

Notiz / Note

Synthese, Struktur und Umlagerung von Chlorbis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)gallan

Anton Meller*, Stefan Pusch, Ehmke Pohl, Ludger Häming und Regine Herbst-Irmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

Eingegangen am 14. Juni 1993

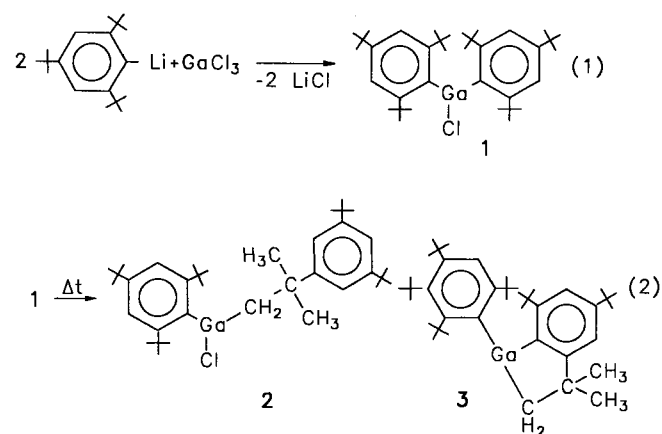
Key Words: Gallane, chlorobis(supermesityl) / Rearrangement**Synthesis, Structure, and Rearrangement of Chlorobis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)gallane**

The title compound **1** is easily obtained from GaCl₃ and 2 equivalents of supermesityllithium. According to an X-ray structure analysis one of the supermesityl rings shows a large deviation from planarity. Heating of **1** in vacuo gives mainly two products: an isomer of **1** in which one of the supermesityl

groups is bound to Ga by one of its *tert*-butyl groups (**2**) and a benzo[*b*]gallolane (**3**) formed by elimination of HCl, X-ray structure analyses and full NMR (¹H, ¹³C) data are provided for **1** and **2**, MS and characteristic NMR (¹H, ¹³C) data for **3**.

Dichlor(supermesityl)gallan und Dibrom(supermesityl)gallan liegen, ebenso wie die entsprechenden Indiumverbindungen, infolge der sterischen Belastung durch den 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylrest (Supermesityl = Mes*) auch im festen Zustand monomer vor^[1,2]. Darum erscheint es von Interesse zu untersuchen, ob sich ein zweiter Supermesitylrest an das Gallium binden läßt, und welchen Einfluß der so resultierende extrem gedrängte Aufbau in (Mes*)₂GaCl auf Struktur und Eigenschaften dieses Moleküls hat.

Chlorbis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)gallan (**1**) ist direkt aus Trichlorgallan und zwei molaren Äquivalenten Supermesityllithium in zufriedenstellender Ausbeute erhältlich (Gl. 1). Allerdings führt die sterische Überlastung dazu, daß einer der Supermesitylreste leicht unter Spaltung der Gallium-Kohlenstoffbindung als Supermesitylen abgespalten wird.



durch C(1), Ga und Cl definierten Ebene von 53.6° (Abb. 2). Im gelösten Zustand (NMR) stimmen allerdings die Protonensignale der H-Atome in 3- und 5-Stellung des ebenen und des geknickten Aromaten völlig überein. Die beobachteten Knickwinkel am galliumgebundenen Kohlenstoff und innerhalb des aromatischen Ringes sind bemerkenswert. Allerdings sind Verzerrungen von Supermesitylringen auch bei Verbindungen mit Quecksilber^[3], Phosphor^[4], Silicium^[5] und Zinn^[6] beobachtet worden, ungewöhnlich ist jedoch, daß ein stark deformierter neben einem unverzerrten Ring vorliegt.

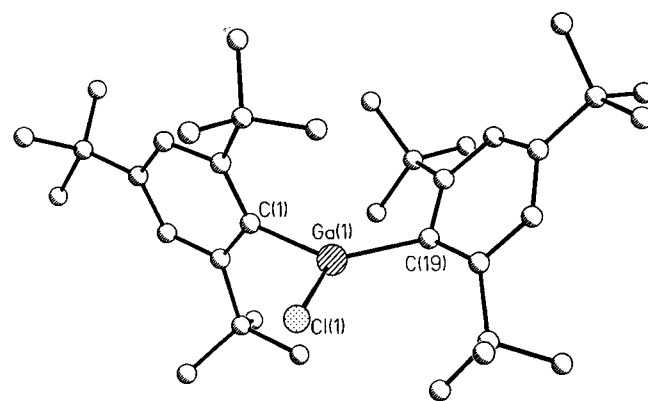


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga1–C1 197.0(5), Ga1–Cl1 223.1(1), Ga1–C19 198.1(5); Cl1–Ga1–C1 103.1(1), Cl1–Ga1–C19 118.4(1), C1–Ga1–C19 135.6(2)

Die starke Verzerrung der Substituenten wird aus der Kristallstruktur von **1** (Abb. 1) erkennbar. Dabei ist im Festkörper einer der aromatischen Ringe stark deformiert. So beträgt die Winkelsumme um C(19) lediglich 353.2°. Der aromatische Ring ist überdies um eine durch C(20) und C(24) gelegte Achse um 15.5° geknickt. Für diesen Ring resultiert insgesamt eine Abweichung von der

Wird **1** bei 140–160°C im Hochvakuum langsam sublimiert, erhält man das zu **1** isomere **2**, bei welchem die sterische Hinderung dadurch verringert ist, daß nun einer der Supermesitylreste über eine der *tert*-Butylgruppen an das Gallium gebunden ist (Gl. 2 und Abb. 3). Während **2** in reiner Form isoliert werden konnte, wurde **3**, das aus **1** durch Abspaltung von HCl unter Ausbildung eines Benzo[*b*]gallolan-Systems entsteht (Gl. 2), nur im Gemisch mit **2**

erhalten. Im Gegensatz zur Synthese der isomeren Verbindungen ($\text{Mes}^*)_2\text{SnCl}_2$ und $\text{Mes}^*(\text{Cl}_2)\text{SnCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{tBu})_2$ ^{16,7)} haben wir eine Bildung von **2** bei der Umsetzung von GaCl_3 mit Supermesityllithium nicht beobachtet.

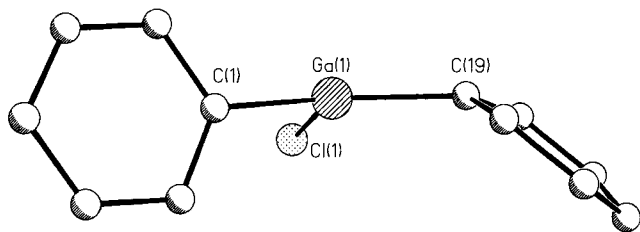


Abb. 2. Verzerrung des aromatischen Ringes (Die *tert*-Butylgruppen wurden übersichtlichkeitshalber weggelassen)

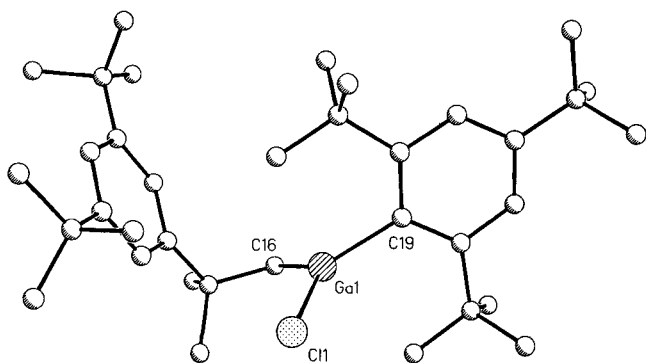


Abb. 3. Molekülstruktur von **2** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga1–Cl1 219.8(1), Ga1–C16 197.1(2), Ga1–C19 196.9(2); Cl1–Ga1–C16 120.6(1), Cl1–Ga1–C19 115.2(1), C16–Ga1–C19 124.2(1)

Bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2** sind die Zuordnungen durch Korrelationsspektren gesichert. Für **3**, das mit **2** verunreinigt war, ist eine völlige Zuordnung nicht möglich, doch ist die Struktur durch die beiden 1:1-Dubletts bei $\delta^1\text{H} = 7.62$ und 7.72 ($^4J = 1.7$ Hz) (für 4,6-H im Benzol[*b*]-Ring) sowie das verbreiterte Signal bei $\delta^1\text{H} = 1.23$ (CH_2) und das Signal bei 1.66 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], die sich mit $\delta^{13}\text{C} = 23.0$ und 36.6 korrelieren lassen, sowie das Isotopenmuster für $[\text{M}^+]$ bei m/z 558 (höchste Spitze) im FI-Massenspektrum ebenfalls festgelegt.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Inertgas (N_2) durchgeführt. – MS: Finnigan MAT 8230. – NMR (Standards): ^1H (C_6H_6 int.), ^{13}C (C_6D_6 , TMS, int.). – Ausgangsverbindungen: GaCl_3 ⁸⁾, 2,4,6-Tris-*tert*-butylphenyllithium⁹⁾.

Chlorbis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)gallan (**1**): Zur gerührten Suspension von 8.32 g (33 mmol) Supermesityllithium in 300 ml Hexan wurde eine Lösung von 2.90 g (16.5 mmol) GaCl_3 in 50 ml Hexan getropft und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Dekantieren vom festen Rückstand und Abdestillieren des Hexans unter vermindertem Druck verblieb ein gelblicher Rückstand, aus dem durch zweifaches Umlösen aus Pentan bei -20°C farblose Kristalle vom Schmp. 126°C erhalten wurden. Ausb. 4.2 g (43%). – ^1H -NMR: $\delta = 1.30$ (s, 18H, 4'- CH_3), 1.52 (s, 36H, 2''- + 6''- CH_3), 7.51 (s, 4H,

3,5-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 31.3$ (C-4''), 33.2 (C-2'' + -6''), 34.7 (C quart. 4'), 38.7 (C quart. -2' + -6'), 122.9 (C-3,5), 150.9 (C-4), 157.3 (C-2,6). – MS (FI), m/z (%): 596 [M^+] (100). – $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{ClGa}$ (596.0): ber. Cl 5.95; gef. Cl 5.64.

Chlor[2-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-2-methylpropyl](2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)gallan (**2**) und 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)benzo[*b*]gallolan (**3**): 10.0 g **1** wurden in einer Sublimationsapparatur langsam (während 6 h) von 100 auf $160^\circ\text{C}/0.002$ mbar erhitzt. Es bildet sich dabei neben **2** und **3** auch 2,4,6-*tBu*₃C₆H₂GaCl₂ und 2,4,6-*tBu*₃C₆H₃, die durch Sublimation bei $90^\circ\text{C}/0.002$ mbar abgetrennt wurden. Aus dem Rückstand wurde **3** bei $140^\circ\text{C}/0.002$ mbar heraussublimiert, nach zweifachem Umlösen aus Hexan wurden farblose Kristalle erhalten, die jedoch noch mit **2** verunreinigt waren. Bei $160^\circ\text{C}/0.002$ mbar sublimierte schließlich **2** als farbloses, glasartiges Material, das nach zweimaligem Umlösen aus Hexan bei -20°C farblose Kristalle mit Schmp. 154 – 156°C bildet.

2: ^1H -NMR: Brücke $\delta = 1.61$ (s, 6H, 2 CH_3), 1.82 (s, 2H, CH_2); 3,5-*tBu*₃C₆H₃: 1.28 (s, 18H, 6 CH_3), 7.33 (t, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, 4-H), 7.41 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, 2,6-H); *tBu*₃C₆H₂: 1.29 (s, 9H, *p-tBu*), 1.30 (s, 18H, *o-tBu*), 7.38 (s, 2H, 3,5-H). – ^{13}C -NMR: Brücke $\delta = 33.4$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 34.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 42.2 (CH_2); 3,5-*tBu*₃C₆H₃: 31.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 38.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 120.1 (C-2,6), 120.1 (C-4), 150.5 (C-3,5), 150.8 (C-1); *tBu*₃C₆H₂: 31.5 [4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.1 [2,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.1 [4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 37.7 [2,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 121.8 (C-3,5), 133.2 (GaC), 155.9 (C-2,6), 149.4 (C-4). – MS (FI), m/z (%): 596 (100) [M^+]; (EI): 559 (4) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 351 (100) [$\text{M}^+ - \text{SMes}$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{ClGa}$ (596.03): ber. Cl 5.95; gef. Cl 5.50.

3: ^1H -NMR: $\delta = 1.23$ (s, 2H, 2-H), 1.66 [3-(CH_3)₂], 7.62 + 7.72 (d + d, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, 4,6-H), 1.41 [s, 18H, Mes^* -2,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7.51 (s, 2H, Mes^* -3,5-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 23.0$ (C-2), 36.6 (3- CH_3), 119.8 + 121.2 (C-4,6); Mes^* : 33.8 [2,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 38.6 [2,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 122.6 (C-3,5), 155.3 (C-2,6). Signale, die nicht eindeutig zu einem bestimmten Ring und dessen Substituenten zugeordnet werden können: $\delta^1\text{H} = 1.33 + 1.35 + 1.37$ (zus. 27H, CH_3 -Gruppen von *tBu*); $\delta^{13}\text{C} = 31.5 + 33.0$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.8 + 35.0 + 38.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 149.8 + 155.7 + 168.8 (C_{arom}). – MS (FI), m/z (%): 558 (100) [M^+], höchste Spitze des Isotopenmusters.

*Kristallstrukturanalyse von 1*¹⁰⁾: $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{ClGa}$, $M = 595.99$ g/mol. Für die Datensammlung wurde ein $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm großer Einkristall in einem inerten Öl auf einen Glasfaden montiert und im Kaltgasstrom bei -120°C schockgefroren. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit graphitchromatographischer Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit den Zelldimensionen $a = 1693.6(3)$, $b = 877.0(2)$, $c = 4761.8(5)$ pm, $V = 7.073(2)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.119$ Mg/m³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.874$ mm⁻¹, $F(000) = 2576$. Es wurden 14452 Reflexe ($6 < 2\theta < 48$) gemessen, davon waren 5516 unabhängig und 3423 beobachtet mit $F > 4\sigma(F)$. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit 202 Reflexmessungen bei verschiedenen ψ -Winkeln durchgeführt (max. und min. Transmission 0.877 und 0.845). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-90)¹¹⁾ und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-92)¹²⁾. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert. Ihre Verfeinerung erfolgte nach einem Reiter-Modell. Die *para*-ständigen *tert*-Butylgruppen wurden jeweils auf zwei Positionen rotationsfehlgeordnet gefunden [Besetzungsfaktoren der Positionen: C12–C14: 0.529(9); C12'–C14': 0.471(9); C30–C32: 0.81(1); C30'–C32': 0.19(1)]. Insgesamt wurden 423 Parameter mit Hilfe von 270 Restraints mit einem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0304 P)^2 + 9.59 P$ ($P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$) zu $wR2 = 0.1209$ für alle Daten verfeinert;

$wR2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$. Der $R1$ -Wert wurde mit 0.0505 für die Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ berechnet ($R1 = \sum \|F_o - |F_c|\| / \sum |F_o|$). Die Restelektronendichte besitzt ein Maximum von 629 und ein Minimum von -471 e nm^{-3} .

Kristallstrukturanalyse von 2^[10]: $C_{36}H_{58}ClGa$, $M = 595.99 \text{ g/mol}$. Für die Datensammlung wurde ein $0.6 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}$ großer Einkristall in einem inerten Öl auf einen Glasfaden montiert und im Kaltgasstrom bei -120°C schockgefroren. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit graphitchromatographischer Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zelldimensionen $a = 1402.7(2)$, $b = 2771.0(4)$, $c = 917.1(2) \text{ pm}$, $\beta = 106.23(2)^\circ$, $V = 3.423(1) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.157 \text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.903 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1288$. Es wurden 7608 Reflexe ($8 < 2\theta < 50$) gemessen, davon waren 5999 unabhängig und 5085 beobachtet mit $F > 4\sigma(F)$. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit 339 Reflexmessungen bei verschiedenen ψ -Winkeln durchgeführt (max. und min. Transmission 0.895 und 0.826). Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst (SHELXS-90)^[11] und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-92)^[12]. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert. Ihre Verfeinerung erfolgte nach einem Reiter-Modell. Eine *tert*-Butylgruppe wurde auf zwei Positionen rotationsfehlgeordnet gefunden [Besetzungsfaktoren der Positionen: C8-C10: 0.687(3); C8'-C10': 0.313(3)]. Insgesamt wurden 373 Parameter mit Hilfe von 30 Restraints mit einem Gewichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0432 P)^2 + 3.24 P$ ($P = [F_o^2 + 2 F_c^2]/3$)

zu $wR2 = 0.0931$ für alle Daten verfeinert. Der $R1$ -Wert wurde mit 0.0371 für alle Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ berechnet. Die Restelektronendichte besitzt ein Maximum von 687 und ein Minimum von -337 e nm^{-3} .

- ^[11] M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. Rasika Dias, K. Ruhlandt-Senge, K.M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organomet.* **1993**, *12*, 1086.
^[12] S. Schulz, S. Pusch, E. Pohl, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, A. Meller, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3343.
^[13] J. C. Huffmann, W. A. Nugent, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2749.
^[14] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 399.
^[15] M. Weidenbruch, K. Kramer, S. Pohl, W. Saak, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, C13.
^[16] M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 171.
^[17] M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 75.
^[18] W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *152*, 252.
^[19] M. Weidenbruch, K. Kramer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 159.
^[10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57459, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
^[11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 467.
^[12] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Göttingen, **1993**.

[176/93]