

## Die Kristallstruktur des dimeren (Isopropylidenamino)dimethylgallans

Frowin Zettler und Heinz Hess\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 21. Februar 1977

Dimeres (Isopropylidenamino)dimethylgallan kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem dimeren Molekül in der Elementarzelle. Dabei sind die monomeren Einheiten über das Symmetriezentrum zu einem Ga-N-Vierling verbunden. Die mittleren Bindungslängen sind: Ga–N 1.989, Ga–C 1.966, N=C 1.266, C–C 1.504 Å.

### The Crystal Structure of the Dimeric (Isopropylidenamino)dimethylgallane

Dimeric (isopropylidenamino)dimethylgallane crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with one dimeric molecule per unit cell. The monomeric units were combined to a Ga-N-four-membered ring, including the center of symmetry. The mean distances are: Ga–N 1.989, Ga–C 1.966, N=C 1.266, C–C 1.504 Å.

Von dem in der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen (Isopropylidenamino)dimethylgallan bestimmten wir die Kristallstruktur, um den dort gemachten Strukturvorschlag zu stützen und um einen Vergleich mit der bereits vorliegenden Kristallstruktur der analogen Aluminiumverbindung<sup>2)</sup> zu ermöglichen.

### Experimentelles und Strukturbestimmung

Der verwendete Kristall<sup>3)</sup> hatte die Abmessungen  $0.3 \times 0.2 \times 0.5$  mm. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit wurde er in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Messungen zur Ermittlung der Gitterkonstanten und der Beugungsintensitäten wurden auf einem SYNTEX P2<sub>1</sub> mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator vorgenommen (Gitterkonstanten aus den Winkelwerten von 24 Reflexen, Intensitäten mit  $\omega$ -Abtastung). Im Bereich von  $\Theta < 25^\circ$  wurden 1486 unabhängige Reflexe erfaßt. Nach Abzug von 115 Reflexen, deren Intensität  $< 2\sigma$  war und die als unbeobachtet eingestuft wurden, und Korrektur mit Polarisations- und Lorentzfaktor standen für die Rechnungen 1371 relative  $|F_o|$ -Werte zur Verfügung. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Kristalldaten: C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, M = 311.75, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.015(3)$ ,  $b = 7.760(3)$ ,  $c = 8.629(3)$  Å,  $\alpha = 115.87(3)$ ,  $\beta = 105.59(3)$ ,  $\gamma = 91.47(3)^\circ$ ,  $V = 400.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.292$  g/cm<sup>3</sup>.

Aus der sehr großen Ähnlichkeit der Elementarzelle mit derjenigen des (Isopropylidenamino)dimethylalans war auf eine enge Analogie der beiden Strukturen zu schließen. Deshalb wurde

<sup>1)</sup> F. Weller und K. Dehnicke, Chem. Ber. 110, 3935 (1977), vorstehend.

<sup>2)</sup> S. K. Seale und J. L. Atwood, J. Organomet. Chem. 73, 27 (1974).

<sup>3)</sup> Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danken wir herzlich für die Überlassung von Kristallmaterial.

unmittelbar, ausgehend von den Atomkoordinaten der Aluminium-Verbindung, in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit der Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate begonnen. Sie führte bei Ausschluß der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren zu  $R = 0.103$  ( $R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ ), mit anisotropen Temperaturfaktoren zu  $R = 0.040$ . Da die E-Wert-Statistik eher für eine azentrische Struktur sprach, wurde auch eine Verfeinerung in der Raumgruppe  $P1$  ausgeführt. Diese brachte jedoch keine Verbesserung, so daß die Raumgruppe  $P\bar{1}$  als die richtige anzusehen ist.

Die weitere Verfeinerung nach Hinzunahme der Wasserstoffatome (mit isotropen Temperaturfaktoren) ergab einen abschließenden R-Wert von 0.028.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der Rechenanlage CDC 6600 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart mit dem Programm-System „X-Ray“<sup>4)</sup> ausgeführt. Zur Berechnung der Atomformfaktoren aus numerischen Hartree-Fock-Funktionen wurden die Koeffizienten von Cromer und Mann<sup>5)</sup> verwendet. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung, d.h. die Orts- und Temperaturparameter sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1). Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter ist auf Anfrage (H. H.) zu erhalten.

Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter ( $\times 10^4$ ). Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben zu  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ga	-.0124 (1)	.9053 (1)	-.6965 (1)	705 (2)	741 (2)	515 (2)	221 (2)	200 (2)	288 (2)
N	.0952 (4)	.8681 (4)	-.4760 (3)	621(15)	652(15)	601(15)	194(13)	173(12)	311(13)
C(1)	-.1966 (5)	.7445 (5)	-.4547 (5)	629(20)	811(23)	856(24)	208(18)	187(18)	462(20)
C(2)	.2505 (8)	.5875 (6)	-.6067 (7)	1208(38)	991(31)	1253(38)	642(30)	439(31)	481(30)
C(3)	-.2776 (7)	.7487 (7)	-.2726 (7)	1073(34)	1478(41)	1191(36)	537(32)	354(29)	996(36)
C(4)	-.2497 (8)	.7043 (7)	-.8747 (6)	1221(39)	967(31)	818(29)	76(29)	-103(27)	218(25)
C(5)	.2130(11)	.9865(11)	-.7951(10)	1211(47)	1572(55)	1395(52)	516(43)	785(43)	986(50)

[C 69/77, Tab. 1]

Tab. 2. Orts- und Temperaturparameter ( $\times 10^4$ ) der Wasserstoffatome

Atom	x/a	y/b	z/c	U
H(21)	.253 (7)	.598 (6)	-.699(6)	1412
H(22)	.269 (8)	.477 (8)	-.592(7)	1716
H(23)	.435(10)	.626 (8)	-.552(8)	1995
H(31)	.276 (7)	.632 (6)	-.292(6)	1278
H(32)	.262 (6)	.831 (6)	-.170(5)	1156
H(33)	.457(11)	.782(10)	-.214(9)	2550
H(41)	-.388 (8)	.680 (7)	-.829(7)	1918
H(42)	-.308 (7)	.728 (6)	-.965(6)	1396
H(43)	-.251 (7)	.589 (7)	-.931(6)	1367
H(51)	.202 (7)	1.048 (6)	-.803(6)	948
H(52)	.300(10)	.869 (8)	-.841(8)	2175
H(53)	.344 (9)	1.071 (8)	-.644(8)	1945

[C 69/77, Tab. 3]

<sup>4)</sup> „X-Ray-System“; J. M. Stewart, H. L. Ammon, C. Dickinson und S. R. Hall, Computer Science Center, University of Maryland, Version Juni 1972.

<sup>5)</sup> D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968).

## Beschreibung und Diskussion der Struktur

Der Strukturvorschlag von *Weller* und *Dehnicke* und die Analogie mit dem gleichartig substituierten Alan werden durch die Strukturbestimmung bestätigt,

Die Verbindung hat die Struktur eines planaren Vierrings aus alternierenden Gallium- und Stickstoffatomen. In der Ringebene liegen auch die an die Stickstoffatome gebundenen Isopropylidengruppen, während die an den Galliumatomen sitzenden Methylgruppen zusammen mit diesen eine Ebene bilden, die senkrecht zur Ringebene steht. Die Lage-symmetrie des Moleküls im Kristall ist  $\bar{1}$  ( $C_i$ ), die Molekülsymmetrie erreicht jedoch mit guter Näherung  $mmm$  ( $D_{2h}$ ). Die Bindungslängen und Bindungswinkel enthält Tab. 3, die Bezeichnung der Atome und die Molekülstruktur geht aus Abb. 1 hervor.

Tab. 3. Bindungslängen und Bindungswinkel

Bindungslängen (Å)			
Ga-N	2.000 (3)	Ga-C(4)	1.968 (6)
Ga-N'	1.978 (3)	Ga-C(5)	1.965 (8)
C(1)-C(2)	1.503 (6)	N-C(1)	1.266 (5)
C(1)-C(3)	1.505 (6)		

Bindungswinkel (°)			
N-Ga-N'	82.1	Ga-N-Ga'	97.9
C(4)-Ga-C(5)	124.0	C(2)-C(1)-C(3)	115.2
C(1)-N-Ga	129.8	C(1)-N-Ga'	132.1
N-Ga-C(4)	111.4	N-Ga-C(5)	109.4
N'-Ga-C(4)	110.4	N'-Ga-C(5)	111.6
N-C(1)-C(2)	122.8	N-C(1)-C(3)	122.0

Für die mit (') versehenen Atome gilt die Symmetriebeziehung  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) +$  Elementarzellenverschiebung in  $y$ - und  $z$ -Richtung. Die Standardabweichung bei den Winkeln liegt zwischen 0.2 und 0.5°.

[C 69/77, Tab. 3]

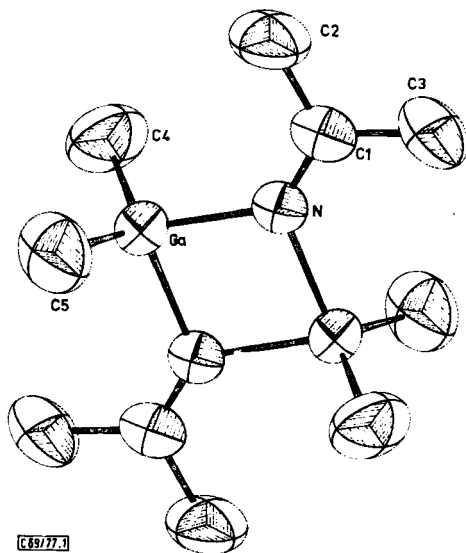


Abb. 1. Molekülstruktur und Benennung der Atome

Die Ähnlichkeit mit dem (Isopropylidenamino)dimethylalan äußert sich nicht nur in den fast gleichen Gitterkonstanten, sondern auch, wie Tab. 4 zeigt, in vielen Einzelheiten der Molekülgeometrie. So sind fast alle entsprechenden Bindungswinkel gleich; geringe Unterschiede findet man lediglich bei den Ringwinkeln und den Winkeln  $C-M-C$  ( $M = Al, Ga$ ). Außer den  $C=N$ - und den  $C-C$ - sind auch die  $M-C$ -Bindungslängen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Dies entspricht der Gleichheit der Paulingschen Bindungsradien für Aluminium und Gallium (1.26 Å)<sup>6)</sup>. Der hier gefundene  $Ga-C$ -Abstand ist in guter Übereinstimmung mit anderweitig gemessenen Werten, z. B.  $(CH_3)_2GaC_5H_5$  1.972(2) und 1.962(1) Å (jeweils Methylkohlenstoff)<sup>7)</sup>, Bis(dimethylgallium)- $N, N'$ -dimethyloxamid 2.002 Å<sup>8)</sup>. Weitere Angaben von  $Ga-C$ -Bindungs-

<sup>6)</sup> L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 237, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

<sup>7)</sup> K. Mertz, F. Zettler, H. D. Hausen und J. Weidlein, J. Organomet. Chem. 122, 159 (1976).

<sup>8)</sup> J. J. Stezowski, persönliche Mitteilung.

Tab. 4. Molekülparameter im (Isopropylidenamino)dimethylalan (in Å bzw. °, M = Mittelwert)<sup>2)</sup>

Al-N	1.928 (2) M	N-Al-N	83.7 (1)
Al-C	1.973 (3) M	Al-N-Al	96.3 (1)
C-C	1.514 (3) M	C-C-C	115.8 (3)
N-C	1.273 (3)	C-Al-C	120.1 (2)

längen, die sich im Bereich zwischen 1.94 und 1.98 Å bewegen, sind in der unter Lit.<sup>7)</sup> zitierten Arbeit enthalten.

Ein deutlicher Unterschied ergibt sich zwischen dem Abstand Ga-N und Al-N (1.989 gegenüber 1.928 Å). Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß die Länge der Al-N-Bindung stark von der Art der Substituenten am Aluminiumatom abhängt und Werte zwischen 1.91 und 2.06 Å bei vierbindigem Aluminium annehmen kann<sup>9)</sup>. Ob dies für die Ga-N-Bindung in gleichem Maße zutrifft, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, lieferte einerseits die Röntgenstrukturanalyse einiger Gallium-Stickstoff-Verbindungen, in denen das Gallium vierbindig ist, Werte, die mit dem hier gefundenen Wert sehr gut übereinstimmen, andererseits ergaben sich jedoch bei zwei neueren Elektronenbeugungsuntersuchungen zum Teil erhebliche Abweichungen.

Tab. 5. Ga-N-Bindungslängen mit vierbindigem Gallium (in Å, R: Röntgenbeugung, E: Elektronenbeugung)

H <sub>3</sub> GaN(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.970 (9)	R	<sup>10)</sup>
[H <sub>2</sub> GaN(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	1.970 (2)	R	<sup>11)</sup>
[D <sub>2</sub> GaN <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1.974 (5)	R	<sup>12)</sup>
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ga] <sub>2</sub> [OCN-CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	2.002 (8)	R	<sup>8)</sup>
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.989 (4)	R	diese Arbeit
Cl <sub>3</sub> GaN(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.057 (11)	E	<sup>13)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> GaN(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.200 (3)	E	<sup>14)</sup>

<sup>9)</sup> A. Haaland, Fortschr. Chem. Forsch. **53**, 1 (1975).

<sup>10)</sup> D. F. Shriver und C. E. Nordman, Inorg. Chem. **2**, 1298 (1963).

<sup>11)</sup> W. Harrison, A. Storr und J. Trotter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1554.

<sup>12)</sup> D. F. Rendle, A. Storr und J. Trotter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2252.

<sup>13)</sup> M. Hargittai, I. Hargittai und V. P. Spiridonov, J. Mol. Struct. **30**, 31 (1976).

<sup>14)</sup> L. M. Golubinskaya, A. V. Golubinskii, V. S. Mastryukov, L. V. Vilkov und V. I. Bregadze, J. Organomet. Chem. **117**, C4 (1976).