

JOM 23902

Darstellung und Struktur monomerer N-borylierter Galliumamide

Gerald Linti

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Mai 1993)

Abstract

The reaction of N-lithiated aminoboranes of type $R_2BN(^tBu)Li$ ($R = Me, Mes$) with Diorganylgallium chlorides R'_2GaCl ($R' = Me, Et, CH_2C(Ph)Me_2$) yields the N-borylated gallium amides $R'_2GaN(^tBu)BR_2$. A single crystal X ray structure determination did show the molecule $Mes_2BN(^tBu)GaEt_2$ to be monomeric with trigonal planar coordinated gallium, nitrogen and boron atoms. The BN bond length is short (1.384(6) Å), the GaN bond length is rather long (1.937(3) Å), although the nitrogen is non bridging. The described compounds are the first well characterized examples of monomeric gallium monoamides, on the other hand they represent a new class of compounds having two different elements of the III main group bound to one nitrogen atom.

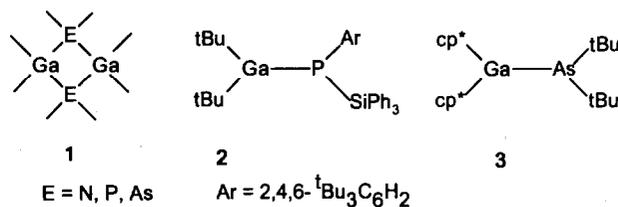
Zusammenfassung

Die Umsetzung von N-lithiierten Aminoboranen des Types $R_2BN(^tBu)Li$ ($R = Me, Mes$) mit Diorganylgalliumchloriden R'_2GaCl ($R' = Me, Et, CH_2C(Ph)Me_2$) ergibt am Stickstoff-Atom borylierte Galliumamide $R'_2GaN(^tBu)BR_2$. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab, daß das Molekül $Mes_2BN(^tBu)GaEt_2$ monomer vorliegt und trigonal planar koordinierte Gallium-, Stickstoff- und Bor-Atome enthält. Die BN-Bindung ist kurz (1.384(6) Å), die GaN-Bindung ist dagegen lang (1.937(3) Å), wenn man berücksichtigt, daß das Stickstoff-Atom nicht verbrückend zwischen zwei Gallium-Atomen wirkt. Diese Verbindungen sind nicht nur erste Beispiele für monomere Galliummonoamide, sondern auch erste Vertreter einer Verbindungsklasse, bei der zwei verschiedene Elemente der III. Hauptgruppe an ein Stickstoff-Atom gebunden sind.

Key words: Boron; Gallium; Amide; Crystal structure

1. Einleitung

Verbindungen des Galliums mit Elementen der V. Hauptgruppe werden in letzter Zeit intensiv untersucht. Dabei steht ihre potentielle Eignung als Precursor-Moleküle für Verbindungen GaE ($E = N, P, As$) im Vordergrund [1]. Bei den schwereren Elementen Phosphor und Arsen sind inzwischen sowohl oligomere 1 als auch monomere Vertreter 2 und 3 bekannt. Aminoor-ganylverbindungen des Aluminiums und Galliums liegen in der Regel oligomer vor. Dies belegt eine Reihe von Strukturen des Typs $(R_2N-ER'_2)_2$ ($E = Al$ [2], Ga [3]).



Beim Aluminium wurde kürzlich über monomere Monoamide $^tBu_2Al-NR(R')$ ($R, R' = Mes, 2,6$ -Diisopropylphenyl, Adamantyl und $SiPh_3$) berichtet [4], doch gibt es bisher keine strukturellen Daten für monomere Aminogallane $R_2N-ER'_2$. Hingegen kennt man bei Trisaminoverbindungen dieser Elemente sowohl dimere Vertreter wie z.B. $[Ga(NMe_2)_3]_2$ [5] als auch die monomeren $E[N(SiMe_3)_2]_3$ ($E = Al$ [6], Ga [7]). In dieser Arbeit wird über monomere Aminogallane des

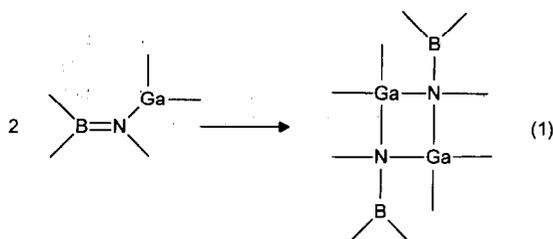
Correspondence to: Dr. G. Linti.

* Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

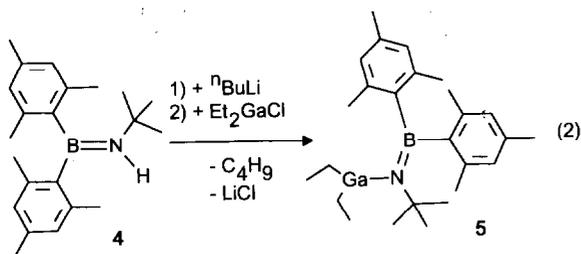
Typs $R_2Ga-N(BR')_2R''$ berichtet, eine Verbindungs-kategorie, die es ermöglicht, die Konkurrenz zwischen Bor und einem schwereren Element der III. Hauptgruppe um ein Stickstoff-Atom zu untersuchen.

2. Reaktionen und Ergebnisse

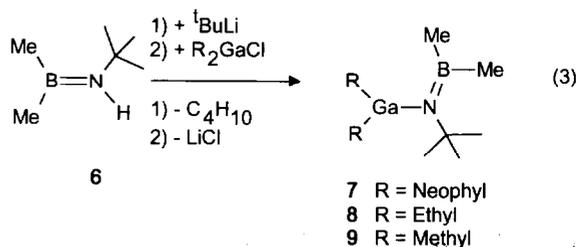
Der Aminorest $[Mes_2BN^tBu]^-$ sollte besonders geeignet sein, um monomere Strukturen bei Aminogallanen zu stabilisieren, weil sein Raumanspruch sehr hoch ist, und durch die $BN(\pi)$ -Bindung das freie Elektronenpaar am Stickstoff-Atom für eine Dimerisierung nach Gl. (1) (in der Zeichnung wurde auf die Angabe von Formalladungen verzichtet) nicht verfügbar sein sollte. Ein ähnliches Aminoboran haben bereits Power *et al.* [8] zur Darstellung von niederkoordinierten Übergangsmetallamiden wie $Mn[N(Ph)BMes_2]_2$ ausgenutzt.



Nach N-Lithiierung des Aminoborans **4** führt die Umsetzung mit Diethylgalliumchlorid in Hexan nach Gl. (2) zu **5**, das als farblose, kristalline Verbindung



isoliert wird. Frühere Arbeiten von Nöth *et al.* [9] zeigten, daß auch Aminoborane mit Methylresten am Bor-Atom, wie z.B. die im Vergleich zu **4** sterisch erheblich weniger anspruchsvolle Verbindung **6**, am Stickstoff lithiierbar sind. Nach Umsetzung von metalliertem **6** mit Bisneophylgalliumchlorid [3b] (neophyl = 2-Methyl-2-phenylpropyl) gemäß Gl. (3) konnte das Aminogallan **7** als gelbliches Öl isoliert werden. Wurde **6** nach Lithiierung mit Diethylgalliumchlorid zur Reaktion gebracht, bildete sich wieder das gewünschte Aminogallan **8**, diesmal als eine bei 40°C/0.01 Torr destillierbare Flüssigkeit. Analog reagierte Dimethylgalliumchlorid zu der ebenfalls leicht flüchtigen Verbindung **9**.



3. Spektroskopische Charakterisierung

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **5** in benzolischer Lösung zeigt ein Signal bei $\delta = 41.0$, d.h. im Vergleich mit **4** ($\delta = 41.3$) erfolgt praktisch keine Veränderung der Abschirmung am Bor-Kern. $\delta^{11}B$ ist weiterhin im typischen Bereich für Aminodiarylborane [10] mit starker $BN(\pi)$ -Bindung. Die ^{11}B -NMR-Resonanzen von **7** ($\delta = 44.0$), **8** ($\delta = 43.1$) und **9** ($\delta = 42.6$) liegen – im Vergleich mit der von **6** ($\delta = 45.1$) – etwas zu hohem Feld verschoben. Die ^{11}B -chemische Verschiebung wird damit zum eindeutigen Indiz für monomeres **5**, **7**, **8** und **9**. Für Dimere, wie in Gl. (1) formuliert, wäre nämlich wegen der aufgehobenen Bor-Stickstoff- (π) -Wechselwirkung eine deutlich zu tieferem Feld verschobene Resonanz zu erwarten. Als Vergleichsverbindungen können hier die Addukte $Me_2B-NMe_2 \cdot ECl_3$ ($E = Al, Ga$) [11] herangezogen werden. Für diese werden chemische Verschiebungen um $\delta^{11}B = 74$ gefunden. Betrachtet man die N-borylierten Aminogallane als Element-Homologe der Bis(diorganylboryl)amine, zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Für letztere findet man $\delta^{11}B$ -Werte, die um mehr als 10 ppm bei tieferem Feld liegen [10]. Aus den ^{11}B -NMR-Daten dieser Verbindungen kann somit das Auftreten einer Gallium-Stickstoff- $pp(\pi)$ -Wechselwirkung bei dieser Substanzklasse ausgeschlossen werden. Wie man schon von den Größenverhältnissen der Atompaaire B/N und Ga/N her erwarten kann, ist die $BN(\pi)$ -Bindung zu stark, als daß das Gallium am "freien" Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms in dieser Konkurrenzsituation partizipieren könnte. Einer kurzen Erklärung bedarf die beobachtete Hochfeldverschiebung der Signale der borylierten Aminogallane in den ^{11}B -NMR-Spektren. Üblicherweise bedingt der Übergang von einem primären Aminoboran $R_2B-N(H)R'$ zu einem sekundären $R_2B-NR'_2$ eine Tiefeldverschiebung um etwa 3 ppm [10]. Der im Vergleich zur Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung stärker ionische Charakter der Gallium-Stickstoff-Bindung führt zu einer induktiven Verstärkung der Bor-Stickstoff-Bindung und damit zu einer Verschiebung zu höherem Feld.

Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **5** sind mit einer monomeren Struktur konsistent. Für die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome der beiden Mesitylgruppen werden bei Raumtemperatur getrennte Signalsätze beobachtet, für die der galliumgebundenen Ethylgruppen jedoch nur einer. Dies zeigt eine gehinderte Rotation um die BN-Bindung, aber eine freie Rotation um die GaN-Bindung an. Diese kann auch bei -80°C nicht eingefroren werden, wie ^1H - und ^{13}C -Tiefemperatur-NMR-Spektren zeigten. Auffällig bei den ^1H -NMR-Daten ist der relativ große Verschiebungsunterschied für die *para*-ständigen Methylgruppen der Mesitylreste von $\Delta^1\text{H} = 0.21$, während die *ortho*-ständigen nur um $\Delta^1\text{H} = 0.01$ getrennt erscheinen. Der Einfluß der unsymmetrischen Substitution am Stickstoff-Atom sollte aber eigentlich für die *o*-Substituenten am deutlichsten sein. Ein zweidimensionales ^1H - ^1H -korreliertes NOESY-Spektrum gestattete die Zuordnung der bei tieferem Feld erscheinenden Mesitylgruppe als *trans*-ständig zum Gallylsubstituenten. Andererseits zeigt das Spektrum, daß die Tieffeld-*para*-Methylgruppe in räumlicher Nähe zu den galliumgebundenen Ethylgruppen steht, während die andere keinerlei NOE-Wechselwirkungen (Nuclear Overhauser Effect) zu H-Atomen der Stickstoff-Substituenten zeigt. Dies gibt die Erklärung der obengenannten Verschiebungsdifferenz für die *para*-Methylgruppen.

Analog sind die NMR-Daten für **7**, **8** und **9**. In allen drei Molekülen werden sowohl im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale für die borgebundenen Methylgruppen beobachtet, aber nur ein Signalsatz für die Gallium-Substituenten. Bei **7** allerdings treten sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale für die diastereotopen Methylgruppen der Neophylreste auf.

4. Röntgenstrukturanalyse von **5**

Eine Röntgenstrukturanalyse [12] von **5** zeigte, daß die in Lösung vorliegende monomere Struktur auch im Kristall erhalten bleibt. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die Atomkoordinaten sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Das Molekül (Abb. 1) besitzt trigonal planar koordinierte Ga-, N- und B-Atome mit Winkelsummen von 358.0° , 359.7° bzw. 359.9° . Der BN-Bindungsabstand ist mit $1.384(6)$ Å kurz und zeigt zusammen mit der relativ geringen Abwinkelung der GaNC19-Ebene zur C1BC10-Ebene von 18.9° eine starke BN-(π)-Wechselwirkung an. Der GaN-Abstand beträgt $1.937(3)$ Å; die Verdrillung der C23GaC25-Ebene zur BNC19-Ebene um 69.7° ist beträchtlich.

Die GaN-Bindung in **5** ist zwar kürzer als die GaN-Bindung zu den verbrückenden N-Atomen in z.B.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel ($^\circ$) (Standardabweichungen in Klammern)

Ga-N	1.937(3)	Ga-C23	1.980(6)
Ga-C25	1.961(8)	B-N	1.384(6)
B-Cl	1.607(6)	B-C10	1.625(5)
N-C19	1.483(5)		
C23-Ga-C25	118.2(3)	C23-Ga-N	123.3(2)
C25-Ga-N	116.5(2)	Ga-N-B	107.6(3)
Ga-N-C19	118.7(3)	C19-N-B	133.4(3)
C1-B-C10	119.8(3)	C1-B-N	112.0(3)
C10-B-N	112.0(3)		

$[\text{Me}_2\text{GaN}(\text{H})^t\text{Bu}]_2$ [**3a**] (2.012 Å) oder $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$ [**5**] (2.005 bzw. 2.021 Å), aber deutlich länger als die zu den terminalen N-Atomen in diesem Trisamid (1.861 bzw. 1.849 Å). Auch das monomere Trisaminogallan $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [**7**], die einzige Vergleichsverbindung mit dreifachkoordinierten Ga- und N-Atomen, besitzt mit $1.857(8)$ Å erheblich kürzere GaN-Abstände. Diese Trisamide bieten aber keine gute Vergleichsmöglichkeit, da zusätzliche elektronegative Reste allgemein zu einer Bindungsverkürzung führen. Der Gallium-Stickstoff-Abstand in **5** ist erheblich länger, als der nach einer modifizierten Shomaker-Stevenson-

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **5**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ga	4297(1)	4537(1)	2195(1)	48(1)
B	2900(5)	6780(4)	2540(3)	33(1)
N	4429(3)	6561(3)	2440(2)	36(1)
C(1)	2368(4)	8204(4)	3028(2)	36(1)
C(2)	2613(4)	8751(4)	3939(2)	37(1)
C(3)	2027(5)	9926(4)	4340(2)	43(1)
C(4)	1244(5)	10623(4)	3872(3)	42(1)
C(5)	1046(5)	10099(4)	2986(3)	43(1)
C(6)	1586(4)	8917(4)	2553(2)	38(1)
C(7)	3460(5)	8096(5)	4517(3)	48(2)
C(8)	666(6)	11925(5)	4340(3)	62(2)
C(9)	1321(6)	8415(5)	1563(3)	58(2)
C(10)	1553(4)	5308(4)	2117(2)	35(1)
C(11)	462(4)	4651(4)	2613(3)	39(1)
C(12)	-531(5)	3343(5)	2237(3)	49(2)
C(13)	-531(5)	2606(5)	1364(3)	52(2)
C(14)	466(5)	3261(5)	874(3)	50(2)
C(15)	1493(4)	4593(4)	1212(3)	41(1)
C(16)	365(5)	5318(5)	3561(3)	50(2)
C(17)	-1612(6)	1155(6)	994(4)	78(2)
C(18)	2377(5)	5243(5)	560(3)	52(2)
C(19)	6009(5)	7548(4)	2559(3)	45(1)
C(20)	6667(7)	7367(6)	1668(4)	84(2)
C(21)	7105(6)	7145(6)	3170(5)	81(3)
C(22)	5974(5)	9105(5)	2916(4)	66(2)
C(23)	5100(6)	3442(6)	1149(3)	70(2)
C(24)	4172(8)	1900(6)	829(5)	112(3)
C(25)	3921(7)	3688(6)	3180(4)	78(3)
C(26)	5196(7)	3094(7)	3455(4)	133(5)

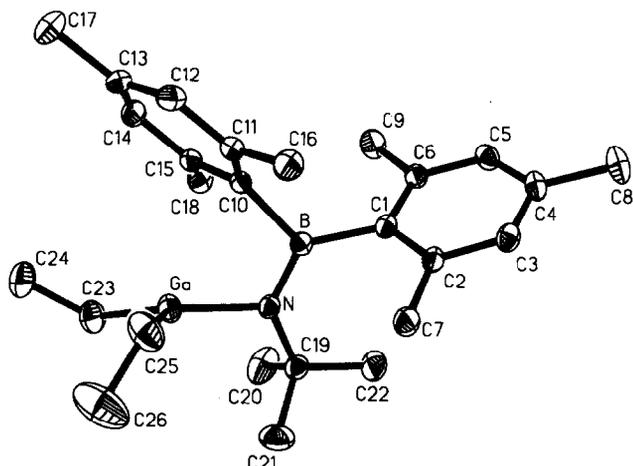


Abb. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **5** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Formel [13] für eine Gallium–Stickstoff-Einfachbindung ($r[\text{GaN}] = 1.80 \text{ \AA}$) abgeschätzte. Dies dürfte auf die Anhäufung sterisch anspruchsvoller Gruppen am Stickstoff-Atom zurückzuführen sein. Zusammenfassend gesagt, die nahezu orthogonale Stellung des unbesetzten p-Orbitals am Gallium zur BN-(π)-Bindung und die kurze BN-Bindung schließen eine GaN- π -Bindung aus.

Die beiden Mesitylgruppen am Bor-Atom sind um 75° gegeneinander verdreht, was typisch für Mesitylbor-Verbindungen ist, wie das Beispiel $\text{Mes}_2\text{B-NH}_2$ zeigt [14]. Ebenso erweist sich, wie in Lösung vermutet, daß eine Mesitylgruppe stärker ins Molekül eingebettet ist als die andere.

Die hier vorgestellten monomeren Aminogallane sind erste Beispiele für Moleküle mit der Atomabfolge B–N–E, wobei E ein schwereres Element der Gruppe 13 ist. Besonders bei **5** zeigte sich, daß selbst so sperrige Reste wie Mesityl am Bor und tert-Butyl am Stickstoff keine so starke Verdrillung um die BN-Bindung erzwingen können, daß eine Ga–N-(π)-Bindung ermöglicht wird. Mit dieser Verbindungsklasse ist die Grundlage für die weitere Untersuchung dieser Konkurrenzsituation und des sterischen und elektronischen Einflusses von Boryl-Substituenten auf Gallium–Stickstoff-Verbindungen geschaffen. *

5. Experimenteller Teil

Für die NMR-Messungen stand ein Bruker AC-200 und JEOL GSX 400 NMR-Spektrometer zur

* Bemerkung beim Korrektur: Inzwischen wurden weitere monomere Diorganogalliumamide mit GaN-abständen von 1.847 bis 1.906 Å beschrieben: K.M. Waggoner, K. Ruhlandt-Sange, R.J. Wehmschulte, X. He, M.M. Olmstead und P.P. Power, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 2557.

Verfügung. Standards sind TMS (^1H , ^{13}C) und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B). Massenspektren wurden mit einem Atlas CH7-Spektrometer aufgenommen. Zur Röntgenstrukturanalyse wurde ein Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer und das SHELXTL PLUS Programmpaket verwendet. Alle präparativen Arbeiten wurden mit Schlenktechniken unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden. Nach Literaturvorschriften wurden erhalten $\text{Mes}_2\text{BN}(\text{H})^t\text{Bu}$ [15], $\text{Me}_2\text{BN}(\text{H})^t\text{Bu}$ [16], Et_2GaCl [17] und $\text{Neophyl}_2\text{GaCl}$ [3b]; Me_2GaCl wurde *in situ* dargestellt.

5.1. Darstellung von [tert-Butyl(dimesitylboryl)amino]-diethylgallium (**5**)

Zu einer Lösung von 0.60 g (1.86 mmol) $\text{Mes}_2\text{BN}(\text{H})\text{CMe}_3$ in 20 ml Hexan wurden bei RT unter Rühren 1.2 ml einer 1.56 m Lösung von $^n\text{BuLi}$ in Hexan getropft. Zur Vervollständigung der Metallierung wurde die Mischung 2h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf RT wurden zu dieser Lösung 0.29 g (1.80 mmol) Et_2GaCl in 5 ml Hexan langsam zugefügt. Dabei bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach weiteren 8h Rühren, Abfiltrieren und Einengen des Filtrats kristallisierten bei -30°C 0.54 g **5** (67%), Fp. $106\text{--}107^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BGaN}$ (448.1): ber. C, 69.68; H, 9.22; N, 3.13; gef. C, 70.16; H, 8.44; N, 3.32%. NMR-Daten (C_6D_6): $\delta^1\text{H} = 6.80, 6.89$ (s, 4 H, *m*-H), 2.46, 2.45 (s, 12 H, *o*- CH_3), 2.21, 2.00 (s, 6H, *p*- CH_3), 1.20 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.05 (t, $^3J(\text{HH}) = 8 \text{ Hz}$, 6H, CH_2CH_3), 0.57 (q, $^3J(\text{HH}) = 8 \text{ Hz}$, 4H, CH_2CH_3). $\delta^{13}\text{C} = 144.4, 139.6$ (*o*-C), 142.1, 138.4 (br., *i*-C), 139.9, 136.1 (*p*-C), 130.7 (*m*-C), 55.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.8, 23.9 (*o*- CH_3), 21.2, 20.9 (*p*- CH_3), 10.7 (CH_2CH_3), 9.8 (CH_2CH_3). $\delta^{11}\text{B} = 41.0$ ($h_{1/2} = 430 \text{ Hz}$). MS (25 eV, ^{69}Ga , ^{11}B): m/z 419 ($\text{M-C}_2\text{H}_4$, 20%), 216 ($\text{MesBN}(\text{H})\text{GaH}_2$, 100%).

5.2. Darstellung von [tert-Butyl(dimethylboryl)amino]-bis(2-methyl-2-phenyl-propyl)gallium (**7**)

Eine Lösung von 1.39 g (3.1 mmol) $(\text{PhMe}_2\text{CCH}_2)_2\text{GaCl}$ in 50 ml Pentan wurde bei RT zu einer Lösung von N-Lithio-tert-butylaminodimethylboran in 30 ml Pentan (*in situ* dargestellt, wie bei **8** beschrieben, aus 0.37 g (3.1 mmol) **6** und 2.1 ml einer 1.50 m $^t\text{BuLi}$ -Lösung in Pentan) getropft. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach weiterem 15-stündigem Rühren wurde vom Ungelösten abfiltriert, und das Pentan im ÖV abkondensiert. Zurück blieben 0.41 g **7** (30%) als spektroskopisch reines, zähes Öl. $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BGaN}$ (448.2): ber. C, 69.68; H, 9.22; N, 3.13; gef. C, 62.58; H, 8.65; N, 2.69%. NMR-Daten (C_6D_6): $\delta^1\text{H} = 7.25$ (m, 4H, *o*-CH), 7.18 (m, 4H, *m*-CH), 7.06 (m, 2 H, *p*-CH), 1.37, 1.34 (s, 12 H, Me), 1.16 (s, 4H,

CH₂), 1.05 (s, 9 H, CMe₃), 0.58, -0.02 (br., 6 H, BMe); $\delta^{13}\text{C}$ = 152.1 (*i*-C), 128.5 (*m*-C), 125.8 (*p*-C), 125.6 (*o*-C), 53.1 (CMe₃), 41.5 (CH₂), 37.9 (H₂CC), 34.0, 33.4 (Me), 33.0 (CMe₃), 10.2, 7.6 (BMe); $\delta^{11}\text{B}$ = 44.0. MS (70 eV, ⁶⁹Ga, ¹¹B): 335 (neoph₂Ga, 33%), 314 (M-neoph, 35%), 217 (neophGaMe, 100%), 161 (PhCH₂GaMe, 26%), 69 (Ga, 23%).

5.3. Darstellung von [tert-Butyl-(dimethylboryl)amino]diethylgallium (8)

Zu einer Lösung von 1.22 g (10.8 mmol) Me₂BN(H)^tBu, **6**, wurden bei -78°C 7.2 ml einer 1.5 m Lösung von ^tBuLi in Pentan getropft. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde weitere 12 h gerührt. Die ¹¹B-NMR-Kontrolle zeigt die glatte Lithierung von **6** an ($\delta^{11}\text{B}$ = 45.9). Bei -78°C wurden 1.76 g (10.8 mmol) Et₂GaCl, gelöst in 5 ml Pentan, zugetropft und 20 h bei RT gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel bei 50 Torr abkondensiert, und der Rückstand im ÖV destilliert. Dabei gingen bei 42°C/0.01 Torr 1.05 g **8** (41% d. Th.) über.

C₁₀H₂₅BGaN (239.9): ber. C, 50.08; H, 10.51; N, 5.84; gef. C, 48.76; H, 9.98; N, 6.01%. NMR-Daten (C₆D₆): $\delta^1\text{H}$ = 1.20 (s, 9 H, CMe₃), 1.18 (t, 6 H, ³J(HH) = 7.8 Hz, CH₂CH₃), 0.63 (q, 4 H, ³J(HH) = 7.8 Hz, CH₂CH₃), 0.60, 0.16 (br., 6 H, BMe); $\delta^{13}\text{C}$ = 52.7 (CMe₃), 33.0 (CMe₃), 10.2 (CH₂CH₃), 9.5 (CH₂CH₃), 8.2, 6.7 (BMe); $\delta^{11}\text{B}$ = 43.1 ($h_{1/2}$ = 170 Hz).

5.4. Darstellung von [tert-Butyl-(dimethylboryl)amino]dimethylgallium (9)

Zu einer Lösung von 1.32 g (7.5 mmol) GaCl₃ in 20 ml Diethylether wurden bei -78°C 9.2 ml einer 1.64 m Lösung von MeLi in Ether langsam zugetropft. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde 8 h weiter gerührt. Dann wurde eine Lösung von Me₂BN(Li)^tBu (hergestellt aus 0.86 g (7.6 mmol) **6** und 5.1 ml einer 1.5 m Lösung von ^tBuLi in Pentan) bei -78°C langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde vom Ungelösten abfiltriert, und bei 200 Torr das Lösungsmittel abkondensiert. Der Rückstand lieferte nach Destillation bei 30–32°C/5 Torr 0.61 g **9** (38%).

C₈H₂₁BGaN (211.8): ber. C, 45.37; H, 9.99; N, 6.61; gef. C, 43.93; H, 9.17; N, 6.04%. NMR-Daten (C₆D₆): $\delta^1\text{H}$ = 1.19 (s, 9 H, CMe₃), 0.58, 0.19 (br., 6 H, BMe), 0.07 (s, 6 H, GaMe); $\delta^{13}\text{C}$ = 53.2 (CMe₃), 33.3 (CMe₃), 10.0, 7.8 (BMe), 1.0 (GaMe); $\delta^{11}\text{B}$ = 42.6 ($h_{1/2}$ = 130 Hz).

Dank

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth gilt herzlicher Dank für seine großzügige Unterstützung. Ferner danke ich Herrn Dipl.-Chem. N. Metzler für die Messung von 2D-NMR-Spektren.

Literatur

- (a) P. Zanella, G. Rossetto, N. Brianese, F. Ossola und M. Porchia, *Chem. Mater.*, **3** (1991) 225; (b) A.H. Cowley, *J. Organomet. Chem.*, **400** (1990) 71. u.a.
- (a) K.J. Alford, K. Gosling und J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2197; (b) H. Hess, A. Hinderer und S. Steinhäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377** (1970) 1.
- z.B. (a) D.A. Atwood, R.A. Jones, A.H. Cowley, S.G. Bott und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, **434** (1992) 143; (b) J.T. Park, Y. Kim, K. Kim und Y. Kim, *Organometallics*, **11** (1992) 3320; (c) O.T. Beachley, M.J. Noble, M.R. Churchill und C.H. Lake, *Organometallics*, **11** (1992) 1051.
- M.A. Petrie, K. Ruhland-Senge und P.P. Power, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 1135.
- (a) H. Nöth, P. Konrad, *Z. Naturforsch.*, **30b** (1975) 681; (b) K.M. Waggoner, M.M. Olmstead und P.P. Power, *Polyhedron*, **9** (1990) 257.
- G.M. Sheldrick und W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2279.
- H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat und H.J. Wismar, *J. Organomet. Chem.*, **33** (1971) 1; Struktur in: P.G. Eller, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse und D.W. Meek, *Coord. Chem. Rev.*, **24** (1977) 1.
- A. Bartlett, X. Feng, M.M. Olmstead, P.P. Power und K.J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1987) 4851.
- H. Nöth und H. Fußstetter, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 3829.
- H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR-Basic Principles and Progress*, Vol. 14, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- (a) G. Schmid, H. Nöth und J. Deberitz, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 282; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7** (1968) 293; (b) K. Anton, P. Konrad und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **117** (1984) 863.
- Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **5**: Der Einkristall wurde unter Argon in einer Glaskapillare montiert. Die Daten wurden bei Raumtemperatur mit MoK α -Strahlung auf einem Syntex R3-Diffraktometer gesammelt. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde das Programmpaket SHELXTL PLUS verwendet. C₂₆H₄₁BGaN (448.1), Kristallgröße: 5 × 6 × 3 mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 8.654(4), b = 9.966(3), c = 15.878(4) Å, α = 104.62(2), β = 92.28(3), γ = 102.05(3), V = 1289.7(8) Å³, Z = 2, μ = 1.07 mm⁻¹; ω -Scan, 2θ = 3–50° in $h \pm k \pm l$, Scan-Breite 0.9°, variable Meßgeschwindigkeit 1.8–29.3°/min, 4598 gemessene Reflexe, 4555 unique, 3643 beobachtet ($I > 3(I)$). Strukturlösung mit Direkten Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoff-Atome, Wasserstoff-Atome isotrop als riding model. R = 0.058, R_w = 0.074 mit $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0025F^2$, größtes Δ/σ = 0.001, größte Restelektronendichte: 0.47 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57802, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- (a) V. Shomaker und D.P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941) 37; (b) R. Blom und A. Haaland, *J. Mol. Struct.*, **128** (1985) 21. Die Autoren verwenden folgende Beziehung: $r = r_a + r_b - 0.085|\chi_a - \chi_b|^{1.4}$ (Å).
- R.A. Bartlett, H. Chen, H.V.R. Dias, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 446.
- J.W. Wilson, F. Davidson und N.M.D. Brown, *J. Organomet. Chem.*, **192** (1980) 133.
- W. Becker, W. Beck, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 2883.
- J.J. Eisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 3830.