so gibt es insbesondere von den schwereren Gruppe-13-Elementen (außerhalb der Gruppe der Alkalimetalle) nur wenige Beispiele mit anderen elektropositiven Elementen und mit gesicherten Strukturinformationen. Zwar wurde z. B. Magnesiumbis(tetrahydridoaluminat), $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, bereits vor mehr als 50 Jahren von Wiberg und Bauer hergestellt und beschrieben, aber erst 1995 von Nöth et al. als Tetrahydrofuran-Addukt in molekularer Form röntgenographisch charakterisiert.^[1,2] Für Gallium sind bisher nur zwei Vertreter beschrieben worden. Dabei handelt es sich um das Addukt $(\text{BH}_3\text{GaH}_3)_8$ ^[3,4] und um das durch Amin komplexierte Zinkchlorid-Tetrahydridogallat(III) $[(\text{pmdeta})\text{ZnCl}(\text{GaH}_4)]$ ($\text{pmdeta} = \text{Pentamethyldiethylentetramin}$).^[5] Hier beschreiben wir die Synthese und vollständige Strukturbestimmung eines Diethylether-Addukts von Magnesiumbis(tetrahydridogallat(III)) und geben anhand seiner Umsetzung mit *tert*-Butylalkohol einen ersten Einblick in seine Reaktivität.

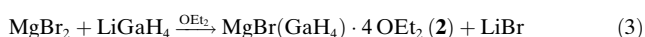
Magnesiumbis(tetrahydridogallat(III)) lässt sich durch Umsetzung von frisch hergestelltem Lithiumtetrahydridogallat(III) [Gl. (1)] mit Magnesiumdibromid in Diethylether



als Lösungsmittel nach Gleichung (2) herstellen. Von den entsprechenden Aluminaten ist bereits seit längerem be-



kannt, dass die Wahl des Magnesium-Gegenions und des Donor-Lösungsmittels die Produktbildung entscheidend beeinflusst.^[6] Analog lässt sich auch bei den Gallaten durch geschickte Wahl des Anions und der Reaktionsbedingungen nicht nur ein Magnesiumdigallat als Diethylether-Addukt **1**, sondern auch ein Magnesiumbromidgallat **2** erhalten [siehe Gl. (2) und (3)]. Wählt man Chlorid anstelle von Bromid als



Gegenion zum Magnesium-Kation, so entstehen bei der Umsetzung nicht auftrennbare Produktgemische. Auch eine direkte Hydrierung von Gallium(III)-chlorid mit Magnesiumdihydrid im Überschuss führt in Tetrahydrofuran und Diethylether nicht zu isolierbaren Produkten. Tauscht man Bromid allerdings gegen Iodid, so kristallisiert selbst bei Verwendung von nur einem Äquivalent Lithiumtetrahydridogallat das zweifache Substitutionsprodukt **1** aus der Reaktionslösung.

Die beiden neuen Verbindungen **1** und **2** sind äußerst instabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur bereits innerhalb weniger Minuten, sodass von **1** und **2** nur Metall- und Halogenid-Gehalte bestimmt werden konnten. Nach ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie findet man ein Verhältnis von vier Diethylether-Molekülen zu zwei GaH_4 -Einheiten in **1** und zu einer GaH_4 -Einheit in **2**. In IR-Spektren treten im Ga-H-Valenzschwingungsbereich bei **1** und **2** in Übereinstimmung mit den Strukturanalysen (siehe unten) jeweils zwei breite Schwingungsbanden auf (**1**: $\tilde{\nu}(\text{Ga-H}) = 1863, 1693 \text{ cm}^{-1}$; **2**: $\tilde{\nu}(\text{Ga-H}) = 1833, 1524 \text{ cm}^{-1}$), entsprechend endständigem und verbrückendem Hydrid.

Die Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{GaH}_4)_2 \cdot 4 \text{OEt}_2$ (**1**), die durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen erhalten wurde, ist in Abbildung 1 wiedergegeben.^[7,8] Von **2** konnte nur ein Mischkristall aus etwa 80 % **1** und 20 % **2** isoliert werden, was jedoch einer Strukturlösung nicht im Wege stand.^[7] Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 2 gezeigt. Das Molekül **1** ist zentrosymmetrisch mit dem Magnesiumatom im Inversionszentrum. An das Zentralatom sind die nahezu tetraedrischen GaH_4 -Einheiten über fast lineare μ^2 -Wasserstoffbrücken in *trans*-Stellung gebunden. Die vier Sauerstoffatome der Et_2O -Moleküle ergänzen die Koordinationssphäre des Magnesiumatoms zu einem verzerrten Oktaeder und bilden eine nahezu quadratische Raute. Die Magnesium-Sauerstoff-Abstände sind typisch für Sauerstoff-Donoren an Magnesiumatomen der Koordinationszahl 6.^[9] Die Gallium-Wasserstoff-Bindungen sind für endständige Wasserstoffatome kürzer als für das verbrückende Wasser-

[*] Prof. Dr. M. Veith, M. Burkhart, Dr. V. Huch
Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
Postfach 15 11 50, 66041 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-3995
E-Mail: veith@inm-gmbh.de

Prof. Dr. M. Veith
Leibniz-Institut für Neue Materialien
Im Stadtwald, Geb.10.2.2, 66123 Saarbrücken (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des SFB 277 unterstützt.

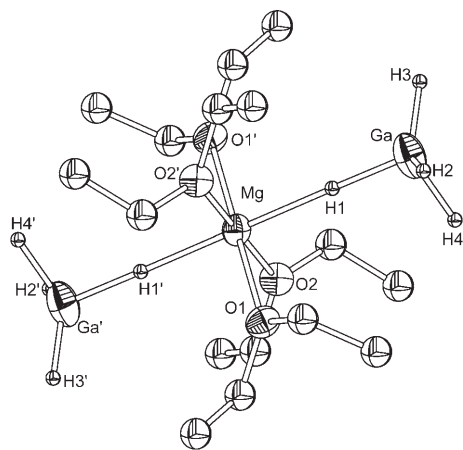


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Nichthydridische Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen, Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Ethylgruppen sind fehlgeordnet (es gibt je zwei Lagen der Methylengruppen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg–O1 2.102(2), Mg–O2 2.103(3), Ga–H1 1.6(1), Ga–H2 1.6(1), Ga–H3 1.5(2), Ga–H4 1.5(2), Mg–H1 1.9(3), Mg⋯Ga 3.558(1); Mg–H1–Ga 177.0(5), O1–Mg–O2 90.45(1), O1–Mg–O2' 89.55(1).

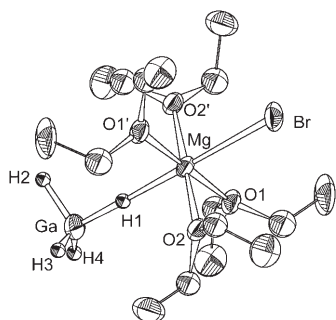
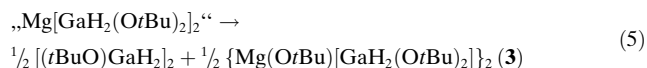
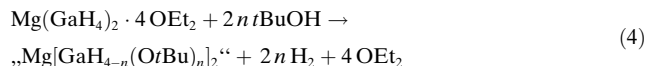


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Nichthydridische Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen, Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg–O1 2.102(8), Mg–O2 2.109(9), Ga–H1 1.5(1), Ga–H(2,3,4) 1.4(2), Mg–H1 2.0(1), Mg–Br 2.87(2), Mg⋯Ga 3.539(4); Mg–H1–Ga 179.2(5), O1–Mg–O2 89.66(5), O1–Mg–O2' 90.34(5).

stoffatom (siehe Legende zu Abbildung 1). **1** ist das erste strukturell charakterisierte Erdalkalitetrahydridogallat und überhaupt erst das zweite molekulare Tetrahydridogallat außer [(pmdeta)ZnCl(GaH₄)].^[5] Beiden Strukturen haben sehr ähnliche Bindungslängen, und der Winkel M–H–Ga ist in beiden Fällen annähernd linear (**1**: 177.0(5)°, [(pmdeta)ZnCl(GaH₄)]: 176.6(2)°). **2** hat eine relativ lange Ga–Br–Bindung,^[9] die jedoch wegen des geringen Anteils von **2** im Mischkristall mit **1** mit Vorsicht zu interpretieren ist. Der Gallium–Magnesium–Abstand in **2** ist kleiner als in **1**, da der Bromid-Ligand offenbar Elektronendichte vom Galliumatom abzieht. Eine zu **2** analoge Aluminium-Verbindung mit Tetrahydrofuran-Liganden am Magnesiumatom anstelle der Et₂O-Moleküle ist nahezu isostrukturell.^[2]

Setzt man **1** mit *tert*-Butylalkohol um, so entwickelt sich Wasserstoff, und der Hydrid-Ligand sollte, wie in Gleichung (4) formuliert, durch *Or*Bu ersetzt werden. Die Isolierung

eines der denkbaren Substitutionsprodukte, Mg[Ga(*Or*Bu)_nH_{4–n}]₂, gelingt jedoch nicht, sondern man erhält (unabhängig von der eingesetzten Menge an *tert*-Butylalkohol) {Mg(*Or*Bu)[GaH₂(*Or*Bu)₂]₂}₂ (**3**) und [(*t*BuO)GaH₂]₂, die man unter anderem durch Lewis-Säure-Base-Dissoziation der hypothetischen Zwischenstufe (in Anführungszeichen) erklären könnte [Gl. (5)].



Das bereits bekannte Gallan [(*t*BuO)GaH₂]₂^[10] lässt sich vom Magnesiumalkoxigallat **3** durch Sublimation abtrennen, während **3** aus Toluol umkristallisiert werden kann. In den NMR-Spektren der Lösung findet man für **3** zwei unterschiedliche *tert*-Butylgruppen (siehe *Experimentelles*). Nach Röntgenstrukturanalyse^[7,8] besteht das zentrosymmetrische Molekül **3** aus drei GaMgO₂- und Mg₂O₂-Vierringen mit verbrückenden *Or*Bu- und endständigen Hydrid-Liganden (Abbildung 3). Die Ga⋯Mg⋯Mg⋯Ga-Achse ist annähernd

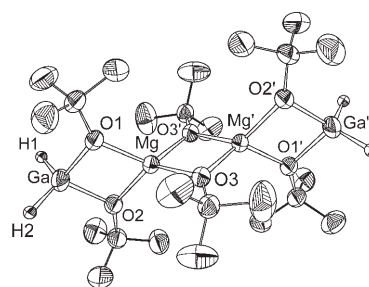


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3**-Toluol im Kristall. Nichthydridische Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen, Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg–O1 1.965(3), Mg–O2 1.987(3), Mg–O3 1.959(3), Mg–O3' 1.964(3), Ga–O1 1.925(3), Ga–O2 1.909(3), Ga–H1 1.58(9), Ga–H2 1.56(8), Mg⋯Mg' 2.922(2), Mg⋯Ga 2.947(2); Mg⋯Mg⋯Ga 175.91(6), O1–Mg–O2 80.0(1), O3–Mg–O3' 83.7(1), O1–Ga–O2 83.0(1), Mg–O1–Ga 98.5(1), Mg–O2–Ga 98.3(1), Mg–O3–Mg' 96.3(1).

linear (Ga⋯Mg⋯Mg 175.91(6)°). Wegen der fehlenden Hydrid-Brücken findet man für die Ga–H-Valenzschwingungen ($\tilde{\nu}(\text{Ga-H}) = 1842 \text{ cm}^{-1}$) nur eine Bande, die gegenüber [(*t*BuO)GaH₂]₂ ($\tilde{\nu}(\text{Ga-H}) = 1906 \text{ cm}^{-1}$)^[10] deutlich verschoben ist, was die unterschiedlichen Teilladungen in den gemeinsamen [H₂(μ-*Or*Bu)₂Ga]-Teilstrukturen widerspiegelt. Die Gallium–Sauerstoff-Bindungen sind kürzer als die zwischen Magnesium und Sauerstoff, in Einklang mit dem kleineren Ionenradius von vierfach koordiniertem Ga³⁺^[11] und dem größeren sterischen Anspruch der Umgebung des Magnesiumatoms.

Die exklusive Stellung der Hydrid-Liganden in terminaler Position bei **3** zeigt die Besonderheit von Hydrid-Brücken wie in der Ausgangsverbindung **1**.

Experimentelles

Wegen der außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Umsetzungen in modifizierten Stockschen Vakuumapparaturen unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natriumdraht getrocknet und nach Destillation sofort eingesetzt. NMR-Spektren wurden an einem AC-200-F-NMR-Spektrometer (Bruker) aufgezeichnet, die IR-spektroskopischen Messungen erfolgten am IR-Spektrometer FTS 165 (BioRad). Lithiumhydrid und Gallium(III)-chlorid wurden von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1: Eine vorgekühlte, frisch hergestellte Lösung von 0.81 g (10.0 mmol) $\text{LiGaH}_4^{[12]}$ in 30 mL Diethylether wird unter Kühlung auf -78°C tropfenweise binnen 20 min zu einer Lösung von 2.4 g (5.00 mmol) $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{OEt}_2^{[13]}$ in 30 mL Diethylether gegeben, wobei sich eine farblose Suspension bildet. Es wird 30 min bei -78°C gerührt; anschließend wird die Kühlung entfernt und die Lösung langsam auf etwa 0°C gebracht. Sobald der gebildete Niederschlag vollständig aufgelöst ist, wird die Reaktionslösung zum Auskristallisieren 24 h bei -30°C gehalten (Ausb.: 0.98 g farbloser Kristalle, 42 %). Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Ga}_2\text{MgO}_4$ ($468.31 \text{ g mol}^{-1}$): Ga 29.78, Mg 5.19; gef.: Ga 29.25, Mg 5.07. Schmp.: 5°C . IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{Ga-H}) = 1863$ (br., w), 1693 cm^{-1} (br., w). $^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.05$ (t, 24H, $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 3.32 (q, 16H, $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 3.47 ppm (br. s, 8H, Ga-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 65.9$, 15.0 ppm.

2: Die Synthese erfolgt analog zu der von **1** mit 0.40 g (5.00 mmol) LiGaH_4 in 30 mL Diethylether (Ausb.: 0.55 g, 23 %). Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{BrGaMgO}_4$ ($474.46 \text{ g mol}^{-1}$): Br 18.84, Ga 14.70, Mg 5.12; gef.: Br 17.52, Ga 14.15, Mg 4.93. Schmp.: 8°C . IR (Feststoff): $\tilde{\nu}(\text{Ga-H}) = 1833$ (br., w), 1524 cm^{-1} (br., w).

3: Eine Lösung von 2.34 g (5.0 mmol) **1** in 30 mL Diethylether wird bei -78°C binnen 30 min tropfenweise mit 1.82 mL (1.41 g, 19.0 mmol) *tert*-Butylalkohol in 5 mL Diethylether versetzt, was mit einer lebhaften Gasentwicklung verbunden ist. Es wird langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 6 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird fraktionierend sublimiert, wobei zunächst bei 35°C $[(\text{tBuO})\text{GaH}_2]_2$ und schließlich bei $130^\circ\text{C}/10^{-5} \text{ mbar}$ $[\text{Mg}(\text{OtBu})][\text{GaH}_2(\text{OtBu})_2]_2$ (**3**) sublimiert (Ausb.: 0.423 g, 27 %). Durch Lösen in Toluol und Abkühlen auf -20°C entstehen Kristalle der Zusammensetzung **3**·Toluol. C-H-Analyse [%]: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_6$ ($630.78 \text{ g mol}^{-1}$): C 51.51, H 9.20; gef.: C 49.71, H 8.57. $^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.35$ (s, 36H, OtBu), 1.39 (s, 18H, OtBu), 5.5 ppm (br. s, 4H, Ga-H). IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{Ga-H}) = 1842 \text{ cm}^{-1}$ (br., m).

Eingegangen am 8. März 2006

Online veröffentlicht am 21. Juli 2006

Stichwörter: Gallium · Hydride · Magnesium · Strukturaufklärung

- [7] Alle Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem IPDS-Diffraktometer der Fa. Stoe durchgeführt ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; 200(2) K). **1:** farblose, rechteckige Kristalle; $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Ga}_2\text{MgO}_4$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*; $a = 13.523(3)$, $b = 12.419(2)$, $c = 16.395(3) \text{ \AA}$, $V = 2753.4(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.130 \text{ g cm}^{-3}$; $0.5 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$; $2\theta_{\text{max}} = 48.20^\circ$; 16180 Reflexe, davon 2128 unabhängig, direkte Methoden, Verfeinerung (gegen F_o^2) mit SHELXL-97,^[8] alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Daten/Parameter 2128/118, $R_1 = 0.0517$ ($I > 2\sigma$), $wR_2 = 0.1308$, GooF = 1.063, Restelektronendichte: $0.515/-0.672 \text{ e \AA}^{-3}$. **2/4 × 1:** farblose Kristalle; $\text{C}_{16}\text{H}_{47.2}\text{Br}_{0.2}\text{Ga}_{1.8}\text{MgO}_4$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*; $a = 13.515(3)$, $b = 12.418(2)$, $c = 16.303(3) \text{ \AA}$, $V = 2736.1(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$. In der Differenz-Fourier-Analyse fand sich zwischen den Elektronendichten von Gallium und Magnesium noch eine zusätzliche Elektronendichte, die der Lage des Bromatoms zugeordnet werden kann. Es handelt sich um eine Mischkristallbildung von **1** und **2**, wobei **2** statistisch inversionssymmetrisch zu etwa $1/5$ die Lagen von **1** ersetzt. Die Fehlordenungen von **2** lassen sich wie folgt wiedergeben: $\{\text{H}_3\text{Ga-H-Mg-Br, Br-Mg-H-GaH}_3\}$. Weitere Daten: $\rho_{\text{ber.}} = 1.140 \text{ g cm}^{-3}$; $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$; $2\theta_{\text{max}} = 48.0^\circ$; 15920 Reflexe, davon 2071 unabhängig, direkte Methoden, Verfeinerung (gegen F_o^2) mit SHELXL-97,^[8] alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Daten/Parameter 2071/133, $R_1 = 0.0632$ ($I > 2\sigma$), $wR_2 = 0.1583$, GooF = 1.11, Restelektronendichte: $0.451/-1.007 \text{ e \AA}^{-3}$. **3**·Toluol: farblose Kristalle; $\text{C}_{31}\text{H}_{66}\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_6$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.297(2)$, $b = 14.004(3)$, $c = 16.324(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.49(3)^\circ$, $V = 2066.7(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.240 \text{ g cm}^{-3}$; $0.8 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$; $2\theta_{\text{max}} = 48.28^\circ$; 12617 Reflexe, davon 3209 unabhängig; direkte Methoden, Verfeinerung (gegen F_o^2) mit SHELXL-97,^[8] alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Daten/Parameter 3209/276, $R_1 = 0.057$ ($I > 2\sigma$), $wR_2 = 0.158$, Restelektronendichte: $0.921/-0.481 \text{ e \AA}^{-3}$. CCDC 601597 (**1**), CCDC 601598 (**2/4 × 1**) und CCDC 601599 (**3**·Toluol) enthalten 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.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997.
- [9] N. Metzler, H. Nöth, M. Schmidt, A. Treitl, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 1448–1451.
- [10] a) H. Nöth, H. Suchy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 358, 44–66; b) M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 381–384.
- [11] W. A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 127.
- [12] a) A. E. Shirk, D. F. Shriver, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 45–47; b) A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199–1203.
- [13] W. M. Schubert, B. S. Rabinovitch, N. R. Larson, V. A. Sims, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4590–4592.

[1] E. Wiberg, R. Bauer, *Z. Naturforsch. B* **1950**, 5, 397–398.

[2] H. Nöth, M. Schmidt, A. Treitl, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 999–1006.

[3] A. J. Downs, S. Parsons, C. R. Pulham, P. F. Souter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 890–891.

[4] A. J. Downs, T. M. Greene, E. Johnsen, P. T. Brain, C. A. Morrison, S. Parsons, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, K. Aarset, I. M. Mills, E. M. Page, D. A. Rice, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3484–3497.

[5] G. A. Koutsantonis, F. C. Lee, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1975–1976.

[6] E. C. Ashby, R. D. Schwarz, B. D. James, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 325–332.