

# Darstellung und Strukturen monomerer (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)gallane

Gerald Linti\*, Ronald Frey und Kurt Polborn

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, 80333 München, Germany

Eingegangen am 23. März 1994

**Key Words:** Gallium monoamides / Bisamidogallium halides / Organylgallium bisamides / Aryloxygallium bisamides

## On the Chemistry of Gallium Compounds, IV<sup>[1]</sup>. – Synthesis and Structure of Monomeric (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-gallanes

Monomeric dimethyl- and diethyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallanes have been synthesized and spectroscopically characterized. Starting from bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallium halides (**16**, **17**, X = Cl, Br) various (aryloxy)- and organylbis(amido)gallium compounds ( $(tmp)_2GaY$  (**18**–**21**, Y = OAr, Ph, Me) have been obtained. The crystal structures of  $(tmp)_2GaOPh$  (**18**) and  $(tmp)_2GaPh$

(**20**) show trigonal planar-coordinated gallium atoms. Planar-coordinated nitrogen atoms with a GaN bond length of 188 pm are present in **20**. In contrast, **18** shows one planar- and one slightly pyramidal-coordinated nitrogen atom, and this results in two different bond lengths of 184.9 and 181.8 pm, respectively.

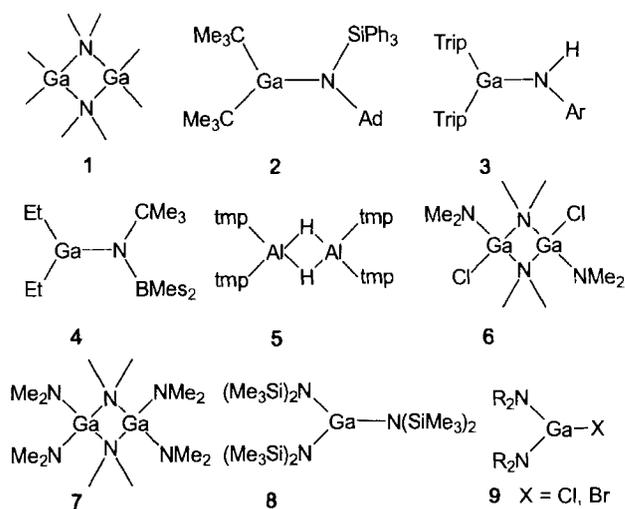
Bei der Untersuchung von Organylamino-Verbindungen des Galliums lag das Schwergewicht der Arbeiten bisher bei den Monoamiden. Diese dimerisieren in der Regel gemäß Struktur **1** über die Stickstoff-Atome<sup>[2]</sup>. Mit sterisch anspruchsvollen Substituenten konnten auch monomere Vertreter wie **2**, **3**<sup>[3]</sup> und **4**<sup>[4]</sup> mit aneinander gebundenen dreifach koordinierten Gallium- und Stickstoff-Zentren strukturell charakterisiert werden. Durch die Verwendung noch sperrigerer Aminosubstituenten sollte es aber möglich sein, monomere Amide des Galliums mit kleineren Organylsubstituenten wie z. B. Methyl darzustellen. Als besonders geeignet erschien uns hierzu die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe (= tmp), die sich vor allem in der Chemie niederkoordinierter Borverbindungen bewährt hat<sup>[5]</sup>. Im Falle des Bis(amino)alans **5** bewirkt der Raumbedarf der tmp-Gruppen, daß die Dimerisierung nicht über die Stickstoff-Atome, sondern über Hydridbrücken erfolgt<sup>[6]</sup>.

Die bislang bekannten Bis(amino)verbindungen des Galliums wie **6** liegen ebenfalls dimer, jedoch mit zentralem  $Ga_2N_2$ -Vierring, vor<sup>[7]</sup>. Tris(amino)gallane sind wiederum in der dimeren Form **7**<sup>[8]</sup> wie der monomeren Form **8**<sup>[9]</sup> beschrieben.

Wir waren daran interessiert zu erfahren, ob es mit Hilfe des tmp-Restes gelänge, auch monomere Bis(amino)galliumhalogenide **9** zu isolieren, und wollten deren Eignung als Synthesebausteine für weitere neuartige Bis(amino)verbindungen des Galliums untersuchen.

### Synthesen

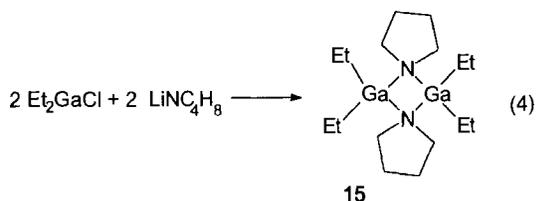
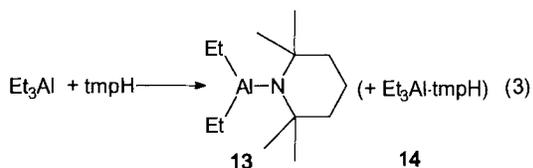
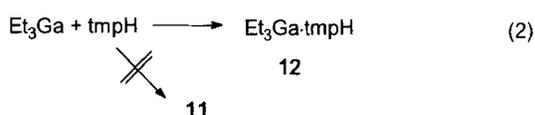
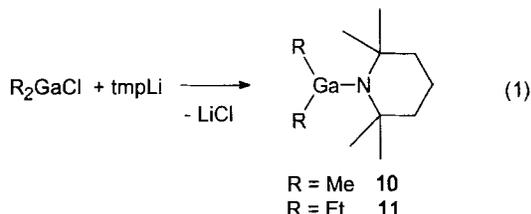
Läßt man Lösungen von Dimethyl- oder Diethylgalliumchlorid in  $Et_2O$  oder Hexan mit tmpLi reagieren, erhält man die Diorganyl(tetramethylpiperidino)gallane **10** und **11** (Gl. 1). Beide Verbindungen sind farblose, im Vakuum un-



Ad = 1-Adamantyl, Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl,  
Ar = 2,6-Diisopropylphenyl, tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino

zersetzt destillierbare Flüssigkeiten. Wird **10** bei  $-30^\circ C$  längere Zeit gelagert, kristallisiert es in farblosen Prismen, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder schmelzen. Nach kryoskopischen Molmassenbestimmungen liegen **10** und **11** in Cyclohexan-Lösung monomer vor. Beim Versuch, **11** durch Erhitzen von Triethylgallium mit tmpH bis zu  $195^\circ C$  darzustellen (Gl. 2), destillierte das Addukt **12** im Ölpumpenvakuum als Flüssigkeit. Da mit sperrigen Aminen nur lockere Addukte gebildet werden, dissoziieren diese beim Erhitzen leichter, als daß sie Alkan eliminieren. Im Gegensatz dazu reagiert Triethylaluminium in siedendem Toluol mit tmpH zu  $Et_2Altmp$  (**13**, Gl. 3)<sup>[10]</sup>. Das Addukt

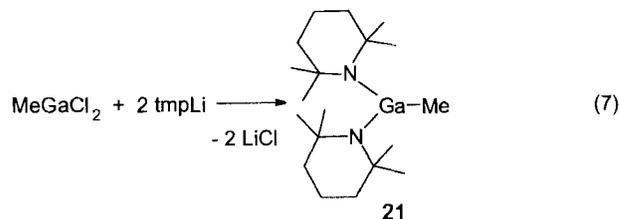
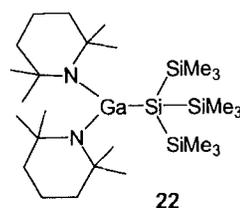
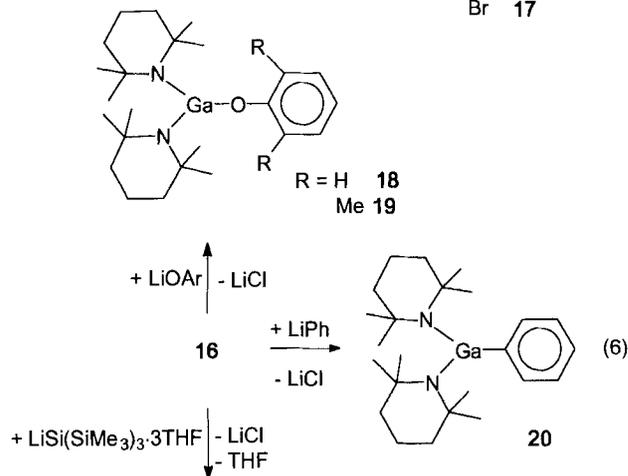
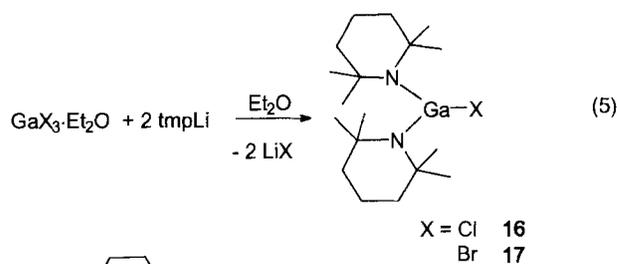
**14** ist nur in geringen Anteilen vorhanden und kann vor der destillativen Reinigung von **13**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch im Gemisch mit **13** nachgewiesen werden. Die Verbindungen **10**, **11** und **13** sind extrem hydrolyseempfindlich, rauchen bereits beim Öffnen des Schlenk-Kolbens und entzünden Zellstoff. Das analog zu **11** aus  $\text{Et}_2\text{GaCl}$  und  $\text{pyrLi}$  ( $\text{pyr}$  = pyrrolidino) zugängliche **15** (Gl. 4) ist ebenfalls eine destillierbare Flüssigkeit, die wie das Methylderivat  $[\text{Me}_2\text{Gapyr}]_2^{[11]}$  nach kyroskopischer Molmassenbestimmung in Lösung dimer vorliegt.



Umsetzungen von  $\text{tmpLi}$  mit Ether-Lösungen von Galliumtrichlorid und -bromid führen nach Gl. (5) zu den entsprechenden Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)halogallanen **16** und **17**. Eine Etherspaltung durch die Lewis-sauren Galliumhalogenide, die Cowley et al. bei einer analogen Umsetzung in Ether-Toluol-Lösungsmittelgemisch die Isolierung von  $[\text{tmpGa}(\text{Cl})\mu\text{-OEt}]_2^{[7]}$  gestattete, tritt nicht auf. **16** und **17** liegen nach kryoskopischer Molmassenbestimmung in Lösung monomer vor; beide sind niedrigschmelzende, schlecht kristallisierende Verbindungen.

Die Derivatisierung von **16** mit Lithiumaryloxiden ergab nach Gl. (6) die Aryoxygallane **18** und **19**. Diese kristallisieren in farblosen Prismen.

Durch Umsetzung von **16** mit Phenyllithium nach Gl. (6) entsteht **20** als monomeres Bis(amino)organylgallan. Die analoge Reaktion von **16** mit Methylithium liefert stark verunreinigtes **21**. Diese destillierbare, flüssige Verbindung läßt sich aber aus Methylgalliumdichlorid und zwei Äquivalenten  $\text{tmpLi}$  rein darstellen (Gl. 7). Eine Bindung zwischen Gallium und dem schwereren Elementhomologen des Kohlenstoffs, Silicium, ließ sich nach Gl. (6) ausgehend von **16** und  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{THF}$  ebenfalls knüpfen. Das so erhal-



tene **22** bietet den Zugang zu einer noch kaum untersuchten Verbindungsklasse. Über Darstellung und Struktur von **22** berichteten wir bereits<sup>[12]</sup>.

### Spektroskopische Charakterisierung

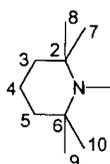
Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der oben beschriebenen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die beiden Monotetramethylpiperidino-Derivate des Galliums **10** und **11** zeigen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erwartungsgemäß nur einen einfachen Signalsatz für die  $\text{tmp}$ - und Organylgruppen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen die Verschiebungen für die Stickstoff-gebundenen Kohlenstoff-Atome bei  $\delta = 53.7$  bzw.  $53.0$ . Dies ist ein Indiz für in Lösung monomeres **10** und **11**. Für einen verbrückenden  $\text{tmp}$ -Rest wäre diese Resonanz bei tieferem Feld zu erwarten<sup>[13]</sup>. Im Falle des Ethylderivats ist auffällig, daß das Signal der Gallium-gebundenen Methylgruppen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spek-

trum ( $\delta = 13.4$ ) relativ zu dem der Methyl-Kohlenstoff-Atome zu tiefem Feld verschoben ist. Im dimer vorliegenden **15** ist dies umgekehrt. Hier liegt das Signal für die metallgebundenen Methylengruppen bei  $\delta = 1.2$ . Die Methylgruppen in beiden Verbindungen zeigen eine Resonanz bei  $\delta \approx 10$ . Auch bei anderen Diethylgallium-Verbindungen beobachten wir dieses Phänomen; Beispiele sind **4** und  $\text{Et}_2\text{GaN}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}^{[14]}$ . Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale der Methylprotonen (von fast 0.2 ppm) in den monomeren Verbindungen im Vergleich zu den dimeren beobachtbar. Wir erklären dies durch die geringere Elektronendichte am Gallium-Atom in den dreifach koordinierten Verbindungen gegenüber derjenigen in vierfach koordinierten.

Für die Bis(amino)halogengallane **16** und **17** wird im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ebenfalls nur ein einfacher Signalsatz beobachtet. Dies schließt unter Berücksichtigung der Lage der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die *N*-gebundenen quartären Kohlenstoff-Atome ( $\delta \approx 55$ ) eine über den Stickstoff verbrückte dimere Struktur aus. Im Einklang damit wurde für diese Verbindungen der monomere Charakter kryoskopisch bestimmt.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-gallium-Verbindungen

	$\delta$	(tmp)	$\delta$	(Rest)		$\delta$	(tmp)	$\delta$	(Rest)
<b>10</b>	53.7	C-2,6	5.5	GaCH <sub>3</sub>	<b>19</b>	54.2	C-2,6	157.7	<i>i</i> -C
	40.2	C-3,5				40.3	C-3,5	128.9	<i>m</i> -C
	34.9	C-7-10				34.2	C-7-10	127.8	<i>p</i> -C
	18.7	C-4				18.7	C-4	119.4	<i>o</i> -C
<b>11</b>	53.0	C-2,6	13.4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	<b>20</b>	54.2	C-2,6	155.7	<i>i</i> -C
	39.9	C-3,5	9.6	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		41.2	C-3,5	135.4	<i>m</i> -C
	34.0	C-7-10				34.9	C-7-10	128.5	<i>p</i> -C
	18.2	C-4				19.0	C-4	128.3	<i>o</i> -C
<b>16</b>	54.7	C-2,6			<b>21</b>	54.0	C-2,6	12.1	Ga-CH <sub>3</sub>
	40.5	C-3,5				41.1	C-3,5		
	34.5	C-7-10				34.7	C-7-10		
	18.3	C-4				18.8	C-4		
<b>17</b>	55.1	C-2,6			<b>22</b>	55.4	C-2,6	5.1	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	40.8	C-3,5				42.1	C-3,5		
	34.5	C-7-10				33.9	C-7-10		
	18.3	C-4				19.0	C-4		
<b>18</b>	54.1	C-2,6	160.4	<i>i</i> -C					
	40.0	C-3,5	129.5	<i>m</i> -C					
	34.2	C-7-10	121.4	<i>p</i> -C					
	18.5	C-4	119.5	<i>o</i> -C					



Gleiches gilt für die übrigen Verbindungen **18–22**. Außerdem besteht nach den vorliegenden NMR-Daten keine Rotationshinderung um die Gallium-Stickstoff-Bindung. Im Falle des Phenoxids **18** ist die Lage des Signals für das *ipso*-Kohlenstoff-Atom ( $\delta = 160.3$ ) im Vergleich zum freien Phenol um 5 ppm entschirmt. Ähnliches gilt auch für **19**. Die chemischen Verschiebungen entsprechen Werten, die für Phenylether charakteristisch sind<sup>[15]</sup>. Weder bei **18** noch bei **19** kann bis zu  $-90^\circ\text{C}$  die Rotation um die Gallium-Stickstoff- bzw. Gallium-Sauerstoff-Bindungen eingefroren werden, so daß keine starken  $\text{pp}(\pi)$ -Wechselwirkungen zwischen Gallium- und Stickstoff- bzw. Sauerstoff-

Atomen vorliegen. Gleiches gilt für das monomere Diorganylgalliumaryloxid  $t\text{Bu}_2\text{Ga}-\text{OAr}$  [ $\text{Ar} = 2,6-(t\text{Bu})_2-4\text{-Me-C}_6\text{H}_2$ ]<sup>[16]</sup>. In den  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren ist für die dreifach koordinierten Verbindungen eine Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta = 140-150$  im Vergleich zum freien Amin zu beobachten. Für **15** beträgt diese nur 100 ppm. Wir erklären diese Tieffeldverschiebung analog wie für die Kohlenstoff- und Proton-Resonanzen bei **11**.

Im Massenspektrum (70 eV) von **11** wird bei höchster Masse der Molekülpeak  $[(\text{tmp})\text{GaEt}_2]^+$  bei  $m/z = 267$  gefunden. Zwei dominante Bruchstücke sind  $[\text{M} - \text{Me}]^+$  und  $[\text{Et}_2\text{Ga}]^+$ . Ähnliches gilt für das Massenspektrum von **10**. Verbindung **15** ergibt zwar keinen Molekülpeak, doch sind hier Massen mit dem für zwei Gallium-Atome typischen Isotopenmuster markant. Bei höchster Masse tritt  $[\text{M} - \text{Et} - 3\text{C}_2\text{H}_4]^+$  ( $m/z = 281$ ) auf. Der Zerfall von **15** in monomere Einheiten wird nicht beobachtet. Das Massenspektrum (70 eV) von **16** zeigt den Molekülpeak für monomeres  $[(\text{tmp})_2\text{GaCl}]^+$  in geringer Intensität. Einige prominente Fragmente sind das Kation  $[(\text{tmp})_2\text{Ga}]^+$  bei  $m/z = 349$  und der Basispeak des Spektrums  $[\text{ClGa}(\text{tmp}) - \text{Me}]^+$ . Alle Signale zeigen das für ein Gallium-Atom (und ein Chlor-Atom) typische Isotopenmuster; keines gibt einen Hinweis auf das Vorliegen von zwei Gallium-Atomen und damit einer dimeren Spezies.

**18** und **19** zeigen bei höchster Masse jeweils den Molekülpeak  $[(\text{tmp})_2\text{GaOPh}]^+$  ( $m/z = 442$ ) bzw.  $[(\text{tmp})_2\text{GaO}(2,6\text{-dimethylphenyl})]^+$  ( $m/z = 472$ ). Daraus wird (im Falle von **18** mit hoher Auftrittswahrscheinlichkeit) eine Methylgruppe abgespalten. Der Hauptfragmentierungsweg von **18** und **19** ist durch die Spaltung der Gallium-Sauerstoff-Bindung gekennzeichnet, so daß das Kation  $[(\text{tmp})_2\text{Ga}]^+$  das Signal größter Intensität liefert. Die Massenspektren der Organylderivate **20** und **21** sind ebenfalls indikativ für monomeres Vorliegen der Verbindungen. Auch hier wird jeweils der Molekülpeak  $[(\text{tmp})_2\text{GaPh}]^+$  ( $m/z = 426$ ) bzw.  $[(\text{tmp})_2\text{GaMe}]^+$  (364) gefunden. Basispeak in beiden Spektren sind die durch Abspaltung einer tmp-Gruppe entstandenen Fragmente  $[\text{PhGa}(\text{tmp})]^+$  und  $[\text{MeGa}(\text{tmp})]^+$ . Das Kation  $[(\text{tmp})_2\text{Ga}]^+$  wird im Unterschied zu den Aryloxyderivaten nur in äußerst niedriger Intensität beobachtet. Daraus kann eine Reihenfolge der Bindungsdissoziationsenergien  $\text{Ga}-\text{O} < \text{Ga}-\text{N} < \text{Ga}-\text{C}$  (unter massenspektroskopischen Bedingungen) abgeleitet werden.

In den IR-Spektren von **10** und **11** werden mittelstarke Banden bei  $\tilde{\nu} = 657$  bzw.  $649\text{ cm}^{-1}$  den GaN-Valenzschwingungen zugeordnet. Die GaN<sub>2</sub>-Valenzschwingungen ( $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{sym}}$ ) für die Bis(tmp)-Derivate können aufgrund der großen Bandenzahl im fraglichen Bereich von 450 bis  $700\text{ cm}^{-1}$  nicht eindeutig charakterisiert werden. Aus einem Vergleich der vorliegenden Spektren und unter Zugrundelegen von Ergebnissen von Frequenzanalysen auf semiempirischem Niveau<sup>[17]</sup> werden den symmetrischen und asymmetrischen Ga-N-Schwingungen unter Vorbehalt Banden bei  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 667, 656$  (**16**),  $663, 654$  (**17**),  $691, 631$  (**18**),  $687, 655$  (**20**),  $690, 667$  (**21**) und  $686, 624$  (**22**) zugeordnet. Die Gallium-Kohlenstoff-Streckschwingungen ergeben starke Banden bei  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 566, 547$  (**10**),  $556, 526$  (**11**),  $541$  (**20**)

und 549 (21)<sup>[18]</sup>. Das IR-Spektrum von **16** weist bei  $\tilde{\nu} = 347 \text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande auf, die einer terminalen Ga–Cl-Valenzschwingung entspricht<sup>[19]</sup>. Die Ga–Br-Valenzschwingung in **17** wird bei  $\tilde{\nu} = 258 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

### Röntgenstrukturanalysen

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen<sup>[20]</sup> von **18** und **20** bestätigen die aus spektroskopischen Daten abgeleiteten, monomeren Strukturen des Bis(amino)galliumphenoxids und -phenyls.

**18** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abb. 1 zeigt die Ansicht eines Moleküls von **18**. Das Gallium-Atom wird von den beiden Stickstoff-Atomen und dem Sauerstoff-Atom planar koordiniert (Winkelsumme  $359.9^\circ$ ). Dabei ist der NGaN-Winkel im Vergleich zum theoretischen  $120^\circ$ -Winkel aus sterischen Gründen sehr stark aufgeweitet [ $133.9(1)^\circ$ ]. Als Folge dessen sind die beiden OGaN-Bindungswinkel auf  $115.5(1)$  bzw.  $110.5(1)^\circ$  verkleinert. Der Winkel GaOC19 ist gegenüber dem Tetraederwinkel deutlich aufgeweitet ( $128.6^\circ$ ), ist aber noch weit von einer Linearisierung entfernt. Dies wird auch in der Struktur des ebenfalls monomeren  $t\text{Bu}_2\text{GaOAr}$  [Ar = 2,6-( $t\text{Bu}$ )<sub>2</sub>-4-Me-phenyl] gefunden (Winkel Ga–O–C =  $125.0^\circ$ )<sup>[16]</sup>. Auch die Gallium-Sauerstoff-Bindungslänge [182.2(3) pm] in **18** ist der eben erwähnten Verbindung sehr ähnlich. Im Vergleich zu den verbrückenden Ga–O-Bindungsabständen in  $[\text{cp}_2\text{Ga}-\mu\text{OEt}]_2$ <sup>[21]</sup> und  $[t\text{Bu}_2\text{Ga}-\mu\text{O}t\text{Bu}]_2$ <sup>[22]</sup> ist sie um 10 bis 18 pm verkürzt. Die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung ist für ein beteiligtes  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff-Atom normal lang.

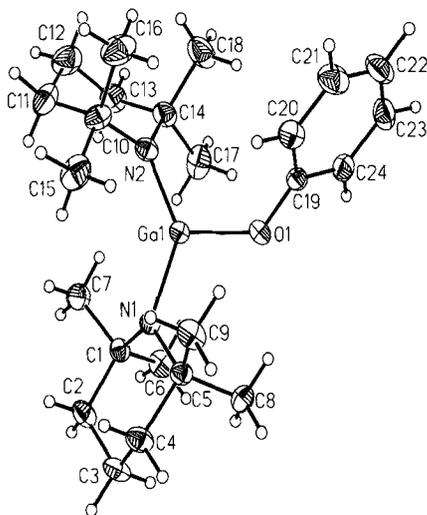


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls von **18**; die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] (Standardabweichungen in Klammern): Ga1–O1 182.2(3), Ga1–N1 184.9(3), Ga1–N2 181.8(3), O1–C19 134.5(3), N1–C1 148.3(6), N1–C5 149.3(6), N2–C10 148.8(6), N2–C14 149.6(7); N1–Ga1–N2 133.9(1), N1–Ga1–O1 110.5(1), N2–Ga1–O1 115.5(1), Ga1–N1–C1 118.5(3), Ga1–N1–C5 116.3(3), C1–N1–C5 119.8(3), Ga1–N2–C10 122.0(3), Ga1–N2–C14 119.4(3), C10–N2–C14 118.6(3), Ga1–O1–C19 128.6(2)

Die Torsionswinkel N1–Ga–O–C19 und N2–Ga–O–C19 betragen  $-158.1$  bzw.  $23.5^\circ$ . Eine Ga–O–pp( $\pi$ )-Wechselwirkung ist daher in abgeschwächter Form durch-

aus möglich. Die Ebene durch die Kohlenstoff-Atome des Phenylrings steht in einem Winkel von  $66^\circ$  zur GaN<sub>2</sub>O-Ebene. Aufgrund des Bindungswinkels am Sauerstoff-Atom wird der Phenyl-Ring in Richtung eines tmp-Ringes (N2) fixiert, was sich nicht nur in den bereits erwähnten unterschiedlichen NGaO-Winkeln äußert. Das Stickstoff-Atom N2 ist exakt planar von Gallium- und Kohlenstoff-Atomen umgeben, N1 dagegen ist leicht pyramidalisiert (Winkelsumme  $354.6^\circ$ ). Dies beeinflusst die Gallium-Stickstoff-Bindungslängen. Die Bindung Ga–N1 [184.9(3) pm] ist länger als die Ga–N2-Bindung [181.8(3) pm]. Letztere ist die bislang kürzeste beobachtete GaN-Bindung. Doch wäre es vorschnell, hieraus auf pp( $\pi$ )-Anteile in den Gallium-Stickstoff-Bindungen zu schließen. Die durch N2, C10 und C14 aufgespannte Ebene steht nämlich fast orthogonal zur Ga–N<sub>2</sub>O-Ebene, während die um das nicht planar-kordinierte Stickstoff-Atom N1 dazu beinahe coplanar ist. Die unterschiedlichen Bindungslängen sind somit wohl eher durch den verschiedenen s-Charakter der Ga–N- $\sigma$ -Bindungorbitale, die Kürze der Bindungen durch Kontraktion des effektiven Kovalenzradius des Gallium-Atoms durch zusätzliche stark elektronegative Bindungspartner (O-Atom) begründet. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die im Kristall verschiedenen tmp-Gruppen sich in Lösung auch bei tiefer Temperatur NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden lassen. Dies deutet auf eine sehr geringe Rotationsbarriere um die Gallium-Sauerstoff- und -Stickstoff-Bindungen hin und stützt damit das oben Gesagte.

Bei **20** beträgt die Ga–N-Bindungslänge 188.3(2) pm und ist bei **22** noch länger (191.2 pm). Auch diese Befunde sprechen gegen pp( $\pi$ )-Bindungen und für obige Erklärung. **20** kristallisiert ebenfalls monoklin (Raumgruppe  $C2/c$ ). Das Molekül von **20** liegt auf einer kristallographischen C<sub>2</sub>-Achse, die durch die Atome Ga, C1 und C4 verläuft (siehe Abb. 2). Demgemäß ist das Gallium-Atom trigonal-planar koordiniert. Die Stickstoff-Atome können als  $\text{sp}^2$ -hybridisiert betrachtet werden und sind wie bei **18** und **22** Teil eines tmp-Ringes in Sesselkonformation. Der NGaN'-Bindungswinkel in **18** ist mit  $129.0(1)^\circ$  wieder deutlich größer als  $120^\circ$ , die NGaC-Winkel demgemäß kleiner [ $115.50(5)^\circ$ ]. Zum Unterschied sind diese Winkel bei **22** alle nahe an  $120^\circ$ . Dies ist durch den ebenfalls sehr sperrigen Silylsubstituenten bedingt. Aufgrund der Verdrillung der CNC-Ebenen der tmp-Gruppen in **20** um  $70.9^\circ$  gegen die N<sub>2</sub>GaC-Ebene würde eine eventuelle Ga–N- $\pi$ -Bindung nur ca. 11% ihrer Maximalstärke betragen. Der Phenylring ist nur um  $17.5^\circ$  gegen die N<sub>2</sub>GaC-Ebene geneigt. Dies entspricht den sterischen Gegebenheiten. Der Ga–C-Kohlenstoff-Abstand [196.4(3) pm] ist ähnlich lang wie in GaPh<sub>3</sub><sup>[23]</sup>, eine Wechselwirkung des Gallium-Atoms mit der Phenylgruppe eines Nachbarmoleküls wird im Kristall von **20** allerdings nicht beobachtet.

### Folgerungen

Die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen lassen den Schluß zu, daß der tmp-Rest hervorragend geeignet ist, monomere, am Gallium-Atom dreifach koordinierte Mono- und Bis(ami-

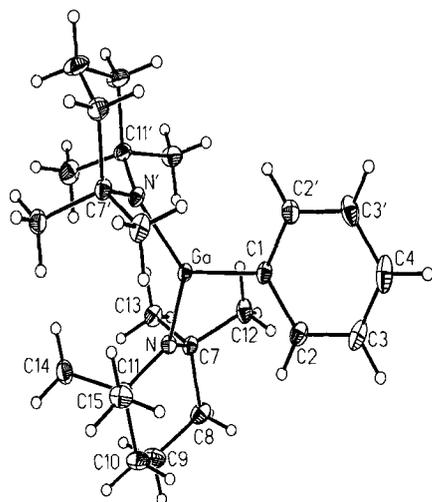


Abb. 2. Ansicht eines Moleküls von **20**; die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Ga–N 188.3(2), Ga–C1 196.4(3), N–C7 148.3(2), N–C11 149.2(3), C1–C2 139.7(3), C2–C3 139.5(3), C3–C4 137.3(3); N–Ga–N' 129.0(1), N–Ga–C1 115.50(5), C7–N–C11 119.3(1), C7–N–Ga 123.3(1), C11–N–Ga 116.6(1)

no)gallane (auch mit kleinen Organylgruppen und potentiell verbrückend wirkenden Substituenten wie Phenoxy und Halogen-Atomen) zu stabilisieren. Die Planarisierung der Koordinationssphäre der Stickstoff-Atome in diesen Verbindungen könnte zwar eine gewisse  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Lewis-sauren Gallium-Zentrum und den benachbarten nichtbindenden Elektronenpaaren der Stickstoff-Atome nahelegen, aber diese kann aufgrund des oben Ausgeführten nur sehr schwach sein. Mit der hier beschriebenen Synthese und Derivatisierung von monomeren Bis-(amino)gallanen ist deren Synthesepotential aber noch nicht ausgeschöpft. Laufende Arbeiten zielen darauf, mit diesen Bausteinen weitere Element-Gallium-Bindungen zu knüpfen.

Diese Arbeiten wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* gefördert. Des weiteren danken wir Herrn Prof. Dr. H. Nöth für seine großzügige Unterstützung, Frau D. Ewald für die Aufnahme von Massenspektren und Herrn S. Huber für NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas (nachgereinigter  $N_2$  oder Ar) oder im Vakuum mit Schlenk-Techniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach gängigen Methoden getrocknet und unter  $N_2$  destilliert. – NMR: Bruker ACP 200 und Jeol GSX400,  $^1H$ - und  $^{13}C$  in [ $D_6$ ]Benzol (TMS),  $^{14}N$  (extern  $NaNO_3$ ). – IR: Nicolet FT-IR-Spektrometer Modell 6000, Nujol/Hostafflon-Verreibungen oder in Substanz. – MS: Varian Atlas CH7-Spektrometer. – Die röntgenographischen Messungen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4- (**18**) bzw. Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer (**20**) durchgeführt (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung mit Graphit-Monochromator). Einkristalle wurden dazu unter Argon in Lindemann-Kapillaren montiert und diese zugeschmolzen. – Ausgangsverbindungen wurden gekauft oder nach Literaturvorschriften dargestellt:  $Et_3Ga^{[24]}$ ,  $Et_2GaCl^{[25]}$ ,  $MeGaCl_2^{[26]}$ .

*Dimethyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallium (10)*: Zu einer Lösung von 1.15 g (6.54 mmol)  $GaCl_3$  in 15 ml  $Et_2O$  wurden bei  $-78^\circ C$  8.0 ml einer 1.64 M Lösung von Methylolithium in  $Et_2O$  getropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch 5 h weitergerührt. Dann wurde eine Lösung von 0.94 g (6.54 mmol) *N*-Lithio-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 20 ml  $Et_2O$  tropfenweise zugefügt. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat bei 100 Torr vom Lösungsmittel befreit. Destillation des Rückstands ergab 0.49 g (32%) **10** als farblose Flüssigkeit, Sdp.  $33-35^\circ C/0.01$  Torr. –  $C_{11}H_{24}GaN$  (240.0): ber. C 55.04, H 10.08, N 5.84; gef. C 49.21, H 9.12, N 6.41. – Molmasse 247 (kryoskopisch in Cyclohexan). –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.64$  (2H, m, 4- $CH_2$ ), 1.35 (4H, m, 3,5- $CH_2$ ), 1.19 [12H, s,  $NC(CH_3)_2$ ], 0.13 (s, 6H,  $GaCH_3$ ). – IR:  $\tilde{\nu} = 1457$   $cm^{-1}$  (NC), 1375, 1359 ( $CH_3$ -Deformationsschw.), 1239, 1197, 1173, 1132, 762, 743, 733, 710, 567, 547.

*Diethyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallium (11)*: Eine Lösung von 0.74 g (5.2 mmol) Tetramethylpiperidin in 15 ml Hexan wurde bei Raumtemp. langsam mit 3.3 ml (5.2 mmol) einer 1.56 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde noch 2 h unter Rückfluß gehalten und daraufhin auf  $-78^\circ C$  abgekühlt, wobei sich das Lithiumamid abzuscheiden begann. Sodann setzte man 0.85 g (5.2 mmol) Diethylgalliumchlorid in 5 ml Hexan zu und ließ den Ansatz in ca. 12 h auf Raumtemp. erwärmen. Anschließend wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und das Unlösliche abfiltriert. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der flüssige Rückstand ging beim Sdp.  $60-62^\circ C/0.1$  Torr über; Ausb. 0.24 g (17%) **11**. Der zähe, rotbraune Destillationsrückstand (0.29 g) war nicht weiter charakterisierbar. –  $C_{13}H_{28}GaN$  (268.1): ber. C 58.24, H 10.53, N 5.22; gef. C 56.99, H 11.22, N 4.72. – Molmasse: 263 (kryoskopisch in Cyclohexan). –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.67$  (m, 2H, 4- $CH_2$ ), 1.33 (m, 4H, 3,5- $CH_2$ ), 1.25 (t, 6H,  $CH_3CH_2Ga$ ), 1.14 [s, 12H,  $NC(CH_3)_2$ ], 0.72 (q, 4H,  $CH_3CH_2Ga$ ). –  $^{14}N$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -148$  ( $h_{1/2} = 240$  Hz). – MS (70 eV,  $^{69}Ga$ );  $m/z$  (%): 267 (30)  $[M]^+$ ; 252 (90)  $[M - Me]^+$ , 238 (60)  $[M - Et]^+$ , 127 (100)  $[Et_2Ga]^+$ . – IR:  $\tilde{\nu} = 1460$   $cm^{-1}$ , 1379, 1374, 1261, 1133, 1093, 1055, 1004, 959, 804, 688, 649 ( $GaN$ ), 557, 526 ( $GaC$ ).

*(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin)-Triethylgallium (12)*: Eine Lösung von 1.79 g (11.4 mmol) Triethylgallium in 250 ml Toluol wurde unter Rühren mit 1.61 g (11.4 mmol) Tetramethylpiperidin versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile bei 10 Torr (Raumtemp.) erhielt man einen leicht gelblich gefärbten, flüssigen Rückstand. Dieser konnte bei  $36-38^\circ C/0.005$  Torr destilliert werden. Man erhielt 0.75 g (22%) **12** in Form einer farblosen Flüssigkeit. –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.36$  (m, 2H, 4- $CH_2$ ), 1.34 (t, 9H,  $CH_3CH_2Ga$ ), 1.06 (m, 4H, 3,5- $CH_2$ ), 1.04 [s, 12H,  $NC(CH_3)_2$ ], 0.62 (q, 6H,  $CH_3CH_2Ga$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 51.6$  (C-2,6), 39.6 (C-3,5), 30.7 (C-7 bis -10), 17.9 (C-4), 10.8 ( $CH_3CH_2Ga$ ), 9.6 ( $CH_3CH_2Ga$ ). –  $^{14}N$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -275$  ( $h_{1/2} = 720$  Hz).

*Tetraethyl-bis( $\mu$ -pyrrolidino)-digallium (15)*: Eine Lösung von 0.65 g (9.1 mmol) Pyrrolidin in 20 ml Hexan wurde mit 5.9 ml (9.1 mmol) einer 1.56 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan lithiiert. Zu der erhaltenen Suspension wurde bei  $-78^\circ C$  innerhalb von 30 min unter heftigem Rühren eine Lösung von 1.49 g (9.1 mmol) Diethylgalliumchlorid in 5 ml Hexan getropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde 48 h gerührt, die gelbe Lösung vom ausgefallenen, farblosen Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der blaßgelbe, ölige Rückstand ließ sich bei  $134-138^\circ C/10^{-2}$  Torr destillieren: Ausb. 0.69 g (38%) **15** als farblose Flüssigkeit. –  $C_{16}H_{36}Ga_2N_2$  (395.8):

ber. C 48.54, H 9.17, N 7.08; gef. C 49.79, H 9.26, N 6.29. – Molmasse: 467 (kryoskopisch in Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.68$  (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.35 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 (q, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ga}$ ), 0.52 (t, 4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ga}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 51.4$  ( $\text{NCH}_2$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2$ ), 10.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ga}$ ), 1.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ga}$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -248$ . – MS (70 eV,  $^{69}\text{Ga}$ ),  $m/z$  (%): 281 (6)  $[\text{M} - 3 \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Et}]^+$ , 197 (13)  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{Pyr})_2\text{GaH}]^+$ , 225 (6)  $[\text{M} - 2 \text{Pyr} - \text{Et}]^+$ , 43 (100)  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}]^+$ . – IR:  $\tilde{\nu} = 1460 \text{ cm}^{-1}$ , 1419, 1374, 1341, 1066, 995, 914, 645, 632, 548, 512, 484.

**Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)galliumchlorid (16)**: Aus 2.41 g (29.8 mmol) Tetramethylpiperidin, gelöst in 50 ml Hexan, und 19.1 ml (29.8 mmol) einer 1.56 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan wurde eine Lösung von tmpLi hergestellt. Bei Raumtemp. wurde unter heftigem Rühren eine Lösung von 2.63 g (14.9 mmol)  $\text{GaCl}_3$  in 5 ml Diethylether langsam zugetropft, wobei sich sofort ein farblos Niederschlag bildete. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde der Niederschlag abfiltriert. Abkühlen der dunkel-rotbraunen Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  führte zum Ausfällen von **16** als blaßgelber, kristalliner Feststoff. Ausb. 5.57 g (97%), Schmp.  $36-37^\circ\text{C}$ . –  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{ClGa}_2$  (385.7): ber. C 56.06, H 9.41, N 7.26; gef. C 54.70, H 9.29, N 6.60. – Molmasse: 386 g/mol (kryoskopisch in Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.54$  ( $m_c$ , 4H, 4- $\text{CH}_2$ ), 1.43 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 8H, 3,5- $\text{CH}_2$ ). –  $^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -137$ . – MS (70 eV,  $^{69}\text{Ga}$ ),  $m/z$  (%): 384 (10)  $[\text{M}]^+$ , 349 (15)  $[(\text{tmp})_2\text{Ga}]^+$ , 244 (30)  $[\text{M} - \text{tmp}]^+$ , 229 (100)  $[\text{M} - \text{tmpMe}]^+$ , 194 (15)  $[\text{M} - \text{tmpMe} - \text{Cl}]^+$ . – IR:  $\tilde{\nu} = 1458 \text{ cm}^{-1}$  (NC), 1380, 1364, 1238, 1171, 1131, 1006, 961, 938, 914, 667, 656 (GaN), 559, 542, 532, 515, 492, 347 (GaCl).

**Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)galliumbromid (17)**: 1.66 g (11.75 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin wurden in 15 ml Hexan gelöst und mit 7.5 ml einer 1.56 M Lösung von *n*BuLi in Hexan lithiiert. Dazu wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 1.82 g (5.9 mmol)  $\text{GaBr}_3$  in 10 ml Diethylether getropft, wobei sich ein farblos Niederschlag bildete. Nach 30min. Erhitzen unter Rückfluß wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert und der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen. Nach Abfritten des Unlöslichen, Einengen und Kühlen der Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  fielen 2.24 g (88%) **17** in Form farblos Kristalle aus, Schmp.  $43-45^\circ\text{C}$ . –  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BrGa}_2$  (430.1): ber. C 50.26, H 8.44, N 6.51; gef. C 51.76, H 8.79, N 6.36. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.55$  ( $m_c$ , 4H, 4- $\text{CH}_2$ ), 1.45 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 8H, 3,5- $\text{CH}_2$ ). – IR:  $\tilde{\nu} = 1473 \text{ cm}^{-1}$ , 1381, 1364, 1238, 1171, 1131, 1005, 937, 912, 664, 654 (GaN), 558, 542, 532, 515, 492, 258 (GaBr).

**Phenoxybis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallium (18)**: Eine Lösung von 0.64 g (6.8 mmol) Phenol in 25 ml Hexan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam mit 4.36 ml (6.8 mmol) einer 1.56 M Lösung von *n*BuLi in Hexan versetzt und nach dem Auftauen zur Vervollständigung der Metallierung noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und eine Lösung von 2.62 g (6.8 mmol)  $(\text{tmp})_2\text{GaCl}$  in 15 ml Hexan zugetropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde ca. 12 h gerührt und die goldgelbe Lösung vom Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel **18** bei  $0^\circ\text{C}$  in farblosen Prismen an. Ausb. 1.69 g (56%), Schmp.  $131^\circ\text{C}$ . –  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{Ga}_2\text{O}$  (443.3): ber. C 65.02, H 9.32, N 6.32; gef. C 62.43, H 9.32, N 5.89. – Molmasse 442 (MS). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.23$  (m, 2H, *m*-CH), 6.98 (m, 2H, *o*-CH), 6.86 (m, 1H, *p*-CH), 1.51 (cm, 4H, 4- $\text{CH}_2$ ), 1.36 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 8H, 3,5- $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV,  $^{69}\text{Ga}$ ),  $m/z$  (%): 442 (10)  $[\text{M}]^+$ , 427 (55)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 349 (100)  $[(\text{tmp})_2\text{Ga}]^+$ , 302 (20)  $[\text{M} - \text{tmp}]^+$ , 287 (35)  $[\text{M} - \text{tmpMe}]^+$ , 194 (20)  $[(\text{tmp})\text{Ga} - \text{Me}]^+$ . – IR:  $\tilde{\nu} = 1604 \text{ cm}^{-1}$ , 1592, 1488, 1474, 1392, 1373, 1267, 1244, 1237, 1133, 1011, 853, 757, 692, 631 (GaN), 606, 549, 534, 513, 496, 477.

**(2,6-Dimethylphenoxy)bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallium (19)**: Zu einer Suspension von 0.51 g (3.98 mmol) Lithium-2,6-dimethylphenoxid in 25 ml Hexan wurde bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 1.54 g (3.98 mmol)  $(\text{tmp})_2\text{GaCl}$  in 10 ml Hexan getropft. Nach Rühren (ca. 12 h) war keine Reaktion eingetreten, deshalb wurden 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben. Dabei entstand nach anfänglicher Klärung der Suspension ein farblos Niederschlag. Nach weiterem Rühren (ca. 12 h) wurden die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert, der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen und Unlösliches abfiltriert. Nach Einengen der Lösung i. Vak. auf die Hälfte kristallisierten 1.35 g (76%) **19** in blaßgelben Prismen aus, Schmp.  $94-95^\circ\text{C}$ . –  $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}$  (471.4): ber. C 66.25, H 9.62, N 5.94; gef. C 65.46, H 9.04, N 5.78. – Molmasse 470 (MS). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.11$  (d, 2H, *m*-CH), 6.85 (t, 1H, *p*-CH), 2.39 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 1.57 ( $m_c$ , 4H, 4- $\text{CH}_2$ ), 1.36 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 8H, 3,5- $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV,  $^{69}\text{Ga}$ ),  $m/z$  (%): 470 (10)  $[\text{M}]^+$ , 455 (10)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 349 (100)  $[(\text{tmp})_2\text{Ga}]^+$ , 330 (15)  $[\text{M} - \text{tmp}]^+$ , 317 (20)  $[\text{M} - \text{tmpMe}]^+$ , 194 (50)  $[(\text{tmp})\text{Ga} - \text{Me}]^+$ .

**Phenylbis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallium (20)**: 1.14 ml (2.28 mmol) einer 2.0 M Lösung von Phenyllithium in  $\text{Et}_2\text{O}$ /Cyclohexan wurden mit 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt und bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0.88 g (2.28 mmol)  $(\text{tmp})_2\text{GaCl}$  in 15 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde ca. 12 h gerührt und anschließend alles Flüchtige im Ölpumpenvakuum entfernt. Der farblos Rückstand wurde mit 15 ml Pentan digeriert, das Unlösliche abfiltriert und das Filtrat auf etwa 5 ml eingengt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisierte **20** in Form farblos Prismen; Ausb. 0.51 g (62%), Schmp.  $101^\circ\text{C}$ . –  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{Ga}_2\text{N}_2$  (427.3): ber. C 67.46, H 9.67, N 6.56; gef. C 65.50, H 8.82, N 6.29. – Molmasse 427 (MS). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.85$  (m, 2H, *o*-CH), 7.28 (m, 3H, *m,p*-CH), 1.66 ( $m_c$ , 4H, 4- $\text{CH}_2$ ), 1.38 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (m, 8H, 3,5- $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV,  $^{69}\text{Ga}$ ),  $m/z$  (%): 426 (15)  $[\text{M}]^+$ , 411 (20)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 286 (100)  $[\text{M} - \text{tmp}]^+$ , 271 (75)  $[\text{M} - \text{tmpMe}]^+$ , 194 (20)  $[(\text{tmp})\text{Ga} - \text{Me}]^+$ . – IR:  $\tilde{\nu} = 1639 \text{ cm}^{-1}$ , 1483, 1427, 1375, 1363, 1248, 1089, 729, 703, 687, 655 (GaN), 541 (GaC), 495, 451, 445.

**Methylbis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallium (21)**: Eine Suspension von 1.58 g (10.5 mmol) tmpLi in 25 ml Hexan wurde bei  $0^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 0.83 g (5.37 mmol)  $\text{MeGaCl}_2$  in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde 2 d gerührt. Alles bei Raumtemp. Flüchtige wurde dann im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml Pentan digeriert. Nach Filtrieren wurde die gelbe Lösung vom Lösungsmittel befreit und der zähe Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Dabei wurden 1.31 g (67%) **21** als farblos, zähe Flüssigkeit erhalten, Sdp.  $113-115^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$ . –  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{Ga}_2\text{N}_2$  (365.3): ber. C 62.48, H 10.76, N 7.67; gef. C 62.99, H 9.42, N 6.76. – Molmasse 364 (MS). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.66$  ( $m_c$ , 4H, 4- $\text{CH}_2$ ), 1.37 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (m, 8H, 3,5- $\text{CH}_2$ ), 0.41 (s, 3H,  $\text{GaCH}_3$ ). – MS (70 eV,  $^{69}\text{Ga}$ ),  $m/z$  (%): 364 (10)  $[\text{M}]^+$ , 349 (15)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 224 (100)  $[\text{MeGa}(\text{tmp})]^+$ , 209 (45)  $[\text{M} - \text{tmpMe}]^+$ , 194 (80)  $[(\text{tmp})\text{Ga} - \text{Me}]^+$ . – IR:  $\tilde{\nu} = 1466 \text{ cm}^{-1}$ , 1456, 1375, 1361, 1237, 1131, 1006, 930, 904, 743, 690, 667 (GaN), 582, 549 (GaC), 527, 518, 490.

**Röntgenstrukturanalyse von 18**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{Ga}_2\text{O}$  (443.3); Kristallgröße  $0.10 \times 0.20 \times 0.53 \text{ mm}^3$ ; Raumgruppe: Monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 1618.1(6)$ ,  $b = 1122.2(3)$ ,  $c = 1468.2(5) \text{ pm}$ ,  $\beta = 116.74(2)^\circ$ ,  $V = 2.381(1) \text{ nm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{rönt}} = 1.237 \text{ g/cm}^3$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.17 \text{ mm}^{-1}$ . – **Meßparameter**:  $\omega$ -Scan, Scanbreite  $[^\circ] 0.70 + 0.35 \tan \Theta$ ; Meßbereich  $[^\circ] 4-46$ ; 3198 gemessene Reflexe in  $hk \pm l$ , davon 2967 mit  $F > 3\sigma(F)$  beobachtete, unabhängige Reflexe; semiempirische

Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 80.75/98.7). – *Strukturrechnung*: Strukturlösung mit Direkten Methoden, Nichtwasserstoff-Atome anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome im „riding model“ mit  $U = 1.2 U_{\text{eq}}$  des zugehörigen Kohlenstoff-Atoms;  $R = 0.038$ ,  $wR = 0.043$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ; Verhältnis Daten/Parameter = 11.7:1; GOOF = 1.46; größtes  $\Delta/\sigma = 0.001$ ; größte Restelektronendichte  $0.43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ; Strukturverfeinerung erfolgte mit dem MOLEN und Siemens-SHELXTL-PC-Programmpaket.

*Röntgenstrukturanalyse von 20*:  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{GaN}_2$  (427.3); Kristallgröße  $0.40 \times 0.25 \times 0.75 \text{ mm}^3$ ; Raumgruppe: Monoklin,  $C2/c$ ;  $a = 1130.8(7)$ ,  $b = 2081.4(16)$ ,  $c = 1062.2(6) \text{ pm}$ ,  $\beta = 112.03(5)^\circ$ ,  $V = 2.318(1) \text{ nm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{rönt}} = 1.225 \text{ g/cm}^3$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.20 \text{ mm}^{-1}$ . – *Meßparameter*:  $T = 193 \text{ K}$ ,  $\omega$ -Scan, Scanbreite [ $^\circ$ ] 0.80; Meßbereich [ $^\circ$ ] 3–52; 4591 gemessene Reflexe in  $\pm hk \pm l$ , davon 2070 mit  $F > 4\sigma(F)$  beobachtete, unabhängige Reflexe. – *Strukturrechnung*: Strukturlösung mit Direkten Methoden, Nichtwasserstoff-Atome anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome im „riding model“ mit  $U = 1.2 U_{\text{eq}}$  des zugehörigen Kohlenstoff-Atoms;  $R = 0.033$ ,  $wR = 0.045$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ; Verhältnis Daten/Parameter = 16.7:1; GOOF = 2.06; größtes  $\Delta/\sigma = 0.000$ ; größte Restelektronendichte =  $0.25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ; Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Siemens-SHELXTL-PC-Programmpaket.

- [1] III. Mitteilung: G. Linti, R. Frey, M. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.  
 [2] M. F. Lappert, A. R. Sanger, R. C. Srivastana, P. P. Power, *Metal and Metalloid Amides*, John Wiley, New York, 1980, Kap. 4, und dort zitierte Literatur.  
 [3] K. M. Waggoner, K. Ruhlandt-Senge, R. J. Wehmschulte, X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2557–2561.  
 [4] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 79–83.  
 [5] Z. B. H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603–1622.

- [6] C. Klein, H. Nöth, M. Tacke, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 923–924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 886–887.  
 [7] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Coord. Chem.* **1992**, *26*, 285–291.  
 [8] K. M. Waggoner, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Polyhedron* **1990**, *9*, 257–263.  
 [9] H. Nöth, P. Konrad, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1975**, *30*, 681–687. Struktur in: P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meck, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1–95.  
 [10] G. Linti, C. Tacke, H. Nöth, unveröffentlichte Ergebnisse, 1993.  
 [11] W. Harrison, B. S. Thomas, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3850–3854.  
 [12] R. Frey, G. Linti, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 101–103.  
 [13] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38B*, 1460–1465; S. Weber, Dissertation, Universität München, 1983.  
 [14] G. Linti, unveröffentlichte Ergebnisse, 1992.  
 [15] H.-O. Kalinowsky, S. Berger, S. Braun,  $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$ , Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.  
 [16] M. A. Petrie, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8704–8708.  
 [17] Hyperchem 3.0, Autodesk Inc. USA, 1993.  
 [18] F. Oswald, *Z. Anal. Chem.* **1963**, *197*, 309–322.  
 [19] W. R. Nutt, R. E. Stimson, M. F. Leopold, B. H. Rubin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1909–1912.  
 [20] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58302, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [21] A. H. Cowley, J. L. Atwood, W. Hunter, S. Mehratra, *Organometallics* **1985**, *4*, 1115–1116.  
 [22] M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Ablett, A. Barron, J. Ziller, *Polyhedron* **1992**, *11*, 477–486.  
 [23] J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3362–3366.  
 [24] R. Dötzer, G. Raab, E. Todt, G. Urban, *Chem.-Ing. Tech.* **1964**, *36*, 616–621.  
 [25] J. J. Eisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3830–3836.  
 [26] G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, 1. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1951.

[117/94]