

JOM 23764

Synthese von Galla-3-cyclopenten und Struktur von $[(3,4\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)\text{Ga}(\text{NEt}_2)]_2$

G.E. Herberich, U. Englert und D. Posselt

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1, D-52056 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 25. März 1993)

Abstract

Dichloro(dialkylamino)gallanes $[\text{GaCl}_2(\text{NEt}_2)]_2$ (**1a**) and $[\text{GaCl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_5\}]_2$ (**1b**) have been prepared from gallium trichloride and appropriate lithium dialkylamides. Compound **1b** reacts with LiMe to give the known compound $[\text{GaMe}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_5\}]_2$ (**2**). Treatment of **1a,b** with $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{THF})_2$ produces mixtures of dimeric and trimeric 1-(dialkylamino)-1-galla-3-cyclopentenes $[(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Ga}(\text{NR}_2)]_x$ ($x = 2, 3$) (**3a,b**) while with $\text{Mg}(2,3\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)(\text{THF})_2$, the dimeric 3,4-dimethyl derivatives $[(2,3\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)\text{Ga}(\text{NR}_2)]_2$ (**4a,b**) are obtained. The structure of **4a** has been determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Dichloro(dialkylamino)gallane $[\text{GaCl}_2(\text{NEt}_2)]_2$ (**1a**) und $[\text{GaCl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_5\}]_2$ (**1b**) wurden aus Galliumtrichlorid und den entsprechenden Lithium-dialkylamiden dargestellt. **1b** gibt mit LiMe die bekannte Verbindung $[\text{GaMe}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_5\}]_2$ (**2**). Die Umsetzung von **1a,b** mit $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{THF})_2$ liefert Gemische von dimeren und trimeren 1-(Dialkylamino)-1-galla-3-cyclopenten $[(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Ga}(\text{NR}_2)]_x$ ($x = 2, 3$) (**3a,b**) während mit $\text{Mg}(2,3\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)(\text{THF})_2$ die dimeren 3,4-Dimethyl-Derivate $[(2,3\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)\text{Ga}(\text{NR}_2)]_2$ (**4a,b**) erhalten werden. Die Struktur von **4a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

1. Einleitung

Die galliumorganische Chemie [1,2] hat durch das MOCVD-Verfahren im Rahmen der Halbleitertechnik [3] starke Impulse erhalten. Im Mittelpunkt des Interesses standen dabei Galliumtrimethyl und seine Chemie sowie besonders die durch ihre Amino-Funktion stabilisierten, dimeren oder trimeren Aminodiorganylgallane [1]. Gerade in jüngster Zeit sind hierzu einige wichtige Arbeiten erschienen [4–8].

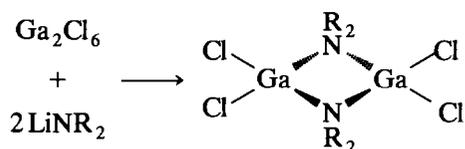
Galliumorganische Verbindungen mit labilisierten Ga–C-Bindungen, also mit Allyl- und Benzyl-Gruppen, sind praktisch nicht bekannt. Wir setzten uns hier zum Ziel, Galla-3-cyclopentene, also Verbindungen mit einem Allylgallan-Strukturelement, zu synthetisieren. Dazu wollten wir die stabilisierende Wirkung der Amino-Substituenten nutzen. Allgemein werden (Dialkylamino)diorganylgallane $[\text{R}_2\text{Ga}(\text{NR}'_2)]_2$ bequem aus

Triorganylgallanen GaR_3 und sekundären Aminen NHR'_2 bei erhöhter Temperatur erhalten [1,2], ein für unser Projekt von vornherein ungeeigneter Weg. Wir berichten hier zuerst über Dichloro(dialkylamino)gallane und dann über deren Umwandlung in (Dialkylamino)diorganylgallane. Erstaunlicherweise sind diese beiden Aspekte in der Literatur bisher nicht behandelt worden.

2. Dichloro(dialkylamino)gallane

Dihalogen[(trimethylsilyl)amino]gallane können aus Galliumtrihalogeniden (GaCl_3 , GaBr_3) durch Erwärmen mit (Trimethylsilyl)aminen erhalten werden. Im festen Zustand sind diese Verbindungen Dimere mit einem Ga_2N_2 -Vierring, wie durch Röntgenstrukturanalyse von $[\text{GaCl}_2\{\text{NMe}(\text{SiMe}_3)\}]_2$ [9] und $[\text{GaBr}_2\{\text{NH}(\text{SiMe}_3)\}]_2$ [10] nachgewiesen wurde. In Lösung wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein Dimer/Trimer-Gleichgewicht und für das Dimer ein *cis/trans*-Gleichgewicht nachgewiesen und vermessen [9].

Correspondence to: Prof. Dr. G.E. Herberich.

Schema 1. **1a**: R = Et; **1b**: R₂ = (CH₂)₅.

Wir haben Dichlor(dialkylamino)gallane **1a,b** aus GaCl₃ mit Lithium-dialkylamiden LiNR₂ in mäßigen Ausbeuten darstellen können (Schema 1). Diese Verbindungen sind ziemlich schwerlöslich. Die Diethylamino-Verbindung **1a** kann aus Hexan bei -30°C kristallisiert werden, während die Piperidino-Verbindung **1b** nur durch verlustreiche Vakuumsublimation isoliert werden konnte.

In den Massenspektren zeigen die Verbindungen **1a,b** als Peak höchster Masse den Molekülpeak des Dimeren. In den ¹H-NMR-Spektren findet man die α-Protonen der Dialkylamino-Gruppen im Vergleich zum Amin erwartungsgemäß zu tiefem Feld verschoben (Δδ = 0.26 für **1a**, 0.21 für **1b**).

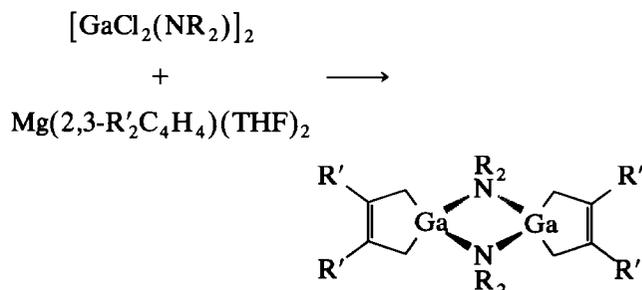
3. 1-(Dialkylamino)-1-galla-3-cyclopentene

Galliumorganische Verbindungen mit allylischen und benzyllischen Gruppen sollten besonders empfindlich sein. So konnte Triallylgallium aus Diallylquecksilber und metallischem Gallium zwar erhalten werden, aber seine Reindarstellung gelang nicht [11]. Für 1-Galla-3-cyclopentene ist ebenfalls eine geringe Beständigkeit zu erwarten.

Um zu zeigen, daß die Chlor-Atome in **1a,b** durch Organyl-Gruppen substituiert werden können, haben wir **1b** mit Methyllithium umgesetzt. Dabei wurde das schon bekannte Dimethylpiperidinogallan-Dimer **2** [12] glatt und in guter Ausbeute (81%) erhalten.

Die Umsetzung von **1a,b** mit Mg(C₄H₆)(THF)₂ und mit Mg(2,3-Me₂C₄H₄)(THF)₂ liefert Gemische von niedermolekularem und polymerem Material, aus dem unter großen Verlusten die reinen Dimeren **3a,b** und ihre Dimethyl-Derivate **4a,b** isoliert werden konnten (Schema 2). In diesen Verbindungen sind zwei Galla-3-cyclopenten-Ringe über einen zentralen Ga₂N₂-Ring in eine Dispiro-Struktur eingebunden. Damit haben wir erstmals Verbindungen mit einer Allylgallium-Teilstruktur in Substanz darstellen können.

Die Massenspektren zeigen die Molekülpeaks der Dimeren. Die Fragmentierung erfolgt in allen Fällen durch eine ganz bevorzugte Abspaltung von Butadien bzw. 2,3-Dimethylbutadien. Die NMR-Spektren der neuen Verbindungen sind im ganzen trivial. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **3a** treten jedoch zwei Signalsätze

Schema 2. **a**: R = Et; **b**: R₂ = (CH₂)₅; **3**: R' = H; **4**: R' = Me.

im Verhältnis 2:1 auf; die intensitätsschwächeren Signale sind jeweils um Δδ(¹³C) = 0.4–1.2 zu höherem Feld verschoben. Dies deutet darauf hin, daß bei **3a** in Lösung neben dem Dimer auch ein Trimer mit einem Ga₃N₃-Ring vorliegt. Bei **3b** sind diese Begleiter nur noch schwach, bei **4a,b** gar nicht mehr zu beobachten. **3a** ist die Verbindung mit den kleinsten organischen Gruppen; offenbar genügt schon eine geringe Vergrößerung des Raumbedarfs der organischen Reste, um das Dimer/Trimer-Gleichgewicht ganz auf die Seite der Dimeren zu verschieben.

4. Die Struktur von 1-(Diethylamino)-3,4-dimethyl-1-galla-3-cyclopenten (**4a**)

Die Struktur von **4a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1, Tabellen 1–3). Das Molekül von **4a** ist aus einem zentralen Ga₂N₂-Ring und zwei damit spiro-verknüpften Galla-3-cyclopenten-Ringen aufgebaut. Der zentrale Ga₂N₂-Ring (Ga–N = 200.7 pm, N–Ga–N = 87.6°, Ga–N–Ga 92.1°) zeigt eine leichte Faltung mit einem Winkel von 8.2(2)° zwischen den Ebenen Ga1, N1, Ga2 und Ga1, N2, Ga2. Die Koordinationsgeometrie am Gallium ist verzerrt te-

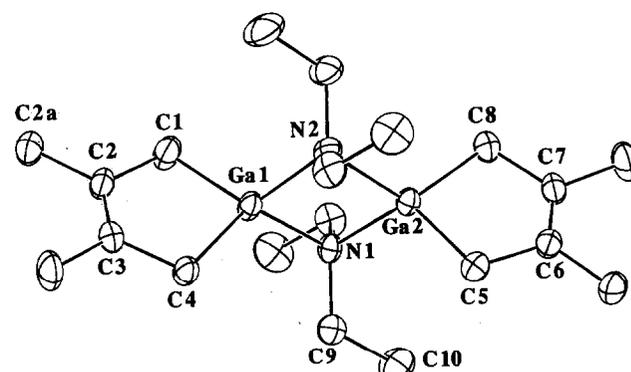
Abb. 1. Die Molekülstruktur von **4a** mit der kristallographischen Atomnummerierung.

TABELLE 1. Atomkoordinaten der verfeinerten Atome von 4a

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ga1	0.37656(5)	0.31502(2)	0.70609(3)	3.55(1)
Ga2	0.55606(5)	0.43782(2)	0.73678(3)	3.154(9)
N1	0.6039(4)	0.3418(2)	0.7169(2)	3.06(7)
N2	0.3252(4)	0.4123(2)	0.7109(2)	3.54(7)
C1	0.2571(5)	0.2594(2)	0.5898(3)	4.7(1)
C2	0.1759(5)	0.2103(2)	0.6451(3)	3.67(9)
C2a	0.0632(6)	0.1631(2)	0.5742(4)	5.0(1)
C3	0.2073(5)	0.2100(2)	0.7476(3)	3.59(9)
C3a	0.1315(6)	0.1631(3)	0.8087(4)	5.8(1)
C4	0.3250(5)	0.2579(2)	0.8137(3)	3.9(1)
C5	0.6641(5)	0.4797(2)	0.8692(3)	3.9(1)
C6	0.7543(5)	0.5358(2)	0.8335(3)	3.58(9)
C6a	0.8613(6)	0.5757(2)	0.9191(4)	5.2(1)
C7	0.7363(5)	0.5474(2)	0.7332(3)	3.7(1)
C7a	0.8202(6)	0.6035(2)	0.6920(4)	5.8(1)
C8	0.6268(5)	0.5055(2)	0.6518(3)	3.8(1)
C9	0.7170(5)	0.3127(2)	0.8085(3)	4.0(1)
C10	0.8897(5)	0.3372(3)	0.8272(4)	5.5(1)
C11	0.6537(5)	0.3311(2)	0.6194(3)	4.3(1)
C12	0.6918(6)	0.2599(2)	0.5990(4)	6.1(1)
C13	0.2263(5)	0.4380(3)	0.6111(4)	5.0(1)
C14	0.0502(6)	0.4171(3)	0.5871(4)	6.8(2)
C15	0.2596(5)	0.4298(2)	0.8008(3)	4.8(1)
C16	0.2328(7)	0.5038(3)	0.8112(4)	6.8(2)

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben, definiert als $4/3[a^2\beta_{11} + \dots + ab(\cos \gamma)\beta_{12}]$; in 10^4 pm^2 .

traedrisch (N–Ga–N = 87.6°, C–Ga–C = 94.5°, N–Ga–C 119.3°). Die äußeren Galla-3-cyclopenten-Ringe sind näherungsweise eben (größte vertikale Auslenkungen 5 pm). Die Interplanarwinkel zwischen den Ringen betragen 88.2(1)° an Ga1 und 90.1(1)° an Ga2. Die beobachteten Bindungslängen sind unauffällig.

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 4a

Ga1–N1	200.7(3)	Ga2–N1	200.9(3)
Ga1–N2	201.2(3)	Ga2–N2	200.3(3)
Ga1–C1	198.3(3)	Ga2–C5	197.2(3)
Ga1–C4	198.3(3)	Ga2–C8	197.2(3)
C1–C2	151.2(5)	C5–C6	158.2(5)
C2–C3	133.1(5)	C6–C7	133.5(5)
C3–C4	151.4(5)	C7–C8	150.7(5)
C2–C2a	151.1(5)	C6–C6a	150.8(5)
C3–C3a	150.7(5)	C7–C7a	152.2(5)
N1–C9	148.0(4)	N2–C13	148.5(4)
C9–C10	153.0(5)	C13–C14	153.2(5)
N1–C11	149.3(4)	N2–C15	150.0(4)
C11–C12	151.1(5)	C15–C16	152.0(5)
Ga1–N1–Ga2	92.1(1)	Ga1–N2–Ga2	92.1(1)
N1–Ga1–N2	87.5(1)	N1–Ga2–N2	87.7(1)
C1–Ga1–C4	94.4(1)	C5–Ga2–C8	94.6(1)

TABELLE 3. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von 4a

Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Ga}_2\text{N}_2$
Formelmass	448.0 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a (pm)	864.2(5)
b (pm)	2013.8(3)
c (pm)	1341.0(2)
β (°)	104.83(2)
V (nm ³)	2.256(2)
Z	4
$d_{\text{ber.}}$ (g cm ⁻³)	1.320
Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung, λ (pm)	Mo K α , 70.93
μ (cm ⁻¹)	23.9
Monochromator	Graphit
Kristallgröße (mm ³)	0.8 × 0.4 × 0.2
Messtemperatur (°C)	20
Abtastung (θ -Bereich(°))	ω ($3 < \theta < 25$)
Anzahl gemessener Reflexe	4325
N_o , Anzahl unabh. u. beob. R.	2842 ($I > 3\sigma(I)$)
N_p , Parameterzahl	218
R^a (R_w^b)	0.036 (0.046)
Restelektronendichte (e pm ⁻³) (etwa 100 pm von Ga)	0.6×10^{-6}

^a $R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$. ^b $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$.

5. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mit der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit.

¹H-NMR-Spektren wurden mit einem FT-Spektrometer (80 MHz, WP-80, Fa. Bruker), ¹³C-NMR-Spektren auf einem FT-Gerät (67.88 MHz, WH-270, Fa. Bruker) bei Raumtemperatur gg. internes TMS gemessen. Die Massenspektren wurden mit dem Elektronenstoß-Massenspektrometer MAT CH-5 DF (Fa. Varian) bei einer nominalen Elektronenenergie von 70 eV registriert.

5.1. Dichlor(diethylamino)gallan-Dimer (1a)

Zu 5.06 g (28.7 mmol) Galliumtrichlorid in 50 ml Hexan gibt man bei 0°C unter Rühren 2.27 g (28.7 mmol) Lithium-diethylamid und rührt dann 4 h bei Raumtemperatur. Dann wird filtriert und der Filterrückstand mit Hexan (10 × 20 ml) gewaschen. Die farblose bis schwach gelbe Hexan-Lösung wird dann bei -30°C aufbewahrt, wobei das Produkt (2.81 g, 46%) innerhalb von 2 d in Form langer farbloser Nadeln auskristallisiert; Schmp. 129–130°C, sublimiert im Hochvakuum bei 115°C, hydrolysiert an der Luft, löslich

in Hexan und Toluol, schwerlöslich in Diethylether. Gef.: C, 22.57; H, 4.65; N, 6.47. $C_8H_{20}Cl_4Ga_2N_2$ ber.: C, 22.58; H, 4.74; N, 6.58%.

MS: m/e ($I_{rel.}$) 426 (3; M), 214 (100; $GaCl_2NHEt_2^+$). 1H -NMR (C_6D_6): δ 2.90 (q, 4 CH_2), 0.73 (t, 4Me), $^3J = 6.9$ Hz. ^{13}C -NMR (67.88 MHz, C_6D_6): δ 42.6 (t, 140 Hz, 4 CH_2); 11.7 (q, 140 Hz, 4Me).

5.2. Dichlor(piperidino)gallan-Dimer (1b)

Zu 5.00 g (28.4 mmol) Galliumtrichlorid in 50 ml Hexan gibt man bei 0°C unter Rühren 2.59 g (28.4 mmol) Lithium-piperidid und rührt die Suspension 4 h bei Raumtemperatur. Das Feststoffgemisch wird dann abfiltriert, mit Hexan (5 \times 10 ml) gewaschen und getrocknet. Aus dem Feststoff sublimiert man bei 130°C im Hochvakuum 4.98 g (78%) analysenreines, farbloses, kristallines **1b**; Schmp. 140°C, Zers. > 185°C, hydrolysiert an der Luft langsam, löslich in Toluol, schwerlöslich in Hexan und Diethylether. Gef.: C, 26.51; H, 4.57; N, 6.07. $C_{10}H_{20}Cl_4Ga_2N_2$ ber.: C, 26.72; H, 4.48; N, 6.23%.

MS: m/e ($I_{rel.}$) 413 (21; M - Cl), 224 (100; $GaCl_2N(CH_2)_5^+$). 1H -NMR (C_6D_6): δ 2.81 (m br, 4N CH_2); 1.31 (m br, 4 CH_2); 0.98 (m br, 2 CH_2). ^{13}C -NMR (67.88 MHz, C_6D_6): δ 51.8 (t, 136 Hz, 4N CH_2); 26.1 (t, 136 Hz, 4 CH_2); 22.7 (t, 136 Hz, 2 CH_2).

5.3. Dimethyl(piperidino)gallan-Dimer (2)

Zu einer Suspension von 1.00 g (2.22 mmol) **1b** in 20 ml Diethylether gibt man unter Rühren bei 0°C LiMe (6.2 ml, 9.8 mmol, in Et_2O) und rührt dann 16 h bei Raumtemperatur. Danach zieht man das Lösungsmittel im Hochvakuum ab, nimmt mit 15 ml Toluol auf, filtriert durch eine mit Seesand belegte G3-Fritte und wäscht mit 5 ml Toluol nach. Das farblose Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Umkristallisieren des festen Rückstands aus 30 ml Hexan bei -70°C ergibt 0.66 g (81%) **2** in farblosen, luftempfindlichen Nadeln; Schmp. 96°C, sublimiert bei 90–100°C im Hochvakuum, löslich in Toluol, Hexan und Diethylether. Gef.: C, 45.64; H, 8.90; N, 7.64. $C_{14}H_{32}Ga_2N_2$ ber.: C, 45.71; H, 8.77; N, 7.62%.

MS und 1H -NMR: wie in Ref. 7. ^{13}C -NMR (67.88 MHz, C_6D_6): δ 52.0 (t, 135 Hz, 4N CH_2); 27.1 (t, 135 Hz, 4 CH_2); 24.6 (t, 135 Hz, 2 CH_2); -9.3 (q, 119 Hz, 4GaMe).

5.4. 1-(Diethylamino)-1-galla-3-cyclopenten-Dimer (3a)

Zu einer Suspension von 2.48 g (11.1 mmol) $Mg(C_4H_6)(THF)_2$ [13] in 60 ml Toluol tropft man bei -20°C unter Rühren in 2 h 1.88 g (4.42 mmol) **1a** in 20 ml Toluol, rührt noch 1 h bei -20°C, dann noch 1 h bei Raumtemperatur. Man filtriert die Suspension

durch eine mit Seesand belegte G3-Fritte, zieht das Lösungsmittel des gelb bis schwach orangefarbenen Filtrats im Hochvakuum ab und trocknet 12 h im Hochvakuum. Der erhaltene Feststoff (1.54 g) besteht aus **3a** und einem Polymer (breites Signal bei $\delta(^1H)$ 4.0–4.2 in C_6D_6). Die daraus mit Hexan (30 ml, dann 2 \times 10 ml) extrahierbare Fraktion (0.70 g) wird bei 150–170°C im Hochvakuum gegen einen tiefgekühlten Finger sublimiert und liefert so analysenreines, farbloses, mikrokristallines **3a** (0.19 g, 10%); Schmp. 80°C, Zers. > 150°C, ziemlich luftbeständig, gut löslich in Toluol und Chloroform, mäßig löslich in Hexan und Diethylether. Gef.: C, 48.81; H, 8.06; N, 6.88. $C_{16}H_{32}Ga_2N_2$ ber.: C, 49.04; H, 8.23; N, 7.15%.

MS: m/e ($I_{rel.}$) 392 (4; M), 284 (100; $Ga_2(NEt_2)_2^+$). 1H -NMR (C_6D_6): δ 6.52 (m, 2 3-/4-H); 1.05 (d, 4 2-/5-H); $^3J = 1.0$ Hz für Ga-C-Ring; 2.71 (q, 4N CH_2); 0.75 (t, 4Me), $^3J = 7.1$ Hz für NEt_2 ; Doppelresonanz-Experiment: Beim Einstrahlen in das Signal für die Protonen 3-/4-H erscheint das Signal für 2-/5-H als Singulett. ^{13}C -NMR (67.88 MHz, $CDCl_3$): δ 133.0 und 132.5 (d, 150 Hz, C-3/4), 9.8 und 9.4 (t, 124 Hz, C-2/5); 44.2 und 43.0 (t, 140 Hz, 4N CH_2), 12.5 und 12.0 (q, 126 Hz, 4Me).

5.5. 1-Piperidino-1-galla-3-cyclopenten-Dimer (3b)

Wie bei **3a** erhält man aus 5.54 g (24.9 mmol) $Mg(C_4H_6)(THF)_2$ und 5.10 g (11.3 mmol) **1b** 2.59 g (55%) farbloses Rohprodukt, bzw. nach der Sublimation 0.47 g (10%) farbloses, feinkristallines **3b**; Schmp. 84°C, Zers. > 150°C unter Abscheidung von metallischem Gallium, ziemlich luftbeständig, gut löslich in Toluol und Chloroform, mäßig löslich in Hexan und Diethylether. Gef.: C, 51.76; H, 7.63; N, 6.59. $C_{18}H_{32}Ga_2N_2$ ber.: C, 51.98; H, 7.76; N, 6.74%.

MS: m/e ($I_{rel.}$) 416 (6; M), 308 (100; $Ga_2(NC_5H_{10})_2^+$). 1H -NMR (C_6D_6): δ 6.57 (m, 2 3-/4-H); 1.10 (d, $^3J = 1.1$ Hz, 4 2-/5-H); 2.67 (m, 4 N CH_2); 1.18 (m, 6 CH_2); Doppelresonanz-Experiment wie für **3a**. ^{13}C -NMR (67.88 MHz, $CDCl_3$): δ 133.3 (d, 157 Hz, C-3/4); 8.6 (t, 124 Hz, C-2/5); 53.4 (t, 136 Hz, 4N CH_2); 26.6 (t, 127 Hz, 4 CH_2); 24.1 (t, 128 Hz, 2 CH_2).

5.6. 1-(Diethylamino)-1-galla-3,4-dimethyl-3-cyclopenten-Dimer (4a)

Wie bei **3a** setzt man bei -30°C 4.87 g (19.4 mmol) $Mg(2,3-Me_2C_4H_4)(THF)_2$ [14] in 80 ml Toluol mit 3.45 g (8.1 mmol) **1a** in 20 ml Toluol um. Man trennt die unlöslichen Magnesium-Salze durch Filtrieren durch eine G3-Fritte ab, zieht das Lösungsmittel des dunkelgelben Filtrats vollständig ab und extrahiert den Rückstand mit Hexan (40 ml, dann 2 \times 10 ml). Einengen auf die Hälfte des Volumens und Kühlen auf -70°C liefert 1.49 g (41%) **4a** in farblosen,

quaderförmigen Kristallen; Schmp. 93°C, Zers. > 165°C, luftbeständig, gut löslich in Toluol, Hexan und Chloroform. Gef.: C, 53.49; H, 8.82; N, 6.10. $C_{20}H_{40}Ga_2N_2$ ber.: C, 53.62; H, 9.00; N, 6.25%.

MS: m/e ($I_{rel.}$) 448 (45; M), 366 (100; M - C_6H_{10}). 1H -NMR (C_6D_6): δ 2.03 (m br, 4Me); 1.17 (m, $^4J = 1.1$ Hz, 4 2-/5-H); 2.76 (q, 4NCH₂); 0.79 (t, 4Me); $^3J = 7.0$ Hz; Doppelresonanz-Experiment: Beim Einstrahlen in das Signal der Methyl-Protonen 3-/4-Me erscheint das Signal für 2-/5-H als Singulett. ^{13}C -NMR (67.88 MHz, $CDCl_3$): δ 132.0 (s, C-3/4); 21.5 (q, 126 Hz, 3-/4-Me); 19.7 (t, 124 Hz, C-2/5); 44.3 (t, 136 Hz, 4NCH₂); 12.6 (q, 126 Hz, 4Me).

5.7. 1-Piperidino-1-galla-3,4-dimethyl-3-cyclopenten-Dimer (4b)

Wie bei 4a erhält man aus 6.68 g (26.7 mmol) $Mg(2,3-Me_2C_4H_4)(THF)_2$ in 100 ml Toluol und 5.00 g (11.1 mmol) 1b in 40 ml Toluol (ein Teil des Produkts kristallisiert bereits beim Einengen der Hexanlösung aus) 1.89 g (36%) 4b in farblosen Kristallen; Schmp. (Zers.) > 179°C, allgemeine Eigenschaften wie bei 4a. Gef.: C, 55.87; H, 8.66; N, 5.83, $C_{22}H_{40}Ga_2N_2$ ber.: C, 55.98; H, 8.54; N, 5.93%.

MS: m/e ($I_{rel.}$) 472 (5; M), 153 (100; $Ga(NC_5H_{10})^+$). 1H -NMR (C_6D_6): δ 2.70 (m br, 4 NCH₂); 2.08 (m br, 2 3-/4-Me); 1.22 (m br, 4 2-/5-H und 6 CH₂). ^{13}C -NMR (67.88 MHz, $CDCl_3$): δ 132.2 (s, C-3/4); 21.6 (q, 124 Hz, 2 3-/4-Me); 18.3 (t, 125 Hz, C-2/5); 53.4 (t, 136 Hz, 4NCH₂); 26.6 (t, 127 Hz, 4CH₂); 24.2 (t, 124 Hz, CH₂).

5.8. Zur Strukturbestimmung von 4a

Die Parameter der Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 3. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (Programm MULTAN [15]) und mit Differenz-Fourier-Synthesen gelöst (Programmsystem SDP) [16]. Eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von PSI-Scans [17] und eine Extinktionskorrektur [18] wurden durchgeführt. In der abschließenden Verfeinerung wurden alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop verfeinert; die H-Atome wurden in berechneten Lagen (C-H 98 pm) mit vorgegebenen Temperaturfaktoren ($B_{iso}(H) = 1.3 \times B_{iso}(C)$) mitgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische In-

formation mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57236, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn Dr. M. Hostalek, Fa. E. Merck, Darmstadt, für Anregungen und materielle Hilfe. Diese Arbeit wurde ferner durch den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Literatur

- 1 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organogallium Compounds, Part 1, Syst.-No. 36, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- 2 D.G. Tuck, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Band 3, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 1239.
- 3 A.H. Cowley und A. Jones, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1235; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1208.
- 4 D.A. Atwood, A.H. Cowley, P.R. Harris, R.A. Jones, S.U. Koschmieder, C.M. Nunn, J.L. Atwood und S.G. Bott, *Organometallics*, 12 (1993) 24.
- 5 D.A. Atwood, R.A. Jones, A.H. Cowley, S.G. Bott und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 434 (1992) 143.
- 6 J.T. Park, Y. Kim, J. Kim, K. Kim und Y. Kim, *Organometallics*, 11 (1992) 3320.
- 7 M.J. Almond, M.G.B. Drew, C.E. Jenkins und D.A. Rice, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 5.
- 8 O.T. Beachley, Jr., M.J. Noble, M.R. Churchill und C.H. Lake, *Organometallics*, 11 (1992) 1051.
- 9 W.R. Nutt, J.A. Anderson, J.D. Odom, M.M. Williamson und B.H. Rubin, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 159.
- 10 W.R. Nutt, J.S. Blanton, F.O. Kroh und J.D. Odom, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2224.
- 11 J.P. Oliver und L.G. Stevens, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 953.
- 12 B. Sen und G.L. White, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 2207.
- 13 K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 201.
- 14 H. Yasuda, Y. Nakano, K. Natsukawa und H. Tani, *Macromolecules*, 11 (1978) 586.
- 15 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN 80*, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York, UK und Louvain, Belgien, 1980.
- 16 B.A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University, Delft 1978; SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- 17 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 24 (1968) 351.
- 18 W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1139.