

## DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND KRISTALLSTRUKTUR VON METHYLGALLIUMDIACETAT $\text{CH}_3\text{Ga}(\text{OOCCH}_3)_2$

H.D. HAUSEN\*, K. SILLE, J. WEIDLEIN und W. SCHWARZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 7 Stuttgart 80 (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Mai 1978)

### Summary

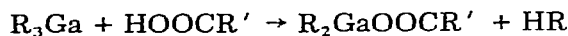
Trimethylgallium reacts with acetic acid in a 1/2 molar ratio yielding methylgallium diacetate,  $\text{CH}_3\text{Ga}(\text{OOCCH}_3)_2$ . The structure is determined by vibrational spectroscopy and the crystal structure is described. Methylgallium diacetate crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with lattice constants  $a$  776.5,  $b$  1428.9,  $c$  1406.3 pm,  $\beta$  91.87° and eight formula units per cell. The monomers are linked together by acetate groups forming polymeric, waved layers. Besides the bridging acetate there are also "free" acetate groups coordinated at the distorted trigonal-bipyramidal coordinated Ga(1) atom. A second gallium atom Ga(2) is coordinated distorted tetrahedrally. The acetate groups bonded to Ga(2) being all bridging. The mean intermolecular distances are: Ga—C 194.6 pm, Ga(1)—O<sub>apical</sub> 215.3 pm, Ga(1)—O<sub>eq(bridge)</sub> 194.3 pm, Ga(1)—O<sub>eq(free)</sub> 187.3 pm, Ga(2)—O 191.3 pm, C—C 151.5 pm, C=O 119.4 pm, C—O 131.1 pm, C=O 127.3 pm.

### Zusammenfassung

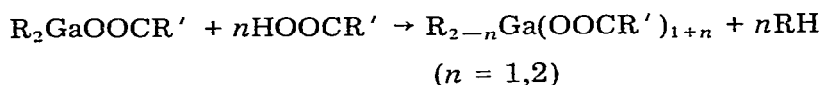
Trimethylgallium reagiert mit Essigsäure im Verhältnis 1/2 zu Methylgalliumdiacetat,  $\text{CH}_3\text{Ga}(\text{OOCCH}_3)_2$ . Die Struktur wird aufgrund des Schwingungsspektrums diskutiert und die Kristallstruktur beschrieben. Methylgalliumdiacetat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a$  776.5,  $b$  1428.9,  $c$  1406.3 pm,  $\beta$  91.87° und acht Formeleinheiten in der Zelle. Die Monomeren sind über Acetatbrücken zu polymeren, gewellten Schichten verknüpft. Neben Brückenacetatgruppen findet man am verzerrt trigonalbipyramidal koordiniertem Ga(1) "freie" Acetatgruppen. Die zweite Art Gallium, Ga(2), ist verzerrt tetraedrisch koordiniert; die Acetatgruppen an Ga(2) üben stets Brückenfunktion aus. Die Mittelwerte der Abstände betragen: Ga—C 194.6 pm, Ga(1)—O<sub>ax</sub> 215.3 pm, Ga(1)—O<sub>äq(Brücke)</sub> 194.3 pm, Ga(1)—O<sub>äq(frei)</sub> 187.3 pm, Ga(2)—O 191.3 pm, C—C 151.5 pm, C=O 119.4 pm, C—O 131.1 pm, C=O 127.3 pm.

## Einleitung

Dialkylgalliumcarboxylate lassen sich sehr einfach durch Umsetzung von Galliumtrialkylen mit einfachen Carbonsäuren im Verhältnis 1/1 gewinnen [1]:



Die Reaktionsfähigkeit der noch vorhandenen Ga—C-Bindungen lässt erwarten, dass ein weiterer Zusatz von Carbonsäure zu Monoalkylgalliumdicarboxylaten und schliesslich auch zum Tricarboxylat führt:



Die einfachen Monocarboxylate des Galliums sind in Lösung streng dimer. Schwingungsspektroskopisch konnte eine gewellte Achtringstruktur mit vierfach koordinierten Metallatomen und zweizähligen O=C=O-Brücken wahrscheinlich gemacht werden. In den Tricarboxylaten liegen zweifellos sechsfach koordinierte Zentralatome und ebenfalls zweizählige Carboxylatliganden vor. Nicht zweifelsfrei dagegen sind die schwingungsspektroskopischen Aussagen zur Struktur der Dicarboxylate und daher schien die Röntgenstrukturanalyse von  $CH_3Ga(OOCCH_3)_2$  von Interesse.

## Darstellung und Eigenschaften

Methylgalliumdiacetat entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung von Galliumtrimethyl und Essigsäure im Verhältnis 1/2 in Benzol als Lösungsmittel. Erstaunlich ist, dass die Abspaltung der zweiten Methylgruppe erst in der Siedehitze stattfindet, und dass eine Weiterreaktion mit überschüssiger Säure zum Triacetat nicht eintritt.  $CH_3Ga(OOCCH_3)_2$ , das zur Reinigung zweckmässigerweise aus Benzol oder einem Gemisch Benzol/n-Hexan umkristallisiert wird (Destillationsversuche führten zur partiellen Zersetzung), schmilzt bei 83–84°C. Die Verbindung löst sich in Benzol, Toluol oder Cyclohexan nur mässig; kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol [2] ergaben, konzentrationsabhängig, einen Assoziationsgrad zwischen 2.0 und 3.3. Damit unterscheidet sich  $CH_3Ga(OOCCH_3)_2$  deutlich vom homologen  $C_2H_5Ga(OOCC_2H_5)_2$ , das bereits bei Raumtemperatur aus den Komponenten gebildet wird, ohne Zersetzung destilliert werden kann, erheblich besser löslich ist und in Lösung streng dimer auftritt. Die extreme Hydrolyseempfindlichkeit besteht dagegen bei beiden Produkten, schon Spuren von Wasser führen zur Bildung der freien Carbonsäuren, was sich IR-spektroskopisch am Auftreten frequenzhoher C=O-Valenzschwingungen oberhalb  $1700\text{ cm}^{-1}$  nachweisen lässt.

Das Protonenresonanzspektrum von  $CH_3Ga(OOCCH_3)_2$  zeigt nur zwei scharfe Singulettsignale ( $\delta(CH_3(Ga))$  bei 0.36 ppm und  $\delta(CH_3(Ac))$  bei 1.98 ppm bezogen auf TMS) mit dem Flächenverhältnis 1/2. Damit ist die Äquivalenz der beiden Acetatreste aber keinesfalls erwiesen, da bei Raumtemperatur rasche Austauschvorgänge diese Identität nur vortäuschen können. Das Schwingungsspektrum ist in diesem Fall von grösserer Aussagekraft. Man beobachtet insgesamt 4 CO-Valenzfrequenzen, was sich nur mit der Existenz verschiedenartig

gebundener Acetatreste vereinbaren lässt. Die frequenzhöchste dieser Schwingungen bei  $1675\text{ cm}^{-1}$  kann nur einer "freien" C=O-Gruppierung angehören, mit  $1311\text{ cm}^{-1}$  liegt die niedrigste der vier Schwingungen im Bereich von C—O-Einfachbindungen. Die beiden restlichen Vibrationen bei  $1575$  und  $1465\text{ cm}^{-1}$  gehören Acetatresten mit Brückenfunktion ( $-\text{O}=\text{C}=\text{O}-$ ) an. Die erwähnten Daten gelten für verdünnte Lösungen und stehen mit dem für das homologe Propionat gegebenen Strukturvorschlag [1] in Übereinstimmung.

Im festen Zustand sind, wie der konzentrationsabhängige Assoziationsgrad vermuten lässt, zusätzliche Verknüpfungen anzunehmen. Diese sind nur bei Erhöhung der Koordinationszahl der Metallatome und über weitere Acetatbrücken zu bewerkstelligen. Im IR-Spektrum der festen Substanz ist zwar das Schwingungspaar der "freien" Acetatgruppierung bei  $1670$  und  $1305\text{ cm}^{-1}$  nach wie vor vorhanden, die relativen Intensitäten sind aber im Vergleich zu den  $\text{CO}_2$ -Valenzen mit weitgehendem Resonanzausgleich stark abgesunken. Letztere zeigen jetzt eine deutliche Aufspaltung ( $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  bei  $1575$  und  $1543\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  bei  $1477$ ,  $1460$  und  $1403\text{ cm}^{-1}$ ), was sicherlich nicht allein Kristallfeldeffekten zuzuschreiben ist. Vielmehr scheint eine weitere Acetatgruppierung Brückenfunktion auszuüben; diese "zusätzliche"  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ -Brücke ist jedoch offensichtlich den ursprünglichen nicht in allen Details äquivalent.

## Strukturanalyse

Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die asymmetrische Einheit besteht somit aus zwei unabhängigen Formeleinheiten  $\text{CH}_3\text{Ga}(\text{OOCCH}_3)_2$ . Systematische Auslöschungen ( $h0l$ :  $l = 2n + 1$  und  $0k0$ :  $k = 2n + 1$ ) führen eindeutig zur Raumgruppe  $P2_1/c$  [3]. Einer dreidimensionalen PATTERSON-Synthese konnten die Parameter zweier unabhängiger Galliumatome in jeweils vierzähliger allgemeiner Lage entnommen werden. Eine erste Strukturformenrechnung mit diesen Ga-Positionen ergab einen  $R$ -Wert von 29.3%. Durch die Lagen der Ga-Atome, die mit  $\sim 34\%$  zur Streukraft dieser Verbindung beitragen, sollten zumindest die Phasen der am stärksten beobachteten Reflexe bestimmt sein. Anschliessenden Differenz-FOURIER-Synthesen konnten sukzessive zunächst die Parameter der an Ga gebundenen und später diejenigen der übrigen Atome (ausser Wasserstoff, der auch im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung unberücksichtigt blieb) entnommen werden.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN (Gitterkonstanten bei  $\sim -100^\circ\text{C}$ )

Formel	$\text{CH}_3\text{Ga}(\text{OOCCH}_3)_2$
Formelgewicht	202.85
Elementarzelle	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ (pm)	776.5(1)
$b$ (pm)	1428.9(3)
$c$ (pm)	1406.3(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	91.87(1)
$V$ ( $\text{pm}^3$ )	$1559.5 \times 10^6$
$\rho_{\text{pyk.}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.69
$\rho_{\text{röntg.}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.727
$Z$	8

Die Verfeinerung mit zunächst isotropen und dann anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte mit voller Matrix bei einem  $R$ -Wert von 0.042 ( $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ )\*.

### Strukturbeschreibung

$\text{CH}_3\text{Ga}(\text{OOCCH}_3)_2$  bildet polymere Schichten. Figur 1 zeigt die Projektion solch einer Schicht auf die  $xy$ -Ebene. Die Orts- und Temperaturparameter sind in Tabelle 2, die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel in Tabelle 3 angegeben. Figur 2 zeigt die Struktur und die Schwingungsanisotropie einer asymmetrischen Einheit. Die Struktur ist geprägt durch zwei solch polymerer, gewellte  $[\text{CH}_3\text{Ga}(\text{OOCCH}_3)_2]_\infty$ -Schichten. Die Atome der einen Schicht (Atome in  $xyz$ ;  $\bar{x}$ ,  $1/2 + y$ ,  $1/2 - z$ ), sowie die der zweiten Schicht (Atome in  $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ;  $x$ ,  $1/2 - y$ ,  $1/2 + z$ ) weichen zwischen 21 und 263 pm aus den zu 001 parallelen Ebenen in  $z = 0.75$  bzw.  $z = 0.25$  ab. Zwischen den Schichten werden keine Wechselwirkungen beobachtet.

Die in Fig. 2 in Klammern angegebenen Zahlenwerte entsprechen der Abweichung (in pm) dieser Atome aus einer durch alle Atome der asymmetrischen Einheit gelegten besten Ebene.

Innerhalb einer Schicht muss sowohl zwischen koordinativ differentem Gallium als auch verschieden gebundenen Acetatgruppen unterschieden werden. So ist Ga(1) stets fünffach verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert von einem Methylkohlenstoff (C(5)) und 4 Sauerstoffatomen (O(11), O(21), O(31) und O(41)). Dabei gehört O(21) einer "freien" Acetatgruppe an, während die übrigen (O(11), O(31) und O(41)) Sauerstoffatome von Acetatgruppen mit Brückenfunktion zu drei verschiedenen Ga(2) sind. Der Ga(1)—C-Abstand (195.0 pm) zeigt keine Besonderheiten und stimmt gut mit Literaturwerten überein (z.B. 194.8 pm in  $[\text{Me}_2\text{Ga}]_2\text{C}_2\text{O}_4$  [4]). Die Ga(1)—O-Bindungslängen differieren merklich (187.3—221.9 pm), liegen aber insgesamt in der Grössenordnung bekannter Literaturdaten (z.B. 205.1 und 212.4 pm in  $[\text{Me}_2\text{Ga}]_2\text{C}_2\text{O}_4$  [4], 194—199 pm in  $(\text{Me}_2\text{GaOH})_4$  [5], 191.3—207.8 pm in  $N,N$ -Dimethyläthanolamino-Galliumdimethyl [6] und 192.7—246.2 pm in Salicylaldehydato-Galliumdimethyl [7]). Die Abstände von Ga(1) zu den beiden axial gebundenen Sauerstoffen (O(11) und O(41)) sind merklich länger (221.9 und 208.6 pm) als zu denjenigen, die zusammen mit C(5) die äquatorialen Positionen einnehmen (O(21) und O(31); 187.3 und 194.2 pm). Von den beiden äquatorialen Ga(1)—O-Abständen ist erwartungsgemäss derjenige zum Sauerstoff der freien Acetatgruppe (O(21)) kleiner (187.3 pm) als derjenige zum O-Atom der Brückenacetatgruppe (O(31); 194.2 pm). Ga(2) ist vierfach verzerrt tetraedrisch koordiniert von einem Methylkohlenstoff (C(6)) und drei Sauerstoffatomen aus Acetatgruppen, die durchweg Brücken zu (drei) Ga(1) bilden (O(42), O(12), O(32)). Der Ga(2)—C-Abstand (194.2 pm) wird geringfügig kürzer als beim fünffach koordinierten Ga(1) (195.0 pm) beobachtet. Die Ga(2)—O-Abstände sind unter Berücksichtigung des beobachteten Fehlers sehr ähnlich und durchweg kleiner als der am besten vergleichbare Ga(1)—O(31)-Abstand.

(Fortsetzung s. S. 418)

\* Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann vom Autor angefordert werden.

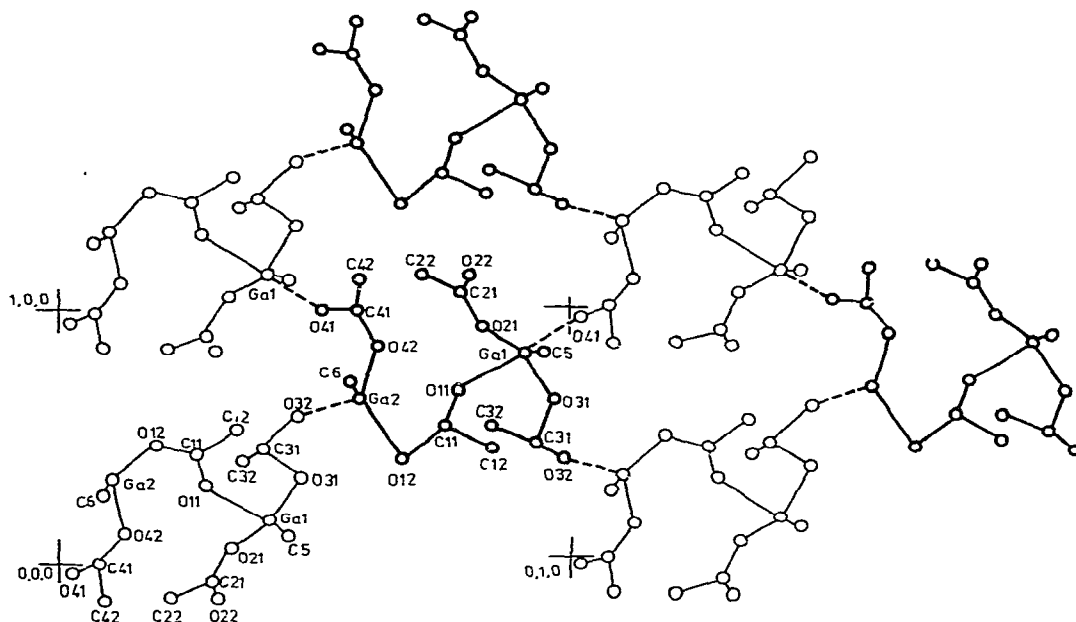


Fig. 1. Projektion einer polymeren Schicht auf die  $xy$ -Ebene.

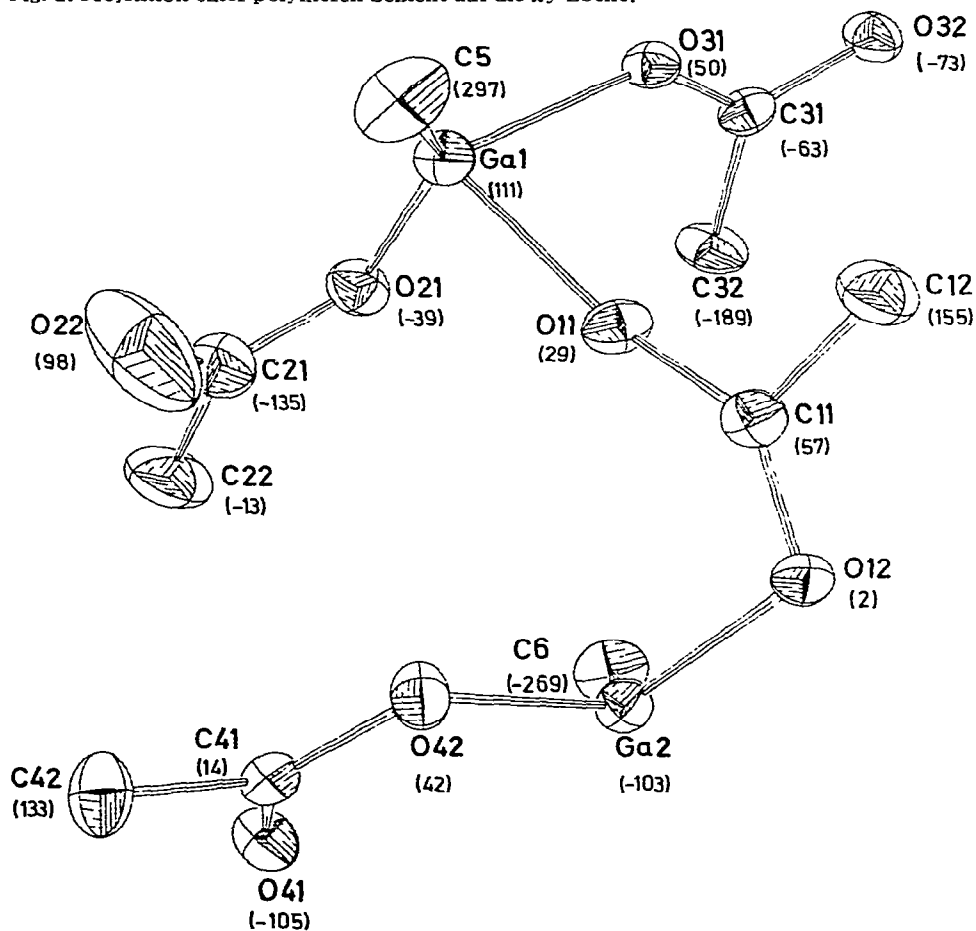


Fig. 2. Struktur der asymmetrischen Einheit. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [8] verwendet. Die in Klammern angegebenen Zahlenwerte entsprechen der Abweichung (in pm) aus einer durch alle Atome gelegten besten Ebene.

TABELLE 2

ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER (Der Parameter  $U$  des isotropen Temperaturfaktors  $\exp(-8 \pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ , sowie die Parameter  $U_j$  des anisotropen Temperaturfaktors  $\exp(-2 \pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2 U_{12} hka^* b^* \dots))$  haben die Dimension ( $\text{pm}^2$ ). In Klammern der mittlere Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen.)

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ga(1)	0.16867(6)	0.41738(3)	0.76522(3)	200(1)	229(2)	224(2)	160(2)	-3(2)	46(2)	3(2)
Ga(2)	0.38406(5)	0.10548(3)	0.79851(3)	186(1)	192(2)	194(2)	175(2)	10(2)	13(2)	9(2)
O(11)	0.32534(36)	0.29412(18)	0.79569(18)	227(7)	296(14)	218(13)	192(12)	33(12)	-34(11)	29(11)
O(12)	0.49327(34)	0.18694(17)	0.86388(18)	212(7)	214(13)	189(13)	235(13)	2(11)	12(11)	42(10)
C(11)	0.44939(50)	0.27365(26)	0.86124(25)	213(10)	241(19)	218(18)	178(17)	5(15)	52(14)	33(13)
C(12)	0.55241(59)	0.34575(29)	0.90731(31)	321(12)	349(23)	250(20)	336(23)	-54(18)	-43(19)	-38(17)
O(21)	0.06530(36)	0.37745(19)	0.67143(19)	255(8)	261(15)	263(14)	256(14)	-32(12)	-34(12)	13(11)
O(22)	-0.13140(66)	0.30569(38)	0.77483(35)	835(19)	945(38)	1038(39)	816(34)	-504(33)	560(30)	-271(30)
C(21)	-0.06927(60)	0.29104(33)	0.69975(35)	365(13)	310(24)	338(24)	468(27)	-18(20)	14(21)	109(21)
C(22)	-0.13703(71)	0.21617(35)	0.53087(42)	500(17)	464(31)	324(26)	705(37)	-146(24)	-203(28)	43(24)
O(31)	0.36254(33)	0.47312(17)	0.71230(17)	189(7)	219(13)	181(12)	179(12)	7(10)	30(10)	-15(9)
O(32)	0.60000(35)	0.49337(18)	0.63321(19)	235(7)	228(14)	215(13)	271(14)	-33(11)	67(11)	-40(11)
C(31)	0.46502(49)	0.44625(25)	0.64950(25)	200(9)	228(18)	177(16)	181(17)	37(14)	-9(14)	26(13)
C(32)	0.43548(58)	0.35886(27)	0.59042(29)	270(11)	377(24)	211(18)	262(20)	-58(17)	97(18)	-102(15)
O(41)	-0.00813(36)	0.02052(18)	0.79039(18)	238(7)	265(14)	247(14)	216(13)	-53(12)	61(11)	-46(11)
O(42)	0.14555(34)	0.12014(18)	0.87864(19)	292(7)	182(13)	252(14)	261(14)	-10(11)	18(11)	-57(11)
C(41)	0.00754(48)	0.0.7733(25)	0.86312(26)	203(9)	188(17)	185(16)	238(17)	25(14)	-3(14)	19(14)
C(42)	-0.12774(50)	0.08540(31)	0.93715(28)	269(11)	211(18)	390(23)	233(18)	4(17)	53(15)	-83(16)
C(5)	0.12887(65)	0.44871(33)	0.89862(29)	355(13)	463(27)	443(26)	192(19)	149(22)	59(19)	39(18)
C(6)	0.32714(58)	0.09976(30)	0.66061(28)	286(11)	374(23)	309(21)	201(18)	19(19)	24(17)	5(16)

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) (In Klammern Standardabweichung  $\sigma$  in Einheiten der letzten Dezimale)

Ga(1)—O(11)	221.9(3)	Ga(2)—O(42)	189.9(3)	O(11)—Ga(1)—C(5)	94.8(2)	Ga(1)—O(31)—C(31)	133.1(2)
Ga(1)—O(21)	187.3(3)	Ga(2)—O(12)	191.2(3)	O(21)—Ga(1)—C(5)	139.7(2)	O(31)—C(31)—O(32)	120.4(3)
Ga(1)—O(31)	194.2(3)	Ga(2)—O(32)	192.8(3)	O(31)—Ga(1)—C(5)	113.5(2)	O(31)—C(31)—C(32)	122.6(3)
Ga(1)—O(41)	208.6(3)	Ga(2)—C(6)	194.2(4)	O(41)—Ga(1)—C(5)	96.1(2)	C(32)—C(31)—O(32)	117.0(3)
Ga(1)—C(6)	195.0(4)			O(11)—Ga(1)—O(21)	82.1(1)	Ga(1)—O(41)—C(41)	140.8(3)
O(11)—C(11)	125.5(5)			O(11)—Ga(1)—O(31)	85.5(1)	O(41)—C(41)—O(42)	120.5(3)
O(12)—C(11)	129.6(6)			O(11)—Ga(1)—O(41)	169.1(1)	O(41)—C(41)—C(42)	123.7(3)
C(21)—C(11)	151.1(6)			O(21)—Ga(1)—O(31)	106.4(1)	C(42)—C(41)—O(42)	115.8(3)
O(21)—C(21)	131.1(6)			O(21)—Ga(1)—O(41)	89.6(1)	O(42)—Ga(2)—C(6)	127.1(2)
O(22)—C(21)	119.4(7)			O(31)—Ga(1)—O(41)	90.2(1)	O(12)—Ga(2)—C(6)	120.2(2)
C(22)—C(21)	152.5(7)			Ga(1)—O(11)—C(11)	137.4(2)	O(32)—Ga(2)—C(6)	117.5(2)
O(31)—C(31)	127.3(5)			O(11)—C(11)—C(12)	123.3(3)	O(42)—Ga(2)—O(12)	96.8(1)
O(32)—C(31)	126.6(4)			O(11)—C(11)—O(12)	120.1(3)	O(42)—Ga(2)—O(32)	91.8(1)
C(32)—C(31)	151.4(5)			C(12)—C(11)—O(12)	116.6(3)	O(12)—Ga(2)—O(32)	96.3(1)
O(41)—C(41)	125.7(5)			Ga(1)—O(21)—C(21)	112.9(3)	Ga(2)—O(42)—C(41)	117.9(2)
O(42)—C(41)	129.1(5)			O(21)—C(21)—C(22)	115.1(5)	Ga(2)—O(12)—C(11)	110.7(2)
C(42)—C(41)	150.7(6)			O(21)—C(21)—O(22)	122.0(5)	Ga(2)—O(32)—C(31)	123.9(2)
				O(22)—C(21)—C(22)	122.9(5)		

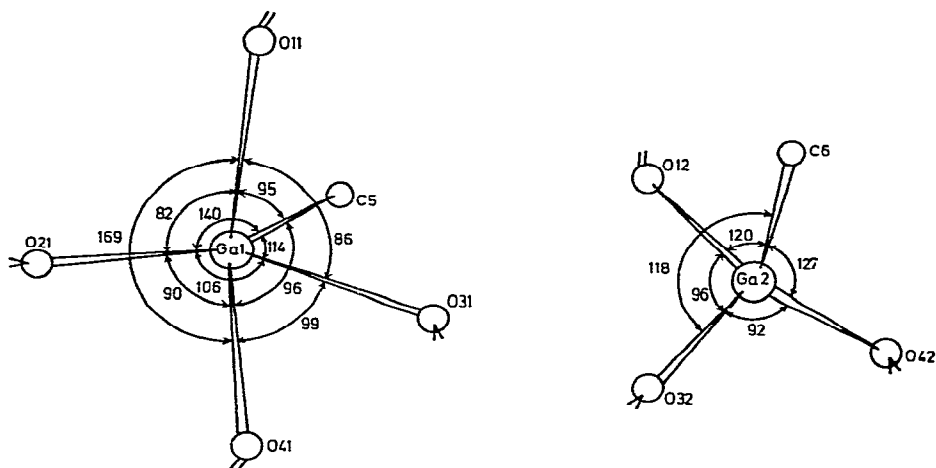


Fig. 3. Koordination der Galliumatome.

Die C—C-Bindungs­längen innerhalb der vier Acetatgruppen der asymmetrischen Einheit sind im Rahmen der angegebenen Fehler­grenzen gleich und entsprechen "normalen" Werten. Dagegen zeigen sich deutliche Unterschiede in den C—O-Abständen, welche am markantesten innerhalb der "freien" Acetatgruppe, wie auch im Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden Abständen von Acetatgruppen mit Brückenfunktion sind. Innerhalb der "freien" Acetatgruppe werden Werte beobachtet die für eine "ungestörte" C=O-Doppelbindung (C(21)—O(22) 119.4 pm) und eine C—O-Einfachbindung (C(21)—O(21) 131.1 pm) sprechen. Die C—O-Bindungsabstände der Brückenacetatgruppen liegen erwartungsgemäss zwischen diesen Abständen. Aber auch hier werden signifikante Unterschiede beobachtet: die beiden Abstände des Kohlenstoffs der Carboxylgruppe zu den an Ga(1) axial gebundenen Sauerstoffen sind gleich C(41)—O(41) 125.7 pm, C(11)—O(11) 125.5 pm) and deutlich kürzer als die Abstände dieser Kohlenstoffatome zu den an Ga(2) tetraedrisch koordinierten Sauerstoffen (C(41)—O(42) 129.1 pm, C(11)—O(12) 129.6 pm). Dagegen ist die Bindungslänge vom an Ga(1) äquatorial koordinierten Sauerstoff zum zugehörigen C-Atom grösser (C(31)—O(31) 127.3 pm) als der Abstand von C(31) zum an Ga(2) gebundenen Sauerstoff dieser Acetatgruppe (C(31)—O(32) 126.6 pm).

### Experimentelles

Zu einer Lösung von 2.10 g (0.011 mol)  $\text{Me}_3\text{Ga} \cdot \text{OEt}_2$  in 10 ml Benzol werden 2.5 g (0.041 mol)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in 10 ml Benzol unter Rühren langsam zuge­tro­pft. Bei Raumtemperatur ist die zunächst heftige Gasentwicklung nach Zu­gabe der Hälfte der Säure beendet. Der primär anfallende Niederschlag von  $(\text{CH}_3)_2\text{GaOOCCH}_3$  löst sich bei weiterer Säurezugabe unter volumetrisch kontrollierbarer Methanentwicklung in der Siedehitze wieder auf. Der nach Ab­ziehen des Lösungsmittels resultierende farblose Rückstand von  $\text{CH}_3\text{Ga}(\text{OOCCH}_3)_2$  wird aus einem Benzol/n-Hexan-Gemisch (1/4) umkristallisiert.



Analysenwerte: Gef. C, 29.1; H, 4.52; Ga, 34.0.  $C_5H_9GaO_4$  ber.: C, 29.61; H, 4.47; Ga, 34.37%. Die zur Strukturanalyse geeigneten Einkristalle sind durch nochmalige Kristallisation des gereinigten Materials erhalten worden. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit wurden sie unter Nujol separiert und in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte bei etwa  $-100^\circ C$  durch Optimieren von 20 ausgewählten Reflexen an einem Syntex-Einkristalldiffraktometer  $P2_1$  und anschließender Verfeinerung der Messwerte. Die Intensitätsmessung erfolgte ebenfalls bei etwa  $-100^\circ C$ . Von 4534 unabhängigen Reflexen wurden 968 mit einer Intensität  $I < 2 \sigma(I)$  bestimmt ( $2 \theta_{max} 60^\circ$ ,  $\omega$ -Scan, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung).

Die Atomformfaktoren bei Strukturfaktorenberechnungen wurden aus den Parameterwerten von Cromer und Mann [9] berechnet. Bei der Parameterverfeinerung waren die  $F_o$ -Werte mit Gewichten versehen die der Standardabweichung aufgrund des statistischen Fehlers der Messung angepasst waren ( $w = 1/\sigma_F$ ).

Sämtliche für die Strukturanalyse anfallenden Rechnungen erfolgten mit dem Programmsystem "X-Ray 76" [10] an den Rechenanlagen CDC 6600 und CYBER 174 des Universitätsrechenzentrums.

## Literatur

- 1 J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 378 (1970) 245; H.D. Hausen und H.U. Schwering, Z. Anorg. Allg. Chem., 398 (1973) 119.
- 2 H. Schrem und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 3 International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 4 H.D. Hausen, K. Mertz und J. Weidlein, J. Organometal. Chem., 67 (1974) 7.
- 5 G. Smith und J.L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 3907.
- 6 S.J. Rettig, A. Store und J. Trotter, Can. J. Chem., 53 (1975) 58.
- 7 S.J. Rettig, A. Store und J. Trotter, Can. J. Chem., 54 (1976) 1278.
- 8 C.K. Johnson, Ortep Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory Tennessee, 1965.
- 9 D. Cromer und G. Mann, Acta Cryst. A, 24 (1968) 321.
- 10 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, X-Ray System of Crystallographic Programs, University of Maryland, Maryland U.S.A., 1976.