

Synthese und Struktur von Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrachlorogallat(III)

Hubert Schmidbaur*, Ulf Thewalt*) und Theodore Zafiropoulos**)

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 7. Dezember 1983

Aus Lösungen von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ in heißem 1,3,5-Trimethylbenzol kristallisiert beim Erkalten der Aromatenkomplex $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+\text{GaCl}_4^-$ (**1**). Neben analytischen und NMR-Daten der Lösung sichert eine Röntgenstrukturbestimmung diese Formulierung. Im Kristall ist das Ga^I -Kation jeweils zentrisch über zwei Mesitylenringen angeordnet, die einen Winkel von 39.7° einschließen. Die Abstände vom Ga^I -Atom zu den Ringzentren betragen übereinstimmend 2.673 \AA und sind damit kürzer als im Benzol-Komplex, aber länger als im Hexamethylbenzol-Komplex. Die $\text{Ga}^{III}\text{Cl}_4^-$ -Tetraeder sind über je ein Chloratom an die Ga^I -Zentren zweier $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+$ -Einheiten koordiniert, so daß insgesamt ein kettenförmiges Koordinationspolymere resultiert. **1** kristallisiert monoklin ($a = 17.717(3)$, $b = 10.856(2)$, $c = 12.959(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.21(1)^\circ$ bei -40°C), Raumgruppe *Cc*.

Synthesis and Structure of Bis(mesitylene)gallium(I) Tetrachlorogallate(III)

From solutions of $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ in hot 1,3,5-trimethylbenzene a bis-arene complex $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+\text{GaCl}_4^-$ (**1**) crystallizes on cooling. Along with analytical and solution NMR spectroscopic data, an X-ray structure determination confirms this formula. In the crystal the Ga^I cation is situated above the centers of two mesitylene rings mutually inclined by 39.7° . The distance from the metal to the ring center is 2.673 \AA for both hydrocarbons, and is thus shorter than in the analogous benzene complex, but longer than in the hexamethylbenzene complex. The $\text{Ga}^{III}\text{Cl}_4^-$ tetrahedra are linked via one chlorine atom each to the Ga^I centers of two $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+$ moieties with formation of a chainlike coordination polymer. **1** crystallizes in the monoclinic space group *Cc* ($a = 17.713(3)$, $b = 10.856(2)$, $c = 12.959(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.21(1)$, at -40°C).

Den zahllosen Aromatenkomplexen der Übergangsmetalle stehen nur wenige entsprechende Koordinationsverbindungen der Hauptgruppenelemente gegenüber. Die bekanntesten Beispiele leiten sich von den niederwertigen Elementen der IV. Gruppe, insbesondere von Sn^{II} , ab^{1-6}). Einige Strukturen dieser Addukte wurden röntgenographisch aufgeklärt, wobei sich für die Metalle eine zentrische Anordnung über den aromatischen Ringsystemen ergab. Die theoretische Beschreibung dieser Bindungssituation hatte aber trotzdem von anderen Voraussetzungen auszugehen als bei analog konfigurierten Übergangsmetall-Komplexen, da bei den IVb-Elementen gefüllte d^{10} -Unterschalen vorliegen. Neuere Diskussionen bedienen sich deshalb mit Vorzug des Cluster-Konzepts und betrachten die Grundeinheiten als *nido*-Körper mit Metall-Apex.

*) Gastprofessor, Universität Ulm.

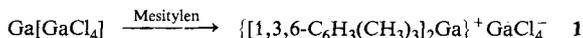
**) Alexander von Humboldt-Stipendiat, Universität Patras, Griechenland.

Sowohl Ge^{II} als auch Sn^{II} verfügen danach wie vergleichbare Heteroatome in Boranen oder Carbaboranen über ein exoständiges freies Elektronenpaar und sind nur über die übrigen leeren Atomorbitale am Cluster beteiligt⁷⁾. Die Situation sollte für niederwertige Elemente der III. Hauptgruppe ähnlich sein, zumal die Verwandtschaft des Bors zu seinen höheren Homologen sogar noch engere Analogien bedingen muß. Bis vor kurzem lagen jedoch über die Stöchiometrien und Strukturen von Aromaten-Komplexen der Ionen Ga^{I} , In^{I} oder Tl^{I} nur sehr vage Angaben vor⁸⁻¹³⁾, so daß alle Überlegungen wegen ungenügender Grundlagen zu keinen schlüssigen Ergebnissen führen konnten. Nach zwei ersten Beiträgen^{14,15)} über die Systeme Ga^{I} /Benzol und Ga^{I} /Hexamethylbenzol berichten wir nun über die erste definierte Phase im System Ga^{I} /Mesitylen, die als Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrachlorogallat(III) identifiziert werden konnte. Sie stellt neben Bis(benzol)gallium(I)-tetrachlorogallat¹⁴⁾ erst den zweiten Bis(aromaten)-Komplex eines Hauptgruppen-Elements dar.

Synthese und Eigenschaften

Das mit den verschiedensten physikalischen Methoden als $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ identifizierte „Galliumdichlorid, GaCl_2 “ ist in wasserfreiem Benzol in beträchtlichem Maße löslich¹⁶⁾. Aus diesen Lösungen kann bei tiefen Temperaturen ein 2:1-Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}]\text{GaCl}_4$ mit 3.5 Molekülen Kristallbenzol isoliert werden¹⁴⁾. Es lag deshalb nahe, unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe an Ga^{I} -Zentren zu fixieren.

Während Hexamethylbenzol dabei nur einen 1:1-Komplex $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Ga}]\text{GaCl}_4$ ergab¹⁵⁾, lieferte nun Mesitylen auf Antrieb wieder einen analysenreinen 2:1-Komplex. Frisch vorbereitetes GaCl_2 löst sich bei Raumtemperatur nur wenig in wasserfreiem Mesitylen. Beim Erhitzen auf 100–110°C entsteht jedoch rasch eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen in hohen Ausbeuten große farblose Kristalle der Titelverbindung **1** abgeschieden werden.



Das Produkt kann bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet werden. Es ist an feuchter Luft hygroskopisch und wird rasch unter Dunkelfärbung zersetzt.

Lösungen von **1** in CD_2Cl_2 sind kurzzeitig stabil und ihre ¹H-NMR-Spektren zeigen die beiden Signale des Mesitylens bei 2.46 und 7.03 ppm (Intensitäten 3:1). Die ¹³C-NMR-Signale erscheinen bei 21.70, 127.87 und 138.40 ppm (CH_3 , CH bzw. C). Diese Werte sind wie die IR/RE-Spektren wenig diagnostisch, so daß weitere Detailaussagen besser aus Untersuchungen am kristallinen Material erarbeitet wurden.

Kristall- und Molekülstruktur

Die Röntgenbeugungsanalyse der direkt aus überschüssigem Mesitylen erhaltenen Einkristalle bestätigte die elementar-analytisch bestimmte Zusammensetzung $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ohne zusätzlich eingelagerte Mesitylenmoleküle. Die Struktur läßt sich als eine kettenförmige alternierende Aneinanderreihung von Bis(mesitylen)gallium(I)-Kationen und Tetrachlorogallat(III)-Anionen beschreiben. Ein $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+$ -Kation und seine beiden GaCl_4^- -Nachbarn sind in Abb. 1a dargestellt. Abb. 2 zeigt

einen größeren Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Die in der weiteren Diskussion verwendete Atomnummerierung ist den Abbildungen zu entnehmen^{*)}. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt.

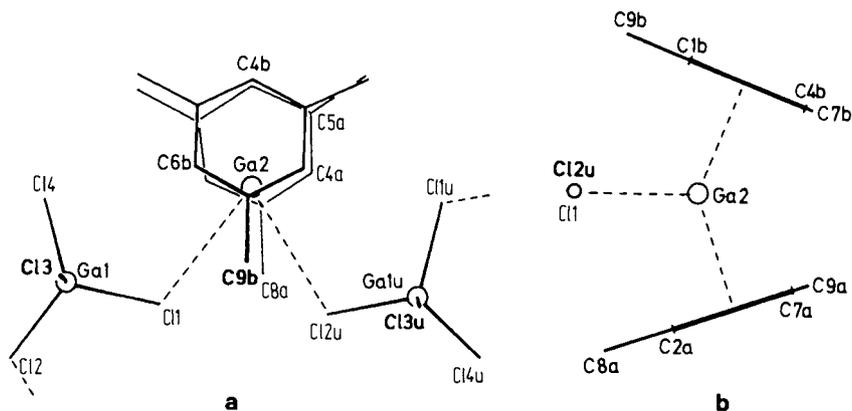


Abb. 1. Umgebung des einwertigen Galliumatoms Ga2.
 a. Projektion senkrecht auf die durch Ga2, Cl1 und Cl2u verlaufende Ebene.
 b. Projektion entlang dem Cl1-Cl2u-Vektor

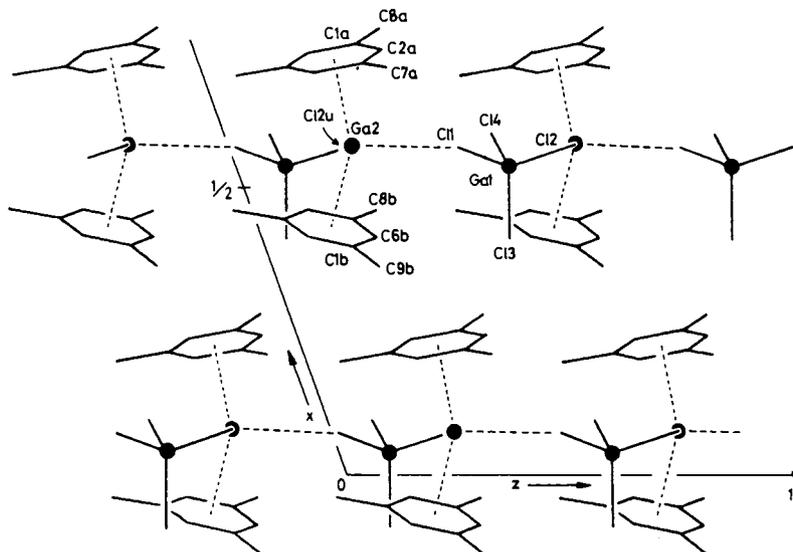


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+ \text{GaCl}_4^-$.
 Projektion entlang der y-Achse

^{*)} In den Abbildungen und im Text bedeutet u die Symmetrietransformation $x, -y, -1/2 + z$.

Tab. 1. Abstände und Winkel^{a)} für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+\text{GaCl}_4^-$ (1)

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Ga1-C11	2.178(3)	C11-Ga1-C12	108.3(1)
-C12	2.172(3)	-C13	110.1(1)
-C13	2.173(3)	-C14	108.0(1)
-C14	2.156(3)	C12-Ga1-C13	108.4(1)
		-C14	112.5(1)
Ga2-C1a	3.039(7)	C13-Ga1-C14	109.6(1)
-C2a	2.999(7)		
-C3a	2.978(7)	Za -Ga2-Zb	136.5
-C4a	2.998(8)	-C11	106.4
-C5a	3.036(8)	-C12u	105.6
-C6a	3.053(8)	Zb -Ga2-C11	108.3
-C1b	2.968(6)	-C'2u	110.8
-C2b	2.966(6)	C11-Ga2-C12u	69.0
-C3b	3.030(6)		
-C4b	3.048(6)		
-C5b	3.061(7)		
-C6b	3.005(7)		
Ga2-C11	3.276(2)		
-C12u	3.250		
-Za	2.673		
-Zb	2.673		

a) Za und Zb sind die Mittelpunkte der C1a bzw. C1b enthaltenden Sechsringe.

Tab. 2. Lageparameter der Atome von $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+\text{GaCl}_4^-$ (1)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ga1	0.54122(6)	0.19921(6)	0.61196(8)	C7a	0.7121(6)	0.4615(9)	0.4196(8)
Ga2	0.57800	0.16863(8)	0.27600	C8a	0.7825(6)	0.0092(9)	0.4351(11)
C11	0.5754(1)	0.0640(2)	0.5119(2)	C9a	0.6989(6)	0.2387(9)	0.0726(7)
C12	0.5787(2)	0.1307(2)	0.7796(2)	C1b	0.3999(4)	0.1536(7)	0.2009(6)
C13	0.4114(1)	0.2224(3)	0.5522(2)	C2b	0.4164(4)	0.1445(6)	0.1048(6)
C14	0.5979(2)	0.3717(2)	0.5996(4)	C3b	0.4479(4)	0.2441(6)	0.0636(5)
C1a	0.7203(4)	0.3425(7)	0.3643(6)	C4b	0.4633(4)	0.3532(6)	0.1231(6)
C2a	0.7455(4)	0.2330(9)	0.4222(6)	C5b	0.4465(5)	0.3660(7)	0.2193(6)
C3a	0.7548(4)	0.1258(7)	0.3681(7)	C6b	0.4148(4)	0.2647(7)	0.2576(6)
C4a	0.7390(4)	0.1297(6)	0.2533(7)	C7b	0.4624(5)	0.2348(7)	-0.0443(6)
C5a	0.7143(4)	0.2353(7)	0.1950(6)	C8b	0.4622(7)	0.4872(9)	0.2822(9)
C6a	0.7048(4)	0.3447(7)	0.2504(6)	C9b	0.3646(5)	0.0445(9)	0.2425(8)

In den durch $\text{Ga}^{\text{III}} - \text{Cl} - \text{Ga}^{\text{I}}$ -Kontakte gebildeten Strängen, die entlang der z-Achse verlaufen, sind wenig verzerrte GaCl_4 -Tetraeder (Zentralatom Ga1) über je ein Cl-Atom an die beiden benachbarten Ga^{I} -Zentren (Ga2) gebunden. Verglichen mit den vier GaCl_4 -internen Ga1 - Cl-Abständen (2.156(3) bis 2.178(3) Å) sind die beiden Kontakte zum einwertigen Gallium Ga2 wesentlich länger und betragen 3.250(2) bzw. 3.276(2) Å. Die GaCl_4 -internen Valenzwinkel ClGa1Cl weichen entsprechend kaum vom Tetraeder-Normalwinkel ab (108.0(1) bis 112.5(1)°).

Von besonderem Interesse ist die Konstitution der $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ga}^+$ -Einheit, die in Abb. 1a und b dargestellt ist. Man erkennt leicht, daß die Ga^+ -Kationen Ga2 zusätzlich zu den schon erwähnten Cl-Brücken zu C11 und C12u noch an zwei Mesitylen-Liganden gebunden sind, deren Ringatome im Mittel gleich weit vom Metallatom entfernt sind. Die Mittelwerte der Abstände von Ga2 zu den C-Atomen der Ringe A und B betragen 3.02(3) bzw. 3.01(1) Å. Sie sind damit nicht wesentlich kürzer als die Abstände von Ga2 zu den beiden genannten Chloratomen (s. o.). Das Atom Ga2 liegt annähernd senkrecht über den Mittelpunkten der beiden sechsgliedrigen Ringe, wie dies auch bei

den Benzol- und Hexamethylbenzol-Komplexen gefunden wurde^{14,15}). Eine geringfügige Abweichung zeigt sich darin, daß der Winkel zwischen der Ringnormalen und dem Vektor von Ga₂ zum Ringzentrum für den C1a enthaltenden Ring 1.7° und für den C1b enthaltenden Ring 2.3° beträgt. Die Abstände Ga₂-Ringzentrum für beide Aromaten sind untereinander exakt gleich (2.673 Å). Hierin unterscheidet sich **1** grundlegend vom Benzol-Komplex (C₆H₆)₂Ga⁺GaCl₄⁻, bei dem die beiden Ringe stark verschieden weit vom Zentralatom angesiedelt sind (2.758 bzw. 2.926 Å)¹⁴).

Die beiden Mesitylenringe sind praktisch eben¹⁷). Die Ebenennormalen bilden miteinander einen Winkel von 140.3°, zu vergleichen mit einem entsprechenden Winkel von 124.4° im Bis(benzol)gallium-Komplex¹⁴). Der größere Raumbedarf der Mesitylenringe erfordert offenbar eine stärkere Annäherung an die Parallelität und bedingt wohl auch, daß der Winkel Cl1 – Ga₂ – Cl2u nicht mehr als 69° betragen kann und weiter, daß keine Erweiterung der Koordinationszahl durch die Annäherung zusätzlicher Chloratome wie im Benzolkomplex erfolgt, wo drei Cl-Brücken pro Galliumatompaar Ga₁Ga₂ vorhanden sind¹⁴).

Die beiden Mesitylenringe liegen, wie Abb. 1a und b zeigen, in der Projektion nahezu auf Deckung, so daß die [C₆H₃(CH₃)₃]₂Ga⁺···Cl⁻-Baugruppe näherungsweise *mm*2-Symmetrie aufweist. Eine Abweichung von exakter *mm*2-Symmetrie besteht allerdings auch darin, daß die Ringebenen mit der durch Ga₂, Cl1 und Cl2u verlaufenden „Bezugsebene“ etwas unterschiedliche Winkel bilden (17.9° mit der „a-Ringebene“ und 21.9° mit der „b-Ringebene“).

Die C – C-Abstände der Mesitylenliganden lassen keine Unregelmäßigkeiten erkennen. Lediglich die Valenzwinkel in den Benzolringen zeigen eine alternierende Abweichung vom Normwert 120°, die jedoch die Signifikanzgrenze nicht erreicht, so daß eine weitere Diskussion nicht ausreichend fundiert wäre.

Diskussion der Ergebnisse

Die aus überschüssigem Mesitylen und Ga[GaCl₄] erhaltene 2:1-Verbindung **1** ist im festen Zustand ein Koordinationspolymeres, das vereinfacht mit Formel **1a** zu beschreiben ist. Die Löslichkeit in heißem Mesitylen und in Chlorkohlenwasserstoffen macht es wahrscheinlich, daß diese Struktur durch Solvatation zu kleineren Einheiten (wie **1b**) abgebaut wird.

Die Umgebung des Ga(I)-Kations läßt keine Vorzugsrichtung für ein freies Elektronenpaar am Metallatom erkennen.

Ga^I besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration 3d¹⁰4s²4p⁰. Das über die d¹⁰-Schale hinaus verfügbare Elektronenpaar scheint daher nach den strukturellen Befunden nicht stereochemisch aktiv zu sein. Vielmehr kann die Einheit (ZaZbCl1Cl2u)Ga₂ als verzerrtes Tetraeder beschrieben werden (Z = Zentren der Benzolringe). Eine Verzerrung dieses Gebildes in Richtung auf ein Polyeder mit 5 Ecken (quadratische Pyramide, trigonale Bipyramide) ist nicht feststellbar. Diese Situation gleicht damit den in den Bis(benzol)- und Mono(hexamethylbenzol)-Komplexen gefundenen Anordnungen^{14,15}).

*Röntgenstrukturuntersuchung**

Die Messungen an einem nahezu würfelförmigen Kristallfragment (mittlere Kantenlänge 0.24 mm), das in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen war, erfolgten auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Entsprechend den systematischen Auslöschungen (hkl fehlt für $h + k = 2n + 1$, $h0l$ fehlt für $l = 2n + 1$) kamen als Raumgruppe Cc oder $C2/c$ in Betracht. Der weitere Verlauf der Strukturuntersuchung zeigte, daß Cc die zutreffende Raumgruppe ist. Die Gitterkonstanten bei -40°C betragen $a = 17.717(3)$, $b = 10.856(2)$, $c = 12.959(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.21(1)^\circ$. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte im $\Theta/2\Theta$ -Scanmodus; $2\Theta_{\text{max}} = 48^\circ$. An den I - und $\sigma(I)$ -Werten wurde neben der Lp-Korrektur eine empirische, auf ψ -Scanmessungen für 6 Reflexe basierende Absorptionskorrektur angebracht ($\mu = 26.6 \text{ cm}^{-1}$). Die nachfolgenden Rechnungen basieren auf den 1790 unabhängigen Reflexen mit $F(hkl) \geq 2\sigma(F(hkl))$. Die Struktur wurde mittels der Patterson-Methode gelöst. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R(F) = 0.036$ und $R_w(F) = 0.039$. H-Atome blieben in allen Stadien der Verfeinerung unberücksichtigt. Die benutzten Werte für die Streufaktoren von Neutralatomen und die Korrektur sind der Literatur entnommen^{19,20}. Die maximale Restelextronendichte in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese betrug 0.50 e/\AA^3 . Die Ortsparameter der Atome sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Rechnungen wurden mit dem SHELX-Programmsystem durchgeführt²¹.

- 1) P. F. Rodesiler, T. Auel und E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc. **97**, 7405 (1975).
- 2) H. Lüth und E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7515 (1969).
- 3) M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, A. G. Gash und E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2135 (1972).
- 4) M. S. Weininger, P. F. Rodesiler und E. L. Amma, Inorg. Chem. **18**, 751 (1979).
- 5) A. G. Gash, P. F. Rodesiler und E. L. Amma, Inorg. Chem. **13**, 2429 (1974).
- 6) M. Cesari, U. Pedretti, A. Zazzetta, G. Lugli und W. Marconi, Inorg. Chim. Acta **5**, 439 (1971).
- 7) P. Jutz, F. X. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann und P. Stauffert, Angew. Chem. **94**, 66 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 70 (1982).
- 8) S. M. Ali, F. M. Brewer, J. Chadwick und G. Carton, J. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 124 (1959).
- 9) R. K. McMullan und J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4761 (1958).
- 10) R. E. Rundle und J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. **79**, 757 (1957).
- 11) J. G. Oliver und I. J. Worrall, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 575 (1967).
- 12) R. C. Carlston, E. Griswold und J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1532 (1958).
- 13) T. Auel und E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5941 (1968).
- 14) H. Schmidbaur, U. Thewalt und T. Zafiropoulos, Organometallics **2**, 1550 (1983).
- 15) H. Schmidbaur, U. Thewalt und T. Zafiropoulos, Angew. Chem. **96**, 60 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 76 (1984).
- 16) Vgl. in Lit.¹⁴) referierte Literatur.
- 17) Abstände der Ringatome von der zugehörigen besten Ebene $< 0.01 \text{ \AA}$; die C-Atome der CH₃-Gruppe liegen bis zu 0.07 \AA außerhalb der Ringebene, und zwar jeweils auf der metallabgewandten Ringseite.
- 18) G. Garton und H. M. Powell, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 84 (1957).
- 19) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A, **24**, 321 (1968).
- 20) D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 21) SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination. G. M. Sheldrick.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 746, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.