

**BEITRÄGE ZUR CHEMIE UND  
STRUKTURCHEMIE VON GALLANEN**



**Dissertation**

Zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlichen – Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

**Uwe Torsten Annel**

Saarbrücken  
2009

Tag des Kolloquiums: 04.12.2009

Dekan: Prof. Dr.-Ing. U. Müller

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. W. Maier

Berichtersteller: Prof. Dr. M. Veith

Prof. Dr. R. Hempelmann

Herrn Prof. Dr. M. Veith danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für seine vielseitige Unterstützung, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie seine wertvollen Ratschläge während der Durchführung dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Volker Huch für das Röntgen der Einkristalle und die Lösung und Verfeinerung der Röntgenstrukturen, Herrn Dr. Andreas Rammo für seine Ratschläge und Ideen, sowie Frau Helga Feuerhake für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau Vivien Keller danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes.

## Abstract

Motivation dieser Arbeit war die Betrachtung der Reaktivität und anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Galliumhydride.

Aufgrund der Instabilität der Lewis-Säure  $\text{GaH}_3$  wurde sie mit Diethylether und Quinuclidine stabilisiert und Umsetzungen mit Carbinolen, Silanolen, Aminen und Ketonen durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden NMR-, sowie IR-spektroskopisch charakterisiert und deren Aufbau durch Röntgenstrukturanalyse untersucht.

Die alkoholytische Umsetzung erfolgt durchaus, was spektroskopisch bestätigt wurde. Jedoch ist die Bestimmung der Festkörperstruktur wegen der thermischen Instabilität und der daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der Züchtung von geeigneten Einkristallen nicht immer möglich. Da nach der Umsetzung mit Aminen keine Kristalle erhalten wurden, war eine Strukturanalyse nicht möglich. Eine  $\text{H}_2$ -Entwicklung während der Synthese weist jedoch auf die Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes hin. Bei der Umsetzung des Quinuclidine-Adduktes mit Trimethylamin-Oxid konnte eine neue Verbindung synthetisiert und deren Struktur charakterisiert werden. Betrachtet man die Umsetzungen mit einem Keton, so kommt es zur Ausbildung von clusterartigen Verbindungen, die eine weitaus größere thermische Stabilität aufweisen. Außerdem wurde ein Beitrag zur Strukturchemie der Lithiumorganyle durch Bestimmung der Molekül- und Kristallstruktur von Lithiumtriphenylmethanolat erhalten. Der zentrale Kubus besteht aus alternierend in den Würfecken sitzenden Lithium- und Sauerstoffeinheiten.

Motivation of the present work was the examination of the reactivity and other chemical and physical properties of the gallium hydrides.

$\text{GaH}_3$  is an instable Lewis-acid and has to be stabilized with diethyl ether and quinuclidine, respectively. With these two adducts, reactions with carbinols, silanols, amines and ketones were carried out. The products were analyzed and characterized by spectroscopic methods like NMR and IR and the depending structure by X-ray structure analysis.

Generally, confirmed by spectroscopic analyses, the reaction according to the mechanism of the alcoholysis has absolutely accured. However, the identification of the solid state structure is not always possible due to the thermally instability and the resulting complicacies in obtaining adequate single crystals. By the reason that no crystals could be obtained via the reaction with amines, a structure analysis of these products was not possible. However, a hydrogen evolution during the synthesis alludes to the formation of a Lewis-acid-base adduct. Furthermore the reaction with ketones forms clustered products that posses a much higher thermal stability and allow the formation of single crystals. The reaction of the quinuclidine adduct with a dimethylamine oxide resulted in a new compound that could be characterized concerning its structure. Furthermore, a contribution to the structure chemistry of the lithium organyles was obtained. The central cube is composed of lithium and oxygen units that are alternating situated in the edges of the cube.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Allgemeine Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Einführung in die Verbindungsklasse der Galliumhydride</b>	<b>3</b>
<b>1.3</b>	<b>Verschiedene Stabilisatoren für Galliumtrihydrid (GaH<sub>3</sub>)</b>	<b>5</b>
<b>1.4</b>	<b>Ziel der Arbeit</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>UMSETZUNGEN VON GAH<sub>3</sub> - ETHERAT <u>4</u></b>	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat <u>4</u> mit Alkoholen</b>	<b>10</b>
2.1.1	Allgemeine Einführung	10
2.1.2	Versuche zur Darstellung von H <sub>2</sub> GaO <sup>i</sup> Pr <u>5</u> und HGa(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> <u>6</u>	11
2.1.3	Versuche zur Darstellung von H <sub>2</sub> GaOMes <u>7</u> und HGa(OMes) <sub>2</sub> <u>8</u>	12
2.1.4	Versuche zur Darstellung von H <sub>2</sub> GaOCPh <sub>3</sub> <u>10</u> und HGa(OCPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <u>11</u>	13
<b>2.2</b>	<b>Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat <u>4</u> mit einem Keton</b>	<b>15</b>
2.2.1	Allgemeine Einführung	15
2.2.2	Versuche zur Darstellung von H <sub>2</sub> GaO <sup>i</sup> Pr <u>5</u> und HGa(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> <u>6</u> über die Addition von Aceton	16
2.2.3	Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [HGa(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <u>13</u>	17
2.2.4	Beschreibung der Molekülstruktur von [HGa(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <u>13</u>	23
<b>2.3</b>	<b>Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat <u>4</u> mit einem Isopropanol / Aceton - Gemisch</b>	<b>24</b>
<b>2.4</b>	<b>Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat <u>4</u> mit Aminen</b>	<b>26</b>
2.4.1	Allgemeine Einführung	26
2.4.2	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> - Etherat <u>4</u> mit Diisopropylamin <u>14</u>	27
2.4.3	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> - Etherat <u>4</u> mit Hexamethyldisilazan <u>15</u>	29
<b>3</b>	<b>UMSETZUNGEN VON GALLIUM(III)CHLORID <u>1</u></b>	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>Allgemeine Einführung</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>Darstellung von Lithiumtriphenylmethanolat [LiOCPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> <u>17</u></b>	<b>32</b>
3.2.1	Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von O <sub>24</sub> C <sub>456</sub> H <sub>360</sub> Li <sub>24</sub> <u>18</u>	33
3.2.2	Beschreibung der Molekülstruktur von [LiOCPh <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> <u>17</u>	43
<b>3.3</b>	<b>Umsetzungen des Gallium(III)chlorid <u>1</u></b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>UMSETZUNGEN DES GAH<sub>3</sub>-QUINUCLIDINE-ADDUKTES <u>20</u></b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeine Einführung</b>	<b>47</b>
<b>4.2</b>	<b>Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Alkoholen</b>	<b>50</b>
4.2.1	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Methanol	51

4.2.2	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Ethanol	52
4.2.3	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Isopropylalkohol	54
4.2.4	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Triphenylmethanol <u>12</u>	56
4.2.5	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol <u>29</u>	58
<b>4.3</b>	<b>Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Silanolen</b>	<b>60</b>
4.3.1	Allgemeine Einführung	60
4.3.2	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Dimethylsilandiol <u>30</u>	62
4.3.3	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Dihydroxytetramethyl-disiloxan <u>31</u>	64
4.3.4	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit [(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NSi(OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O <u>32</u>	66
<b>4.4</b>	<b>Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Aminen</b>	<b>69</b>
4.4.1	Allgemeine Einführung	69
4.4.2	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Diisopropylamin <u>14</u>	70
4.4.3	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit 1,3 – Di – tert. – Butoxy – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazan <u>33</u>	72
4.4.4	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan <u>35</u>	76
<b>4.5</b>	<b>Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Trimethylamin - Oxid <u>3679</u></b>	
4.5.1	Allgemeine Einführung	79
4.5.2	Synthese von C <sub>6</sub> H <sub>21</sub> GaN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <u>37</u>	80
4.5.2.1	Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von C <sub>6</sub> H <sub>21</sub> GaN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <u>37</u>	81
4.5.2.2	Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von C <sub>6</sub> H <sub>21</sub> GaN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <u>37</u>	87
<b>4.6</b>	<b>Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Ketonen</b>	<b>89</b>
4.6.1	Allgemeine Einführung	89
4.6.2	Umsetzung mit Aceton	90
4.6.2.1	Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von H <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>8</sub> <u>38</u>	92
4.6.2.2	Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von H <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>8</sub> <u>38</u>	102
4.6.3	Umsetzung des GaH <sub>3</sub> -Quinuclidine-Adduktes <u>20</u> mit Bernsteinsäureanhydrid <u>39</u>	104
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>108</b>
<b>6.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitsschritte</b>	<b>108</b>
<b>6.2</b>	<b>Präparativer Teil</b>	<b>111</b>
6.2.1	Ausgangsverbindungen	111
6.2.2	Synthese von Lithium-Tetrahydridogallan <u>3</u>	112
6.2.3	Synthese von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u>	113
6.2.4	Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u> mit Isopropanol	114
6.2.5	Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u> mit tert. – Butanol	115
6.2.6	Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u> mit Mesitol <u>9</u>	116
6.2.7	Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u> mit Triphenylmethanol <u>12</u>	118
6.2.8	Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u> mit Aceton	119
6.2.9	Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u> mit Aceton/Isopropanol	120
6.2.10	Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u> mit Diisopropylamin	121

6.2.11	Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat <u>4</u> mit Hexamethyldisilazan <u>15</u>	122
6.2.12	Synthese von LiOCPh <sub>3</sub> (Lithiumtriphenylmethanolat) <u>17</u>	123
6.2.13	Umsetzung von Gallium(III)chlorid <u>1</u> mit Lithiumtriphenylmethanolat <u>17</u>	125
6.2.14	Synthese von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u>	127
6.2.15	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Methanol	130
6.2.16	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Ethanol	131
6.2.17	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Isopropanol	132
6.2.18	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Triphenylmethanol <u>12</u>	133
6.2.19	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol <u>29</u>	134
6.2.20	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Dimethylsilandiol <u>30</u>	135
6.2.21	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Dihydroxytetramethyldisiloxan <u>31</u>	136
6.2.22	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit [(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NSi(OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O <u>32</u>	137
6.2.23	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Diisopropylamin <u>14</u>	138
6.2.24	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit HN[SiMe <sub>2</sub> O <sup>t</sup> Bu] <sub>2</sub> <u>33</u>	139
6.2.25	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit 3(2-Aminoethylamino)propyl-trimethoxysilan <u>35</u>	141
6.2.26	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Trimethyl-N-Oxid <u>36</u>	143
6.2.27	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Aceton	144
6.2.28	Umsetzung von GaH <sub>3</sub> (Quinuclidine) <u>20</u> mit Bernsteinsäureanhydrid <u>39</u>	146
<b>6.3</b>	<b>Verzeichnis der Verbindungen</b>	<b>147</b>
<b>6.4</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>



## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: P.-E. Lecoq de Boisbaudran	Gallium im Periodensystem der Elemente .....	1
Abbildung 2: Struktur monomerer Wasserstoffverbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe .....		4
Abbildung 3: Struktur der trimeren Einheit $3(\text{Me}_3\text{C})_2\text{GaH}$ .....		5
Abbildung 4: Struktur des Sesquihydrids $[(\text{Me}_3\text{C})_2\text{GaH}]_2[\text{Me}_3\text{CGaH}_2]_2$ , .....		6
Abbildung 5: Ausgewählte Beispiele einiger Lewis-Basen-stabilisierter Galliumtrihydride .....		7
Abbildung 6: Zwei Beispiele einer intramolekularen Stabilisierung von A. Cowley (1995) .....		7
Abbildung 7: Carbenkomplex des Galliumtrihydrids nach M. Francis (1998) .....		8
Abbildung 8: Umsetzungsprodukte mit tert-Butanol .....		10
Abbildung 9: Mögliche Umsetzung mit Isopropanol .....		11
Abbildung 10: Mögliche Umsetzung mit Mesityl <b>9</b> .....		12
Abbildung 11: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Triphenylmethanol <b>12</b> .....		13
Abbildung 12: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Aceton.....		16
Abbildung 13: Darstellung der Verbindung $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr}_2)]_3$ <b>13</b> .....		20
Abbildung 14: vereinfachte Darstellung der Verbindung $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$ <b>13</b> .....		23
Abbildung 15: Reaktionswege des Gallan – Etherats <b>4</b> mit Isopropylalkohol respektive Aceton .....		24
Abbildung 16: Darstellungsmöglichkeit für Aminoalane respektive –gallane.....		26
Abbildung 17: Darstellungsmöglichkeit über solvatisiertem Aluminiumhydrid .....		26
Abbildung 18: Mögliche Darstellungsmethode für Aminogallane .....		27
Abbildung 19: Mögliche Darstellungsmethode für $\text{H}_2\text{Ga-N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ <b>16</b> .....		29
Abbildung 20: Umsetzung des solvatisierten Galliumwasserstoffs mit Hexamethyldisilazan <b>15</b> .....		30
Abbildung 21: Darstellung von Lithiumtriphenylmethanolat $[\text{LiOCPh}_3]_4$ <b>117</b> .....		42
Abbildung 22: Betrachtung der Lithium-Sauerstoff-Kuben längs der Achse c.....		43
Abbildung 23: Kristallstruktur von Lithiummesitolat nach Thiele, Görls und Seidel (1998).....		44
Abbildung 24: Mit Quinuclidine stabilisierte Hydridogalliumverbindungen.....		48
Abbildung 25: Mögliche Umsetzung mit Methanol.....		51
Abbildung 26: Mögliche Umsetzung mit Ethanol.....		52
Abbildung 27: Mögliche Umsetzung mit Isopropylalkohol.....		54
Abbildung 28: Mögliche Umsetzung mit Triphenylmethanol .....		56
Abbildung 29: Mögliche Umsetzung mit 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol.....		59

Abbildung 30: Darstellungswege von Metallsiloxanen über die Heterokondensation .....	61
Abbildung 31: Mögliche Umsetzung mit Dimethylsilandiol .....	62
Abbildung 32: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Dihydroxytetramethyldisiloxan .....	64
Abbildung 33: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Tetrahydroxydisiloxan .....	67
Abbildung 34: Mögliche Umsetzungsprodukte mit einem Amin .....	69
Abbildung 35: Mögliche Umsetzung mit einem 1,3 – Donor – funktionalisierten Disilazan.....	72
Abbildung 36: Darstellung von 1,3 – Di – tert. – Butoxy – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazan <b>33</b> ...	73
Abbildung 37: Mögliche Reaktions- und Additionsverbindungen mit 3(2-Aminoethylamino) propyltrimethoxysilan <b>35</b> .....	77
Abbildung 38: Die semipolare Bindung im Aminoxid .....	79
Abbildung 39: Pyrolyse nach dem Mechanismus der Cope - Eliminierung eines Aminoxids ...	80
Abbildung 40: Struktur von $C_6 H_{21} Ga N_2 O_2$ <b>37</b> .....	86
Abbildung 41: Kristallausschnitt längs der b-Achse der Verbindung <b>37</b> .....	88
Abbildung 42: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Aceton $(CH_3)_2CO$ .....	90
Abbildung 43: Struktur von $H_5Ga_5O(OiPr)_8$ <b>38</b> .....	101
Abbildung 44: vereinfachte Darstellung von $H_5Ga_5O(O^iPr)_8$ <b>38</b> .....	102
Abbildung 45: Mögliche Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid <b>39</b> .....	104
Abbildung 46 Mögliche Umsetzung mit einer carbenanalogen Verbindung .....	107

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

°	Grad
°C	Grad Celsius
Å	Angström
Abb.	Abbildung
c	Konzentration [mol/l]
CVD	Chemical vapour deposition
d. Th.	der Theorie
E	Element des Periodensystems der Elemente
Ether	Diethylether
g	Gramm
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
m	Meter
Me	Methyl
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
NMR	Magnetische Kernresonanz
ppm	parts per million
R	Alkylrest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
<sup>t</sup> Bu	Tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Vol. %	Volumenprozent
ΔEN	Elektronegativitätsunterschied

# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Allgemeine Einleitung

1871 prophezeite Mendelejeff nach Aufstellung seines Periodensystems, es müsse ein Aluminium-ähnliches Element (Eka-Aluminium) vom annähernden Atom-Gewicht 68, der Dichte 5,9 und einem auffallend niedrigen Schmelzpunkt geben. Das prophezeite Element wurde 4 Jahre später von Lecoq de Boisbaudran in pyrenäischen Zinkblenden entdeckt und nach seinem Vaterland als Gallium bezeichnet; er hatte seine Existenz allerdings bereits 1863 aufgrund spektroskopischer Untersuchungen an Bor-Aluminium-Verbindungen vermutet<sup>1,2</sup>.



Abbildung 1: P.-E. Lecoq de Boisbaudran<sup>3</sup>      Gallium im Periodensystem der Elemente<sup>4</sup>

Besonderheiten sind die auffallend niedrige Schmelz- ( $29,76^{\circ}\text{C}$ ) und die relativ hohe Siedetemperatur ( $2204^{\circ}\text{C}$ ), so dass es sich bereits mit Handwärme verflüssigen lässt.

Gallium kommt in der Natur stets in Kombination mit anderen Elementen vor. Als wichtigstes Erz dient der Bauxit, dem es als Begleitmetall während der Schmelzflusselektrolyse bei der Aluminiumgewinnung entzogen wird. Weitere Minerale sind die Zinkblende und der Germanit. Die Hauptvorkommen an Gallium befinden sich in Kasachstan, in Australien, in Tschechien, in Indien sowie in Guinea. Größere Recyclinganlagen stehen in den USA, in Japan und in Deutschland.

Gallium ist relativ teuer, was die Verwendung schnell unwirtschaftlich macht. Es eignet sich als ungiftiger, nichtflüchtiger Quecksilberersatz für Thermometerfüllungen mit sehr breitem Anzeigebereich.

Aus dem Halbleiter Galliumnitrid (GaN) werden blaue Leuchtdioden hergestellt. Gallium-Arsenid (GaAs, Gallium + Arsen) findet nach der Kristallzucht und der Weiterverarbeitung zu Wafern vor allem für elektronische Hochfrequenzbauteile (Integrierte Schaltkreise und Leuchtdioden beziehungsweise Laser) Verwendung. Ein weiteres wichtiges Verfahren ist hierbei die Darstellung von Halbleitern mit der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD).

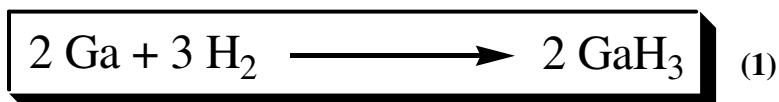
Gallium wird als Legierungszusatz im dentaltechnischen - edelmetallverarbeitenden Bereich eingesetzt. Galliumoxide lassen sich zu speziellen stark lichtbrechenden Kristallmaterialien verarbeiten. In Kristallen ist ein lückenloser Austausch von Galliumionen durch Aluminiumionen möglich.

Galliumtrichlorid ( $\text{GaCl}_3$ ) 1 wird in Neutrinodetektoren eingesetzt. Die dabei verwendete Menge entspricht mehreren Weltjahresproduktionen Gallium.

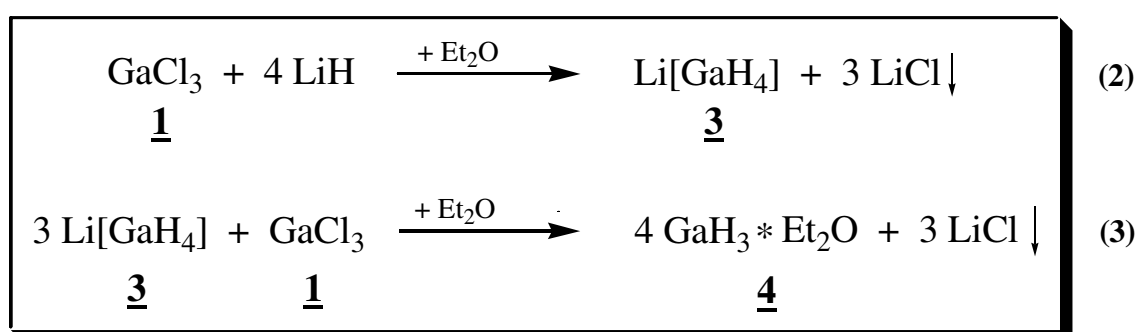
## 1.2 Einführung in die Verbindungsklasse der Galliumhydride

Im Vergleich zu den Borwasserstoffen weisen die schwereren Homologen der Gruppe 13 keine solch umfangreiche Chemie auf und sind auf wenige Verbindungen begrenzt<sup>5</sup>.

Verbindungen des dreiwertigen Galliums zeigen eine große Analogie zu den entsprechenden Verbindungen des homologen Aluminiums<sup>6</sup>. Deshalb liegt es nahe, bereits bekannte Synthesewege des Aluminiumhydrids zu übernehmen oder ähnliche Wege zur Darstellung zu beschreiten. So ist es möglich das Gallan  $\text{GaH}_3$  2 aus den Elementen darzustellen. Hierbei wird bei einer Temperatur zwischen 920° und 1180 °C über elementarem Gallium ein Wasserstoffstrom geleitet und es bildet sich das Galliumtrihydrid aus (Gleichung 1).



Die am häufigsten angewandte Darstellungsmethode für Galliumtrihydrid 2 ist die Umsetzung von Galliumchlorid 1 mit Lithiumgallanat 3 (Gleichung 2), welches zuvor aus Galliumchlorid 1 und Lithiumhydrid synthetisiert wird (Gleichung 3). Hiernach erhält man ein Etheraddukt des Gallans  $\text{GaH}_3$  4.



Mit Ausnahme der Edelgase bildet der Wasserstoff mit jedwedem Element E des Periodensystems eine Wasserstoffverbindung mit der allgemeinen Summenformel  $\text{EH}_n$ , wobei einige dieser Verbindungen nur als Addukte vorliegen. Der Index n kann in  $\text{EH}_n$  Werte bis 4, in  $\text{L}_m \cdot \text{EH}_n$  Werte bis 7 annehmen. In diesen Verbindungen trägt der Wasserstoff teils positive,

teils negative Ladung, je nachdem ob das Element elektronegativer oder weniger elektronegativer als der Wasserstoff ist, bezeichnet man ihn als Hydrid und die Verbindung als Elementhydrid. Für solche Verbindungen hat sich ab der III. Hauptgruppe die „an-Nomenklatur“ durchgesetzt. Hierbei wird dem Wortstamm des Elements die Endung „an“ angefügt und die Anzahl der Elementatome durch ein griechisches Zahlwort vorangestellt (Beispielsweise Gallan für  $\text{GaH}_3$  und Digerman für  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ).

Das Gallan zählt zu den kovalenten Wasserstoffverbindungen, denen Molekülstrukturen zugrunde liegen, welche in einfacher Weise aus der Zahl der den Elementen E in ihren Verbindungen zukommenden bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren folgen. So haben monomere Wasserstoffverbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe trigonal-planare Struktur.

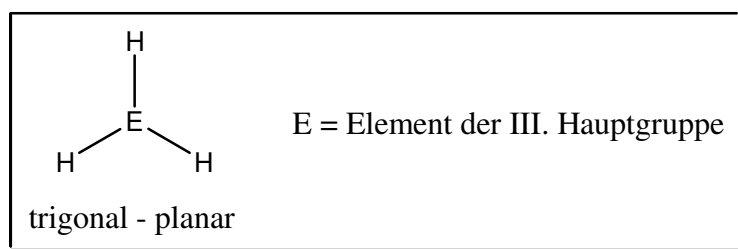
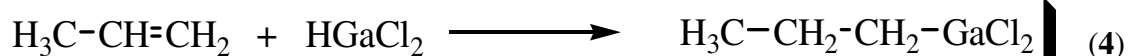


Abbildung 2: Struktur monomerer Wasserstoffverbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe

Neben den für Lewissäuren typischen Ausbildungen von Addukten mit entsprechenden Lewisbasen (s. Kapitel 1.3), besteht hier noch die Möglichkeit für hydridische Wasserstoffe charakteristische Reaktionen einzugehen. Hierzu zählen die Alkoholyse mit Carbinolen und Silanolen und die Reduktion von Carbonylverbindungen. Des Weiteren wurden von H. Schmidbaur Hydrogallierungsreaktionen mit einfachen und konjugierten Olefinen, sowie Nitrilen und Ketonen durchgeführt. So konnte etwa die Umsetzung von Dichlorgallan mit Propylen zu Propylgalliumdichlorid verwirklicht werden (Gleichung 4).



### 1.3 Verschiedene Stabilisatoren für Galliumtrihydrid ( $\text{GaH}_3$ )

Betrachtet man die hydridischen Verbindungen des Galliums, so erkennt man anhand der Verbindung Galliumtrihydrid  $\text{GaH}_3$  **2**, dass es sich hier um eine Elektronenmangelverbindung handelt. Diese auch als Lewis-Säure bezeichneten Verbindungen haben einen stark elektrophilen Charakter und bilden zum Ausgleich des Elektronenmangels entweder Oligomere, welches Verbindungen sind, bei denen sich die Moleküle selbst untereinander stabilisieren oder Addukte mit Lewis-Basen, welches Verbindungen sind, die über einen Elektronenüberschuss durch ein einsames Elektronenpaar verfügen.

Es sind nur wenige basenfreie oligomere Galliumhydride bekannt, so wurden von H. Schmidbaur die beiden Dihalogenallane<sup>7</sup>  $[\text{HGax}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) synthetisiert. Hiernach gelang die Strukturaufklärung des basenfreien dimeren Digallans  $\text{Ga}_2\text{H}_6$ <sup>8,9</sup> über die Gasphasenelektronenbeugung. Diesem Digallan ähnliche Verbindungen konnten mittels formellen Ersatzes der hydridischen Wasserstoffe durch entsprechende Gruppen hinzugefügt werden. Hiernach konnten von A. Downs die dimeren Verbindungen  $\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-NMe}_2)_2\text{GaH}_2$ <sup>10</sup> und  $\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-Cl})_2\text{GaH}_2$ <sup>11</sup> dargestellt werden. Als Strukturbeispiel soll die von W. Uhl<sup>12</sup> eingeführte trimere Einheit  $3(\text{Me}_3\text{C})_2\text{GaH}$  dienen.

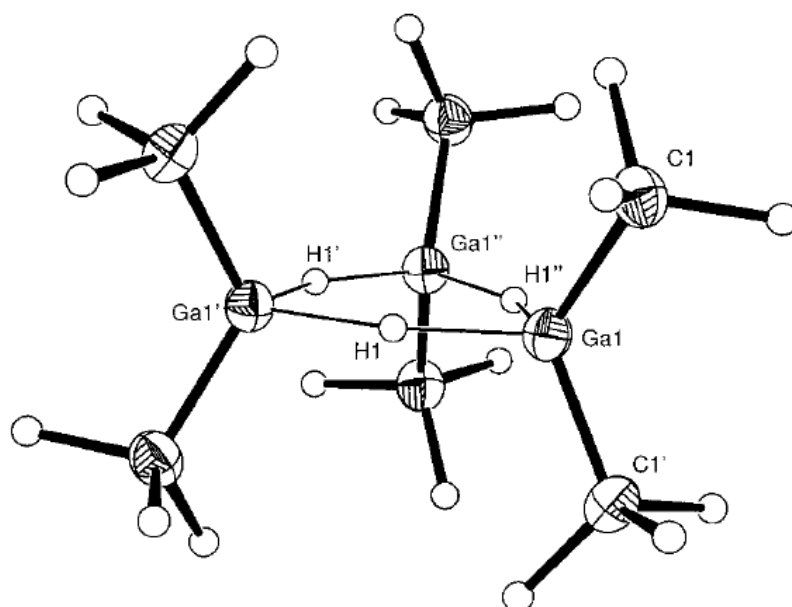


Abbildung 3: Struktur der trimeren Einheit  $3(\text{Me}_3\text{C})_2\text{GaH}$



Eine interessante ebenso von W. Uhl eingeführte Verbindung ist das Sesquihydrid  $[(\text{Me}_3\text{C})_2\text{GaH}]_2[\text{Me}_3\text{CGaH}_2]_2$ , welches über Ga-H-Ga Wasserstoffbrücken dimer verbunden ist.

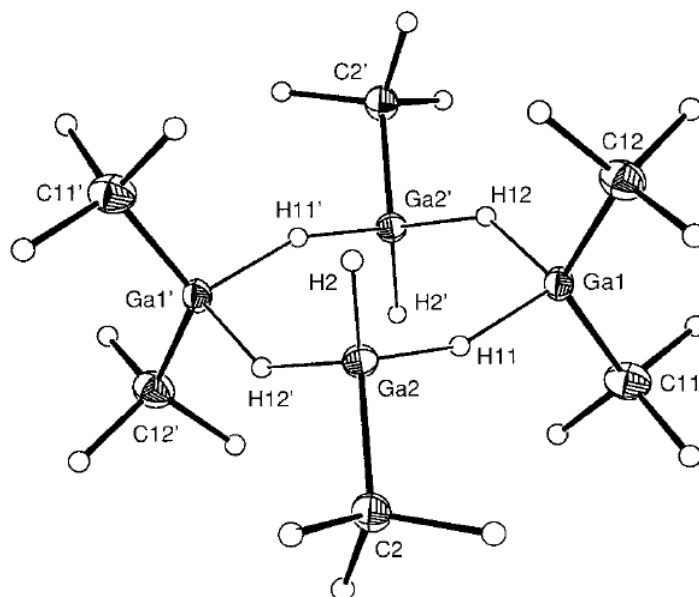
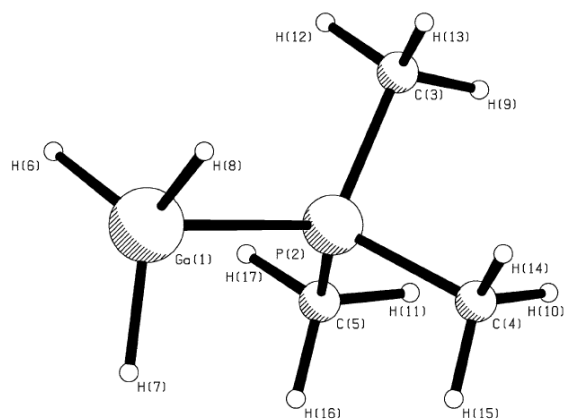
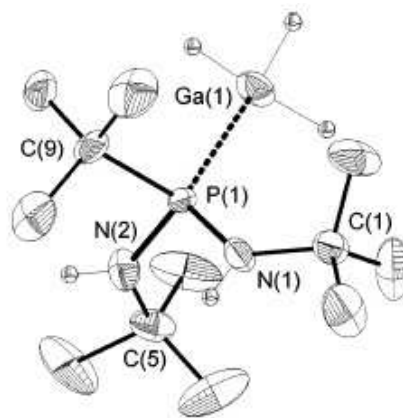


Abbildung 4: Struktur des Sesquihydrids  $[(\text{Me}_3\text{C})_2\text{GaH}]_2[\text{Me}_3\text{CGaH}_2]_2$ ,

Die Forschung auf dem Gebiet der basenstabilisierten Galliumhydride machte in den letzten Jahren große Fortschritte, da unter anderem diese Verbindungen zur Herstellung von III/V - Halbleiterschichten Verwendung finden. Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren viele Verbindungen des Typs  $\text{B-GaH}_3$  synthetisiert und untersucht worden<sup>13,14</sup>. Als Lewis-Basen wurden hier Substanzen wie etwa Amine, Arsine und Phosphine eingesetzt, auch Lösemittelmoleküle dienen als Elektronenpaardonatoren.



$\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{GaH}_3$ <sup>15</sup>



$\text{tBu}(\text{NH-tBu})_2\text{P} \cdot \text{GaH}_3$ <sup>16</sup>

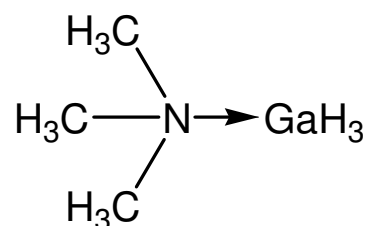
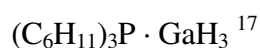
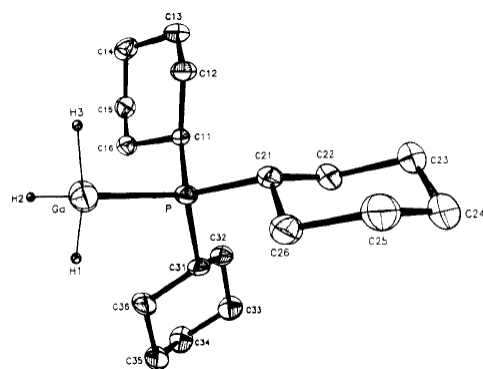


Abbildung 5: Ausgewählte Beispiele einiger Lewis-Basen-stabilisierter Galliumtrihydride

Außer der Stabilisierung über intermolekulare Adduktbildung mittels Lewis-Basen besteht außerdem die Möglichkeit über eine intramolekulare Koordinierung eine Stabilisierung zu erreichen. Hierbei werden zumeist Substituenten verwendet, welche über eine Kohlenstoffbindung mit dem Galliumatom verbunden sind und zumeist einen terminalen lewisbasischen Molekülteil besitzen.

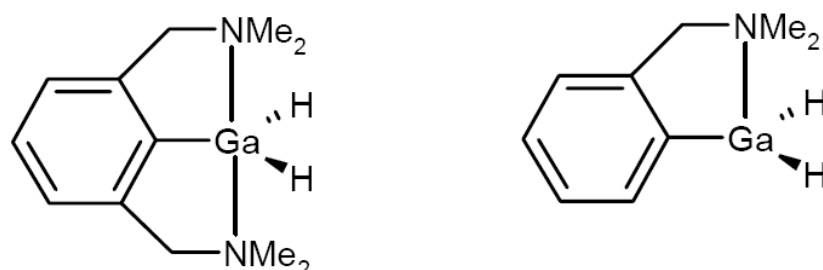


Abbildung 6: Zwei Beispiele einer intramolekularen Stabilisierung von A. Cowley<sup>19</sup> (1995)

Als 1991 von A. Arduengo das erste Imidazol-2-yliden Carben<sup>20</sup>  $:\text{CN}(\text{Mes})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{Mes})$  mit  $\text{Mes} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$  - 2,4,6 synthetisiert wurde, dauerte es nicht lange bis 1998 in Wales eine Stabilisierung des Galliumtrihydrids mit einem Derivat dieses Carbens erreicht wurde. So konnte um M. Francis die Verbindung  $\text{GaH}_3\{\text{CN}(\text{}^i\text{Pr})\text{C}_2\text{Me}_2\text{N}(\text{}^i\text{Pr})\}^{21}$  hergestellt werden.

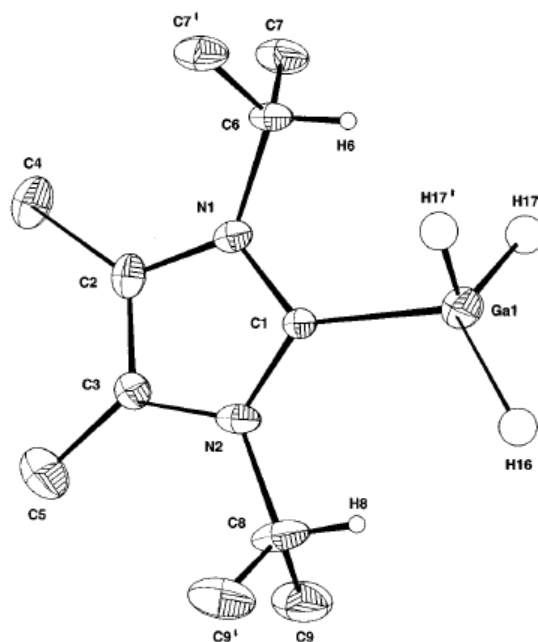


Abbildung 7: Carbenkomplex des Galliumtrihydrids nach M. Francis (1998)

Diese stark nucleophilen Spezies des Carbens finden als Liganden in der Herstellung von Übergangs- und Hauptgruppenmetallkomplexen Verwendung<sup>22</sup>, wobei das Singulett - Carben als ein zwei Elektronendonator sich in seinem Bindungsverhalten ähnlich verhält, wie die tertiären Phosphine und Ether.

## 1.4 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit den Umsetzungen von Galliumtrihydrid **2** mit unterschiedlichen Alkoholen und Aminen. Eine intensivere Betrachtung der Reaktivität und anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Galliumhydride ist hierbei von Bedeutung. Da die Verbindung  $\text{GaH}_3$  **2**, bei der es sich um eine Lewis-Säure handelt für sich alleine genommen nicht stabil ist, sondern sich in elementares Gallium und Wasserstoff zersetzt, muss diese Verbindung stabilisiert werden. Einige dieser Möglichkeiten zur Stabilisierung wurden bereits vorgestellt. In dieser Arbeit werden die beiden Stabilisatoren Diethylether und Quinuclidine **5** verwendet.

Mit diesen beiden Addukten werden folgende Ziele verfolgt:

- Umsetzungen mit Carbinolen und Silanolen unter dem Mechanismus der Alkoholyse.
- Umsetzungen mit Aminen unter der Betrachtung einer Austauschreaktion der Stabilisatoren.
- Umsetzungen mit Ketonen unter der Betrachtung einer Hydrogallierung von Carbonylverbindungen.

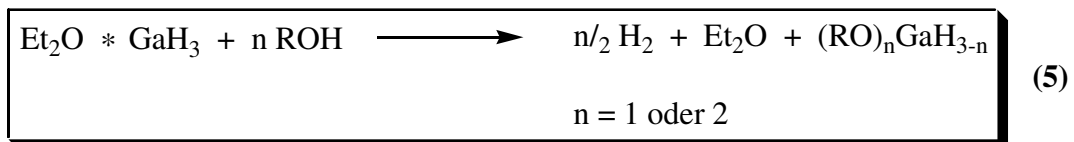
Außerdem sollen neben der Durchführung der Umsetzungen auch die daraus resultierenden Reaktionsprodukte NMR-, sowie IR-spektroskopisch charakterisiert und anschließend ihr Aufbau gegebenenfalls durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.

## 2 Umsetzungen von GaH<sub>3</sub> - Etherat 4

### 2.1 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat 4 mit Alkoholen

#### 2.1.1 Allgemeine Einführung

In letzter Zeit konnten einige neuartige Alkoxygallane synthetisiert werden, welche auf dem Weg der Alkoholyse des Galliumtrihydrids 4 in Lösungen von Diethylether nach Gleichung 5 hergestellt wurden<sup>23</sup>.



Hierbei ist eine exakte Stöchiometrie besonders wichtig, um die gewünschten Produkte zu erhalten.

Umsetzungen mit dem Alkohol tert-Butanol ergaben bereits die gewünschten Produkte [HGa(OtC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [H<sub>2</sub>GaOtC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub>, welche über eine solche Alkoholyse dargestellt wurden<sup>24</sup>.

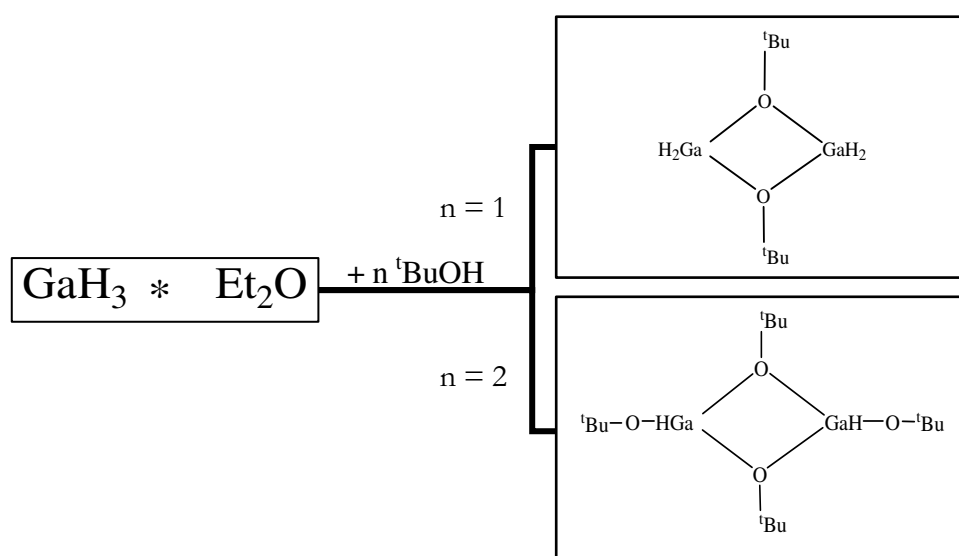


Abbildung 8: Umsetzungsprodukte mit tert-Butanol

Einige der hydridischen Galliumverbindungen sind nicht über einen längeren Zeitraum stabil. Bei der Darstellung des Gallan - Adduktes  $\text{GaH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  **4** beobachtet man eine Zersetzung des Produktes zu Gallium und Wasserstoff schon nach einigen Stunden. Eine Identifikation des abgeschiedenen grauen Metalls wurde mittels Pulverdiffraktometrie durchgeführt.

### 2.1.2 Versuche zur Darstellung von $\text{H}_2\text{GaO}^i\text{Pr}$ **5** und $\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ **6**

Durch Umsetzung von  $\text{GaH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  **4** mit Isopropanol nach Abbildung 9 wurden zwei Versuche unternommen, die beiden Verbindungen  $\text{H}_2\text{GaO}^i\text{Pr}$  **5** und  $\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  **6** über den Reaktionsweg der Alkoholyse nach Gleichung 5 darzustellen.

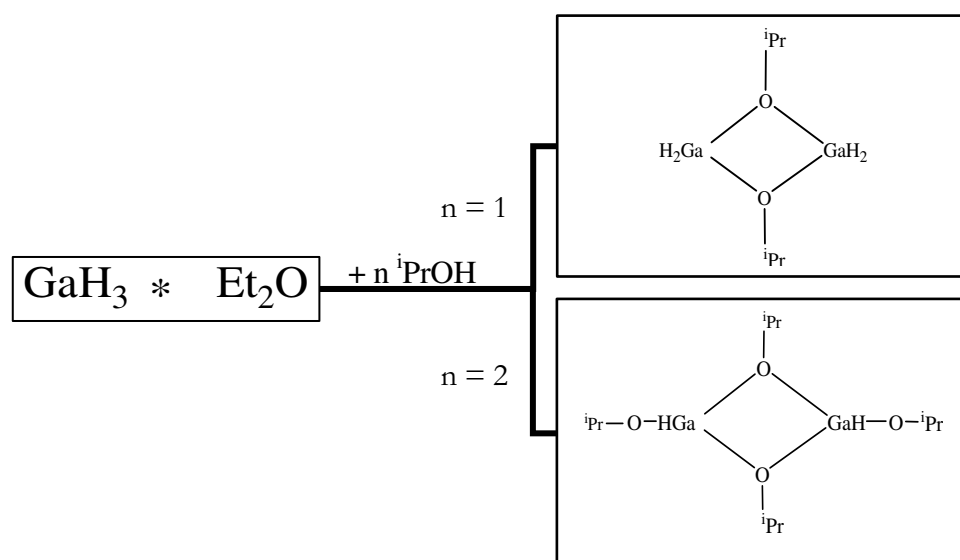


Abbildung 9: Mögliche Umsetzung mit Isopropanol

Die Versuche erfolgten in Diethylether durch langsames Zutropfen eines 1:10 Isopropanol/Diethylether - Gemisches unter abweichenden Reaktionsbedingungen zur Optimierung wie Temperatur und Zugabevolumen von Diethylether, wobei in allen Umsetzungen eine starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist, welche Rückschlüsse auf eine eingetretene Reaktion zulassen. Man erhält jeweils einen farblosen Feststoff, der NMR-spektroskopisch untersucht wird, und die erwarteten Peaks für eine Isopropylgruppe aufweist (s. Kap. 6.2.4.). Eine CHN-Analyse dieser Feststoffe war nicht möglich, da aufgrund der hohen Hygroskopie und Luftempfindlichkeit dieser Produkte eine direkte Zersetzung erfolgte. Mittels

IR-Analysen konnten Gallium - Hydrid - Banden zugeordnet werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten auch über eine Umkristallisation oder Einengen der Lösung nicht erhalten werden.

### 2.1.3 Versuche zur Darstellung von $\text{H}_2\text{GaOMes}$ **7** und $\text{HGa(OMes)}_2$ **8**

Aufgrund der Tatsache, dass eine sterisch größere Gruppe eine Kristallisation und damit eine Untersuchung mittels Röntgenkristallographie fördert, wurden Versuche unternommen die Verbindungen  $\text{H}_2\text{GaOMes}$  **7** und  $\text{HGa(OMes)}_2$  **8** über den Weg der Alkohololyse nach Gleichung 5 mit 2,4,6-Trimethylphenol **9** als festen in Diethylether löslichem Alkohol darzustellen. Abbildung 10 zeigt den Reaktionsweg der Umsetzungen die in Diethylether bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden.

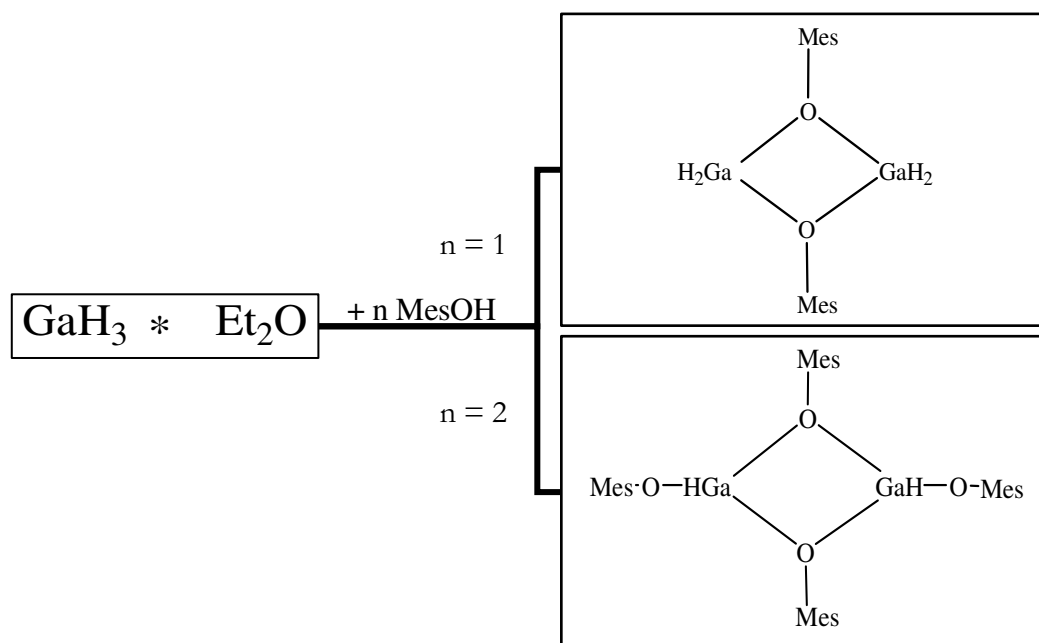


Abbildung 10: Mögliche Umsetzung mit Mesitol **9**

In allen Reaktionen ist eine starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Diese lässt Rückschlüsse auf eine stattgefundenene Reaktion zu. Die erhaltenen Lösungen wurden spektroskopisch untersucht. Die erlangten NMR-Signale weisen auf eine stattgefundenene

Reaktion hin (s. Kap.6.2.6). Neben den Resonanzsignalen des Eduktes Mesitol sind weitere Signale mit geringer Verschiebung zu sehen. Diese sollten die Signale der Produktbildung nach der Alkoholyse darstellen. Jedoch lassen sich die nach Einengen der Reaktionslösung erhaltenen farblosen Feststoffe nicht mehr in Lösemittel lösen und konnten somit nicht voneinander getrennt werden. Aufgrund dieser Tatsache konnten keine Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden; auch der Versuch aus der Reaktionslösung geeignete Kristalle zur Analyse zu erhalten war nicht erfolgreich.

#### 2.1.4 Versuche zur Darstellung von $\text{H}_2\text{GaOCPh}_3$ **10** und $\text{HGa}(\text{OCPh}_3)_2$ **11**

Eine weitere sterisch sehr anspruchsvolle Gruppe ist das Triphenylmethanolat, welches drei an sich schon sterisch anspruchsvolle Phenylgruppen enthält. In der Reihe der Umsetzungen des  $\text{GaH}_3$  – Etherats **4** mit Alkoholen nach Gleichung 5 wurden Versuche unternommen das Gallan - Addukt  $\text{GaH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  **4** mit Triphenylmethanol (Triphenylcarbinol) **12** umzusetzen. Hierbei wurden zu dem Addukt in Diethylether bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  die entsprechenden stöchiometrischen Mengen an Alkohol zur Darstellung einer 1:1 beziehungsweise einer 1:2 Verbindung an Triphenylmethanol **12** zugetropft (s. Abbildung 11).

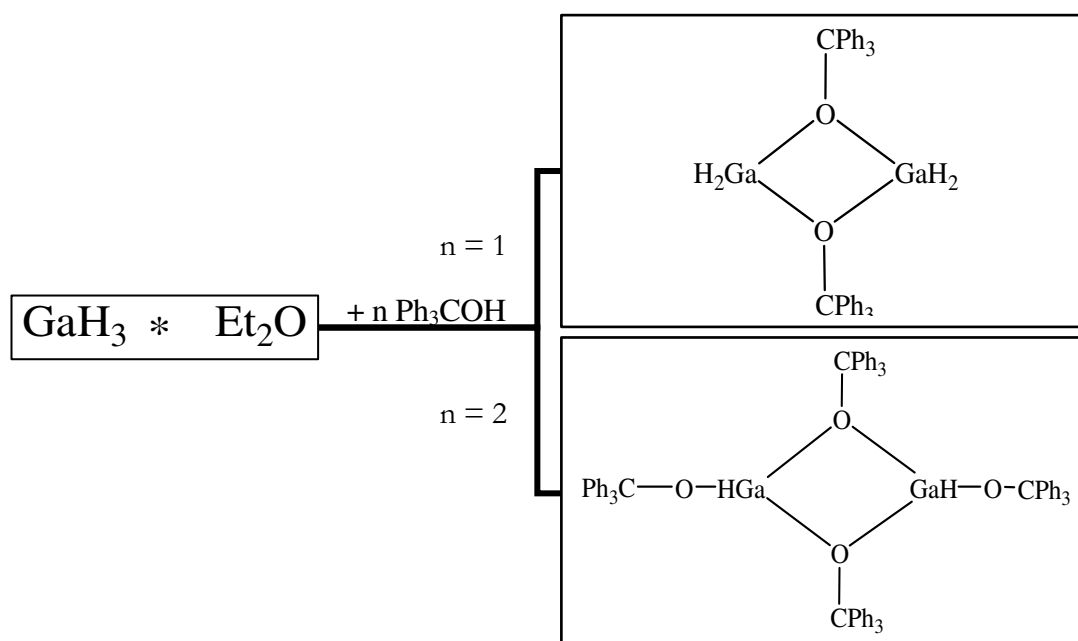


Abbildung 11: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Triphenylmethanol **12**

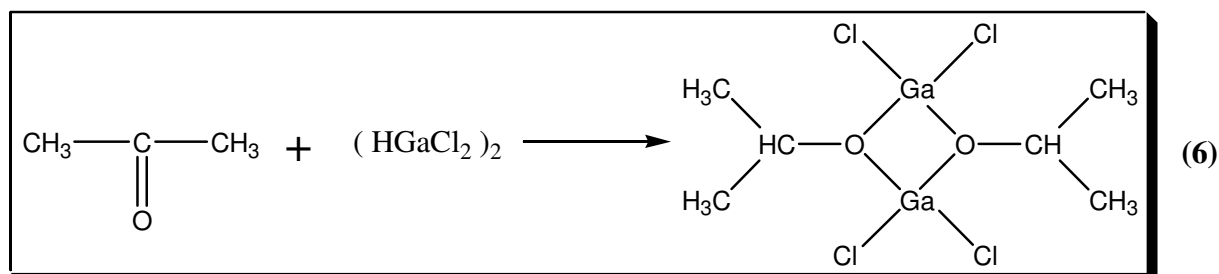


Eine starke Wasserstoffentwicklung während des Versuchs und beim Temperieren auf Raumtemperatur lassen auch in diesem Versuch die Vermutung zu, dass eine Reaktion zwischen dem Gallan – Etherat **4** und dem Alkohol **12** stattgefunden hat. Die erhaltenen Lösungen wurden spektroskopisch mittels NMR untersucht und die erhaltenen Peaks ausgewertet (s. Kap. 6.2.7). So ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben dem Signal des Carbinols bei einem Wert von 81,4 ppm noch ein weiteres Resonanzsignal zu beobachten. Dieses Signal, welches bei 56,7 ppm zu beobachten ist, kann einem möglichen Reaktionsprodukt zugeordnet werden. Bei der Betrachtung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnten neben dem Signal für Triphenylmethanol **12** bei einem Wert von 2,82 ppm keine weiteren Resonanzen eines möglichen Umsetzungsproduktes gefunden werden. Während des Einengens der Reaktionslösung erhält man einen gelben Feststoff, der sich hiernach nicht mehr in den gängigen Lösemitteln (Toluol, THF, ...) lösen lässt. So musste zur Züchtung von Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse auf die jeweilige Reaktionslösung zurückgegriffen werden. Auch nach mehrwöchigem Aufbewahren bei  $-10^\circ\text{C}$  und sukzessivem Einengen der Mutterlauge konnten keine geeigneten Kristalle gezüchtet werden. Eine Isolation des farbigen Stoffes von nicht umgesetztem Triphenylmethanol **12** und Gallium – Etherat **4** war nicht erfolgreich. Es kommt zu einer Zersetzung der Stoffe, woraufhin keine weiteren Analysen mehr durchführbar sind.

## 2.2 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat 4 mit einem Keton

### 2.2.1 Allgemeine Einführung

Aus der Literatur ist bekannt, dass Additionen von Ketonen (R<sub>2</sub>C=O) an Boranen (R<sub>2</sub>B-H) und Alanen (R<sub>2</sub>Al-H) möglich sind<sup>25,26</sup>. Entsprechende Reaktionen mit Gallanen (R<sub>2</sub>Ga-H) wurden erstmals von Schmidbaur und Klein in den Chemischen Berichten<sup>27</sup> erwähnt und durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine Addition von Aceton, dem Keton, an Dichlorgallan. Die Reaktion wurde in Petrolether bei -20°C nach Gleichung 6 durchgeführt und lieferte bei einer Ausbeute von 88% das flüssige Additionsprodukt C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OGaCl<sub>2</sub>.



Nach NMR-spektroskopischen Analysen und Molekulgewichtsbestimmung ermittelte man das Additionsprodukt als dimeres Isopropyloxygalliumdichlorid. Auf Grund der Analogie zu anderen Alkoxy- und Siloxygalliumdihalogeniden<sup>28,29</sup> stellte Schmidbaur die Vermutung auf, dass es sich hierbei um eine verbrückte Struktur mit einem viergliedrigen Ringsystem handelt. Baut man das Additionsprodukt hydrolytisch ab, so liefert es unter anderem Isopropylalkohol, der NMR- und IR-spektroskopisch identifizierbar ist.

Somit wurde erstmals gezeigt, dass Dihalogen-galliumhydride auch zur Hydrogallierung von Carbonylverbindungen befähigt sind.

## 2.2.2 Versuche zur Darstellung von $\text{H}_2\text{GaO}^i\text{Pr}$ **5** und $\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ **6** über die Addition von Aceton

Durch Umsetzung von  $\text{GaH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  **4** mit Aceton nach Abbildung 12 wurden Versuche unternommen, die beiden Verbindungen  $\text{H}_2\text{GaO}^i\text{Pr}$  **5** und  $\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  **6** über den Reaktionsweg der Addition eines Ketons nach Gleichung 6 darzustellen.

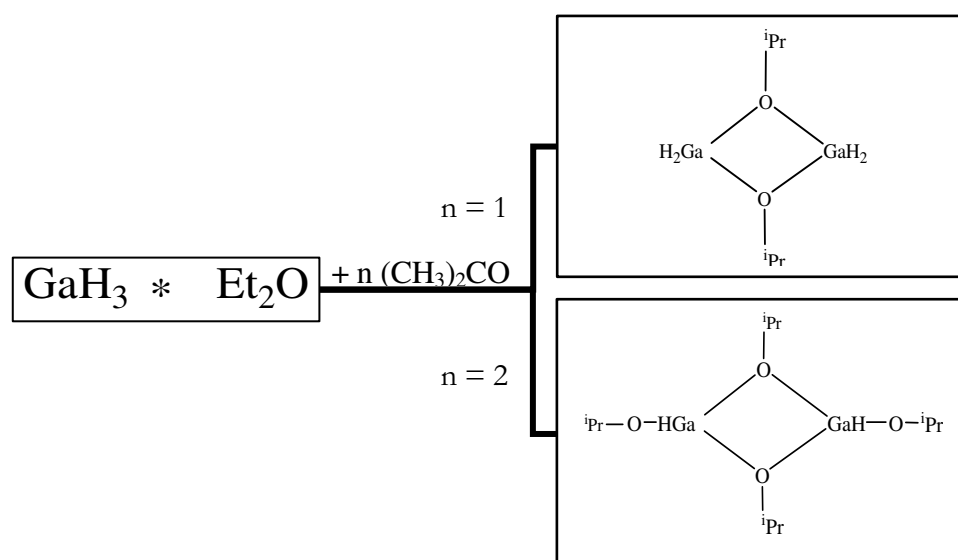


Abbildung 12: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Aceton

Die Versuche erfolgten in Diethylether durch langsames Zutropfen eines 1:10 Aceton/Diethylether - Gemisches zu einer stöchiometrischen Lösung des Gallan - Adduktes  $\text{GaH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  **4** bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$ . Nach erwärmen der Reaktionslösung auf annähernd Raumtemperatur wurde der Diethylether unter Vakuum abkondensiert und man erhielt jeweils einen weißen Feststoff, der sich bereits nach wenigen Minuten zu grau verfärbte, und somit auf eine mögliche Zersetzung hinweist. Engt man die Reaktionslösung nicht bis zur Gänze ein, sondern in kleinen Schritten mit anschließender Aufbewahrung bei  $-10^\circ\text{C}$ , so erhält man nach einiger Zeit Kristalle die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden konnten (s. Kap. 2.2.3).

Eine CHN-Analyse war nicht möglich, da das Produkt nicht luftstabil und hygroskopisch ist.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung (s. Kap.6.2.8 ) in Benzol als Lösemittel weist auf eine Isopropylatgruppe hin.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man ein Dublett bei 1,18 ppm und 1,21 ppm, für die Wasserstoffe der Methylgruppen des Isopropylats, sowie ein Septett bei 4,22 ppm für den Wasserstoff des tertiären Kohlenstoffs. Auch der hydridische Wasserstoff ist mit einem breiten Signal bei 5,32 ppm zu erkennen. Durch Integration der beiden erstgenannten Peaks kommt man zu einem Wasserstoffverhältnis von 6:1, welches mit der Theorie übereinstimmt.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum enthält die entsprechenden Resonanzen bei 24,1 ppm für die beiden Methylgruppen, sowie bei 72,0 ppm für den tertiären Kohlenstoff.

IR-spektroskopische Untersuchungen des Einkristalls ergaben unter weiteren Signalen Peaks bei  $2108\text{ cm}^{-1}$  und  $1855\text{ cm}^{-1}$ , was auf zwei verschiedene chemische Umgebungen der Gallium-Hydrid – Bindung hinweist.

### 2.2.3 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$ **13**

Mittels Aufkonzentrieren der Lösung aus Diethylether und Kristallisation bei  $-10\text{ °C}$  konnten Einkristalle der Verbindung  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$  **13** gewonnen werden. Ein geeigneter Kristall konnte einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Die Messung erfolgte auf einem IPDS-Flächendetektor der Firma STOE mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt und nach deren Verfeinerung ergab sich die Raumgruppe R-3 im trigonalen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und eine weitere Verfeinerung durch Zuordnung anisotroper Temperaturfaktoren wurde durchgeführt. Anschließend wurden die Wasserstoffatome der Methylgruppen unter Beachtung einer idealen Tetraedersymmetrie zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom verfeinert.

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$  **13** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Abbildung 13 zeigt eine mit Hilfe des Programms Diamond <sup>30</sup> angefertigte Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$  **13**.

Tabelle 1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$  **13**

### Datensammlung

Diffraktometer	Flächendetektor: STOE Image Plate (IPDS)
Monochromator	Graphit
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.06 to 23.94°
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge (MoK $\alpha$ )	0,71073 Å
Index – Bereiche	-11 <= h <= 11 -11 <= k <= 11 -33 <= l <= 33
Gemessene Reflexe	5599
Unabhängige Reflexe	928 [R(int) = 0.2558]

### Kristalldaten

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
Formelmasse	563.68
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	R -3 (no. 148)

---

Elementarzellparameter	a = 10.2030(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.2030(10) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 29.610(6) Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	2669.5(7) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	3	
Dichte (berechnet)	1.052 mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.273 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	873	
Kristallgröße	0,32 x 0,30 x 0,21 mm <sup>3</sup>	

### Lösung und Verfeinerung

Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Fehler über F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	928 / 0 / 22
Güte des Fits über F <sup>2</sup>	1.699
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1095, wR <sub>2</sub> = 0.2907
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1255, wR <sub>2</sub> = 0.2993
Restelektronendichte	1.568 und -2.234 e.Å <sup>-3</sup>

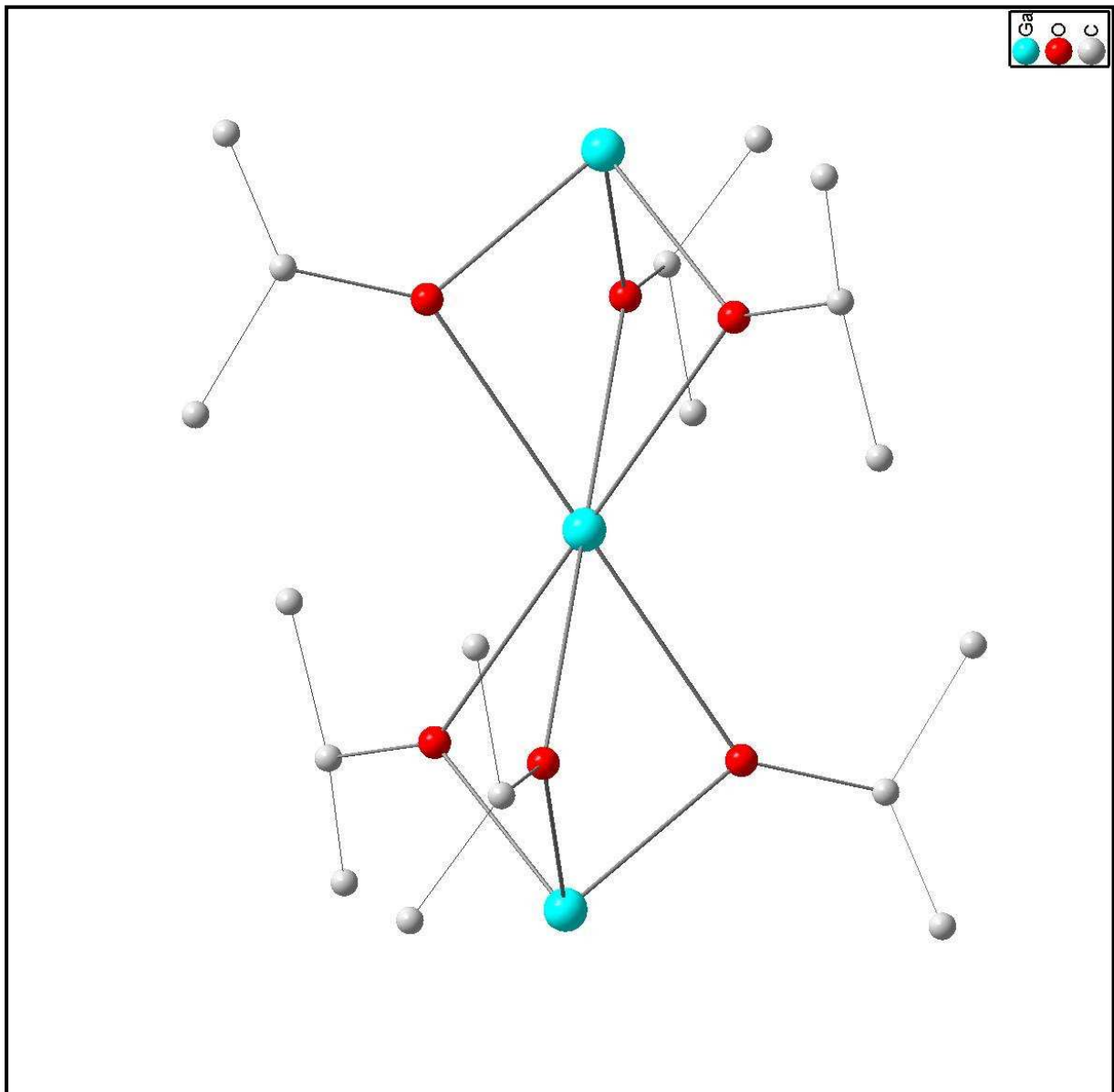


Abbildung 13: Darstellung der Verbindung  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr}_2)]_3$  **13**

Tabelle 2 Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr}_2)]_3$  **13** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	3333	6667	507(1)	53(1)
Ga(2)	3333	6667	1667	39(1)
O(1)	4920(30)	6770(20)	994(7)	230(8)
C(1)	6420(50)	7030(50)	860(11)	288(16)
C(2)	6980(100)	8120(80)	358(16)	550(40)
C(3)	7140(60)	7430(50)	1333(12)	320(20)

Tabelle 3 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr}_2)]_3$  **13**

Bindung	Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]
Ga(1)-O(1)#1	2.129(2)
Ga(1)-O(1)#2	2.129(2)
Ga(1)-O(1)	2.129(2)
Ga(2)-O(1)#1	2.535(2)
Ga(2)-O(1)#2	2.535(2)
Ga(2)-O(1)	2.535(2)
O(1)-C(1)	1.468(4)
C(1)-C(3)	1.540(5)
C(1)-C(2)	1.773(6)



Tabelle 4 Bindungswinkel [°] in [HGa(O<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)]<sub>3</sub> **13**

Winkel	[°]
O(1)#1-Ga(1)-O(1)#2	79.2(10)
O(1)#1-Ga(1)-O(1)	79.2(10)
O(1)#2-Ga(1)-O(1)	79.2(10)
C(1)-O(1)-Ga(1)	121.5(19)
O(1)-C(1)-C(3)	97(3)
O(1)-C(1)-C(2)	109(4)
C(3)-C(1)-C(2)	129(5)

Tabelle 5 U<sup>ij</sup>-Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$   
für [HGa(O<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)]<sub>3</sub> **13**

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Ga(1)	72(1)	72(1)	27(1)	0	0	36(1)
Ga(2)	49(1)	49(1)	28(1)	0	0	24(1)
O(1)	232(18)	360(30)	201(18)	34(16)	22(13)	196(19)
C(1)	240(40)	490(60)	370(50)	-180(50)	-80(40)	280(40)
C(2)	690(140)	1200(200)	970(180)	860(180)	530(140)	740(170)
C(3)	330(50)	460(80)	250(40)	-20(40)	-50(40)	180(50)

## 2.2.4 Beschreibung der Molekülstruktur von $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$ **13**

Die Verbindung  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$  **13** setzt sich aus zwei trigonalen Bipyramiden zusammen, die über das Galliumatom 2 miteinander verknüpft und um  $60^\circ$  gegeneinander verschoben sind. Das Galliumatom 2 ist mit den beiden Galliumatomen 1 jeweils über drei verbrückende Isopropylateinheiten verbunden. Die Bindungslänge Ga1 - O1 beträgt jeweils  $2,129 \text{ \AA}$  und ist wesentlich kürzer als die Bindungen Ga2 - O1 mit  $2,535 \text{ \AA}$ . Betrachtet man die Sauerstoff - Kohlenstoff und die Kohlenstoff - Kohlenstoff - Abstände, so liegen sie mit  $1,468 \text{ \AA}$  für O1-C1 und dem mittleren Abstand der Kohlenstoffe untereinander mit  $1,657 \text{ \AA}$  innerhalb literaturbekannter Dimensionen.

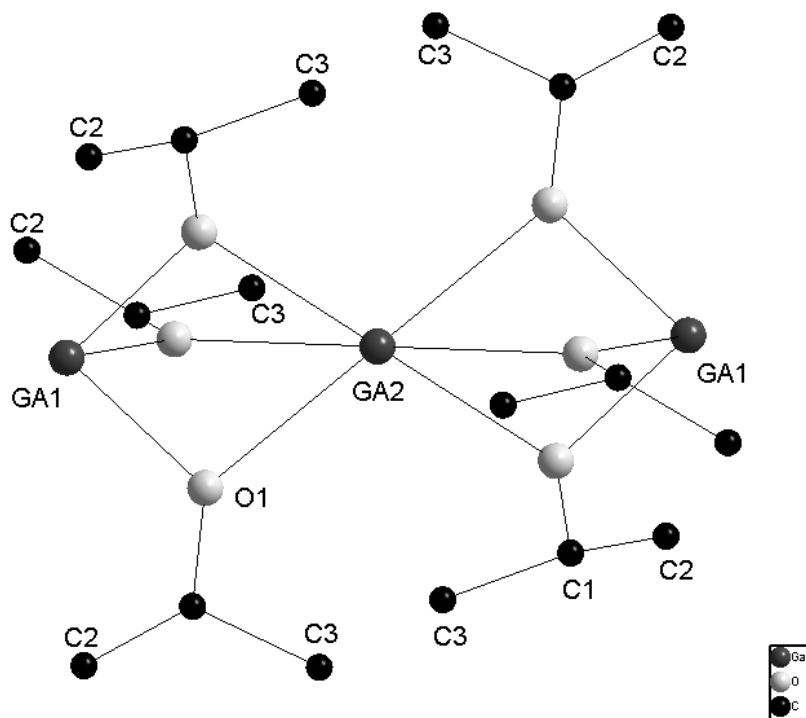


Abbildung 14: vereinfachte Darstellung der Verbindung  $[\text{HGa}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$  **13**

Betrachtet man die Sauerstoff - Gallium - Sauerstoff - Winkel der verbrückenden Sauerstoffatome, so variieren diese für die beiden Galliumatome 1 mit  $79,2^\circ$  und für das Galliumatom 2 mit  $64,73^\circ$ .

## 2.3 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat **4** mit einem Isopropanol / Aceton -

### Gemisch

Da die Umsetzung des Gallan – Etherats GaH<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O **4** mit Isopropylalkohol nach Abbildung 9 dem Reaktionsweg der Alkoholyse nach Gleichung 5 folgend ein Gallanisopropylat bildet und die äquivalente Umsetzung mit Aceton nach Abbildung 12 über den Additionsmechanismus nach Gleichung 6 ebenfalls dieses Produkt bildet, stellt sich die Frage nach dem bevorzugten Mechanismus. Dies soll an Hand von NMR-spektroskopischen Vermessungen der Reaktionslösung untersucht werden. Indem man zeitabhängige NMR-Spektren der Reaktionslösung bestehend aus dem Gallan – Etherat **4** und einem 1:1 Gemisch aus Isopropanol und Aceton untersucht, kann man über die Zu- oder Abnahme der Peaks Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen.

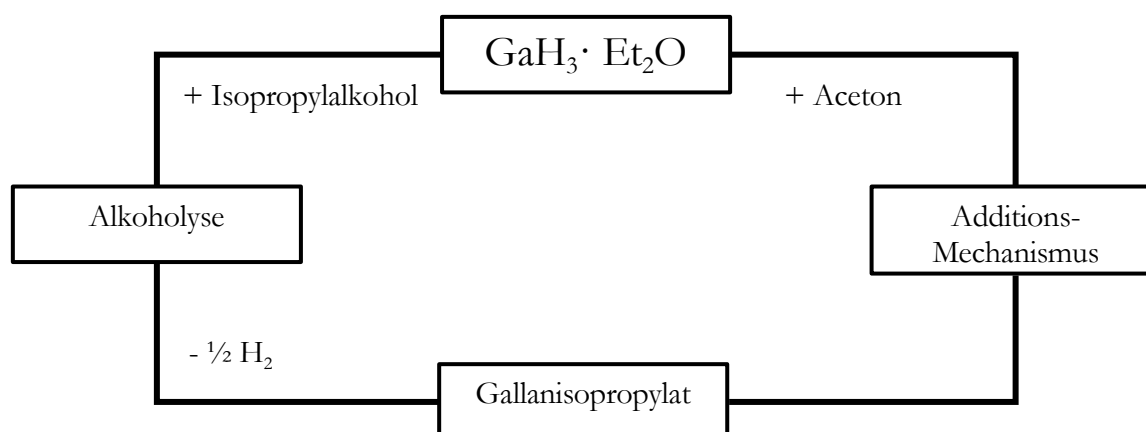


Abbildung 15: Reaktionswege des Gallan – Etherats **4** mit Isopropylalkohol respektive Aceton

Zu einer auf -78°C abgekühlten Lösung des Gallan - Ether – Adduktes **4** in Diethylether respektive Toluol als Lösemittel gibt man über einen Tropftrichter ein Gemisch aus Isopropylalkohol und Aceton im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 im entsprechenden Lösemittel. Nach Zugabe wird eine Probe entnommen und mittels NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsgemisch wird solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Während dieses Zeitraums werden weitere Proben zur Vermessung entnommen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur gebracht und unter dynamischem Vakuum eingedampft. Man erhält ein farbloses Öl, welches nicht stabil ist. Die hochviskose Flüssigkeit wandelt sich innerhalb weniger Minuten über einen

weißen Feststoff zu einer grauen Substanz um. Auch unter Vakuum oder dem Inertgas Stickstoff zersetzt sich die Flüssigkeit. Eine Aufbewahrung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  konnte dem Zerfallsprozess ebenfalls nicht entgegenwirken, so dass das Produkt nur als Etherat - Addukt bei niedrigen Temperaturen stabil scheint. Aus diesen Gründen ist eine CHN- Analyse des gebildeten farblosen Öls nicht möglich. Auch eine IR-Analyse der Reaktionslösung konnte aus ebendiesen Gründen nicht durchgeführt werden.

Betrachtet man die NMR-Spektren (s. Kap. 6.2.9) des entstandenen Öls in Benzol, so lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei verschiedene Signale einer Isopropylatgruppe auffinden. Man erhält bei 1,12 ppm und 1,15 ppm respektive 1,18 ppm und 1,21 ppm jeweils ein Dublett für die Methylgruppen des Isopropylats, sowie bei 4,21 ppm und 4,25 ppm das Resonanzsignal einer Methingruppe. Diese Signale sind überlagert, aber leicht gegeneinander verschoben, so dass mithilfe der Kopplungskonstanten die Werte zugeordnet werden können. Untersucht man die Bande des hydridischen Wasserstoffs am Galliumatom, so erkennt man ebenfalls zwei sich überlagernde Signale, welche die Werte 5,38 ppm und 5,49 ppm besitzen. Ordnet man diesen beiden Peaks den Integralwert 2 zu, dann erhält man ein Intensitätsverhältnis von 6 für die beiden Methingruppensignale und 36 für die beiden Methylgruppensignale. Aufgrund dieses Intensitätsverhältnisses lässt sich erkennen, dass neben den beiden hydridischen Wasserstoffen sechs Isopropylatgruppen in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegen. Die zeitliche NMR-spektroskopische Betrachtung des gesamten Reaktionsverlaufes lässt auf eine Bevorzugung der Reaktion mit Aceton, also der Additionsreaktion, schließen. Man erkennt eine deutlich schnellere Abnahme des Acetonsignals im Vergleich zur Abnahme des Peaks des Isopropylalkohols im Spektrum.

Diese Tatsache entspricht auch der theoretisch zu erwartenden Überlegung. Zum einen hat man eine Additionsreaktion oder Hydrierung, bei der es zur Aufspaltung der  $\text{C}=\text{O}$  – Doppelbindung kommt, wonach die Bindung zwischen Gallium und Sauerstoff, bei gleichzeitigem Aufbrechen der hydridischen Einfachbindung und Ausbildung einer Kohlenstoff – Wasserstoff – Bindung, gebildet wird. Zum anderen hat man eine Reaktion nach dem Mechanismus der Alkoholyse, einem speziellen Fall der Hydrolyse. Hier kommt es über die Ausbildung eines Übergangszustandes während der nucleophilen Substitution zur Ausbildung des Alkoxids. Trotz der Tatsache, dass es bei der Entstehung des Wasserstoffgases zu einer starken Erhöhung der Entropie  $\Delta S^{\circ}$  und damit zu einer Bevorzugung kommt, befindet sich der Übergangszustand in einem Energiemaximum  $E_{\text{Amax}}$ , welcher bei tiefen Temperaturen nach  $\Delta E = e^{-E_{\text{a}}}$  schwerer zu erreichen ist.

## 2.4 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat 4 mit Aminen

### 2.4.1 Allgemeine Einführung

Zur Darstellung von Aminogallanen GaH<sub>3-n</sub>(NR)<sub>n</sub> (n = 1, 2) sind im Wesentlichen die gleichen Reaktionen möglich, wie im Falle der analogen Aluminiumverbindungen. Diese können über die folgenden Reaktionsschritte erhalten werden:

- Reaktion von LiMH<sub>4</sub> (M = Al, Ga) mit Dialkylammoniumchloriden<sup>31,32,33</sup>

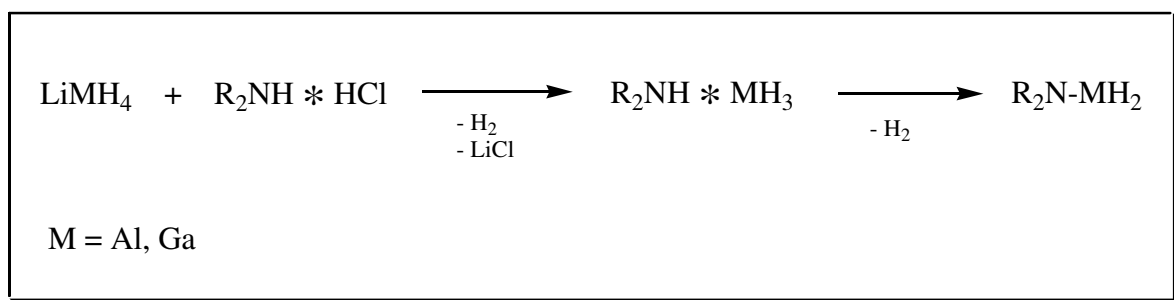


Abbildung 16: Darstellungsmöglichkeit für Aminoalane respektive –gallane

- Reaktion von solvatisiertem Aluminiumhydrid AlH<sub>3</sub> mit sekundären Aminen<sup>34</sup>

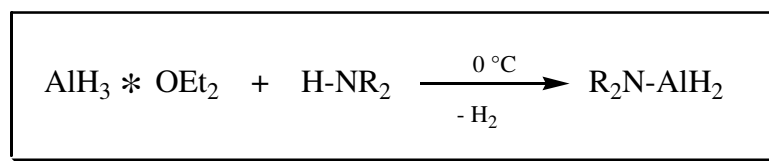


Abbildung 17: Darstellungsmöglichkeit über solvatisiertem Aluminiumhydrid

Eine solche Reaktion wie in Abbildung 17 dargestellt, sollte auch für das solvatisierte Galliumhydrid möglich sein. In den folgenden Kapiteln werden nun Versuche vorgestellt, auf diesem Reaktionsweg Aminogallane darzustellen.

### 2.4.2 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat 4 mit Diisopropylamin 14

Durch die Auswahl des Syntheseverfahrens nach Abbildung 18 zur Darstellung von Aminogallanen hat man gegenüber anderen Verfahren den Vorteil, das „in situ“ hergestellte solvatisierte Galliumhydrid 4 direkt und damit im so genannten „Eintopfverfahren“ den jeweiligen Reaktionspartnern zuzuführen. Unter Wasserstoffentwicklung sollte es zur Ausbildung der Zielprodukte kommen.

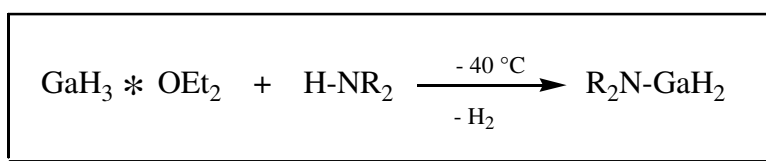


Abbildung 18: Mögliche Darstellungsmethode für Aminogallane

Zu einer auf -40 °C abgekühlten Lösung des solvatisierten Galliumhydrids 4 in Diethylether tropft man langsam eine Lösung einer äquimolaren Menge Diisopropylamin 15 in Diethylether als Lösemittel. Eine deutlich schwächere Wasserstoffentwicklung als bei den vergleichbaren Versuchen mit Alkoholen (s. Kap. 2.1) lässt keinen Rückschluss auf eine stattgefundene Reaktion zu. Nach mehrstündigem Rühren unter Inertgasatmosphäre wird das Reaktionsgemisch teilweise eingengt und NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren weisen eine Vielzahl von Peaks auf, die nicht spezifisch zuordenbar sind. Engt man das Reaktionsgemisch zur Gänze ein, so verfärbt sich der entstandene farblose Feststoff, noch vor dem vollständigen Abkondensieren des Diethylethers, nach grau, was auf eine Zersetzung der Feststoffe hinweist. Somit ist eine Trennung der Stoffe auf dem Wege der Sublimation nicht möglich. Weitere spektroskopische Untersuchungen wie CHN-Analyse oder IR-Spektroskopie können auf Grund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen nicht durchgeführt werden.

Ein Teil der Reaktionslösung wird bei -10 °C zur Kristallisation aufbewahrt. Jedoch konnten keine Kristalle für eine weitere Untersuchung gezüchtet werden.

Die NMR-Spektren (s. Kap. 6.2.10 ) lassen aufgrund der Vielzahl und Überlagerungen der Peaks keine genauen Angaben zur weiteren Identifizierung zu. Aufgrund der kaum merklichen Wasserstoffentwicklung ist jedoch auch davon auszugehen, dass sich ein Lewis – Säure – Base – Addukt gebildet hat.

Nach Abbildung 16 sollte nach Erwärmen über 0 °C weiterer Wasserstoff entweichen und es zur Ausbildung des gewünschten Produktes kommen. Jedoch zersetzten sich die Inhaltsstoffe der Lösung bereits beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur, so dass davon auszugehen ist, dass die Inhaltsstoffe nur bis zu einer Temperatur von 0 °C stabil sind.

Vergleicht man die NMR-Spektren mit dem Spektrum der bereits bekannten und analogen Verbindung des Diisopropylaluminiumdihydrids  $\text{H}_2\text{AlN}^i\text{Pr}_2$ , so kann man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die beiden Peaks 22,9 ppm und 46,3 ppm für die Methylgruppen respektive dem tertiären Kohlenstoff der Isopropylgruppen zuweisen. Von weiteren Zuordnungen wird abgesehen, da sie rein spekulativ wären.

### 2.4.3 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> - Etherat **4** mit Hexamethyldisilazan **15**

In Anbetracht der Tatsache einer höheren negativen Partialladung am Stickstoff bei Silylamidogruppen gegenüber vergleichbaren Organylamidogruppen, wobei  $\Delta EN$  (Si-N) = 1,33 und  $\Delta EN$  (C-N) = 0,57<sup>35</sup>, sollte das Proton am Stickstoff der Silylamidogruppe leichter abzuspalten sein. Aus dieser Überlegung heraus, soll die Umsetzung mit einem einfachen Amidosilylliganden durchgeführt werden. Die Wahl fällt hier auf das einfach zugängliche Hexamethyldisilazan **15**, welches zwei Trimethylsilylgruppen enthält.

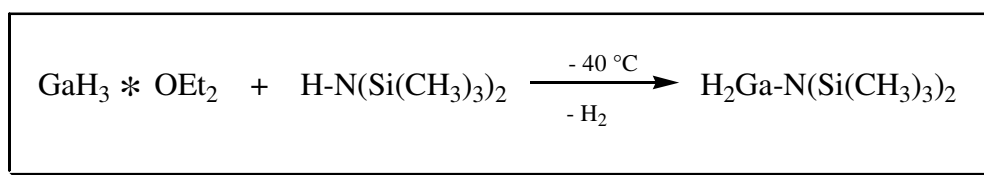


Abbildung 19: Mögliche Darstellungsmethode für H<sub>2</sub>Ga-N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **16**

Zu einer auf -40 °C abgekühlten etherischen Lösung des solvatisierten Galliumtrihydrids **4** tropft man langsam unter ständigem Rühren eine Lösung des Hexamethyldisilazans **15** in Diethylether als Lösemittel. Während des Zutropfens ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird für weitere zwei Stunden gerührt und langsam auf eine Temperatur von 0 °C gebracht. Auch bei dieser Temperatur ist keine Gasentwicklung zu sehen. Von der Reaktionslösung werden NMR-spektroskopische Aufnahmen gemacht, die auf eine Lewis-Säure-Base-Addition hindeuten. Die Spektroskopischen Daten (s. Kap. 6.2.11) des reinen Hexamethyldisilazans weichen von denen der Reaktionslösung ab. Man erhält im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einen Wert von -0,06 ppm für die Wasserstoffe der sechs Methylgruppen des Silazans und einen Wert von 2,5 ppm für die Kohlenstoffe der Methylgruppen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Ein Teil der Reaktionslösung wird bei -10 °C aufbewahrt. Lässt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so kommt es zur Zersetzung des Gallans. Behält man eine Temperatur von annähernd 0 °C bei und beginnt das Lösemittel sukzessive abzuziehen, so beobachtet man eine Trübung des Reaktionsgemisches. Kondensiert man den Diethylether bis zur Gänze ab, so kommt es während der Ausbildung eines weißen Feststoffes zur direkten Zersetzung desselben. Somit ist eine CHN-Analyse des Feststoffes nicht möglich. Will man eine IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung vornehmen, so kommt es bedingt durch die Temperaturzunahme ebenfalls zu einer Zersetzung. Die Züchtung eines Einkristalls



zur röntgenographischen Untersuchung war auch nach mehrwöchigem Lagern und sukzessivem Abkondensieren des Lösemittels nicht erfolgreich.

Die Umsetzung mit Hexamethyldisilazan **15** weist aufgrund ihres Reaktionsverlaufes Analogien zur Reaktion des solvatisierten Aluminiumwasserstoffs mit Hexamethyldisilazan **15** auf, bei der nicht das Aminoalan, sondern das Lewis – Säure – Base - Addukt gebildet wird<sup>36</sup>. Auch bei der Umsetzung des solvatisierten Galliumwasserstoffs muss ein solches Addukt gebildet worden sein. Die Annahme des Reaktionsverlaufes nach

Abbildung 20 lässt sich mit der Tatsache stützen, dass keine Gasentwicklung zu beobachten ist und somit keine Reaktion nach Abbildung 19 stattgefunden hat. Auf die Ausbildung eines Adduktes weist die Tatsache, dass es eine NMR-spektroskopische Verschiebung gibt, die auf eine Veränderung der chemischen Umgebung des Disilazans hindeutet.

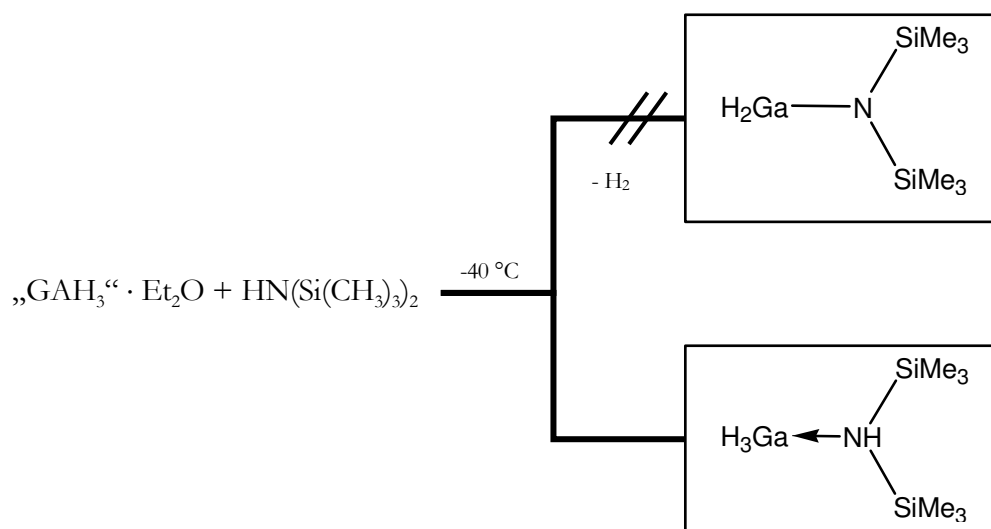
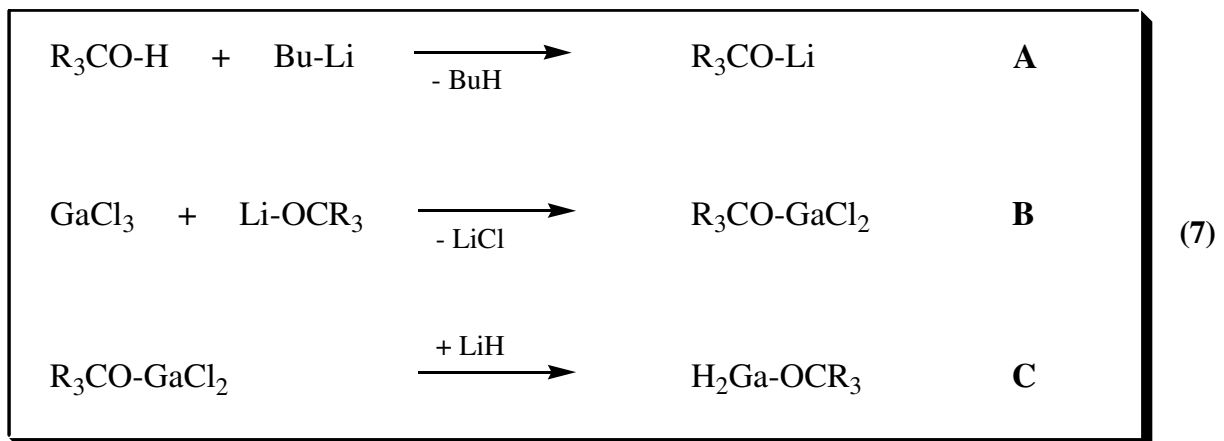


Abbildung 20: Umsetzung des solvatisierten Galliumwasserstoffs mit Hexamethyldisilazan **15**

### 3 Umsetzungen von Gallium(III)chlorid 1

#### 3.1 Allgemeine Einführung

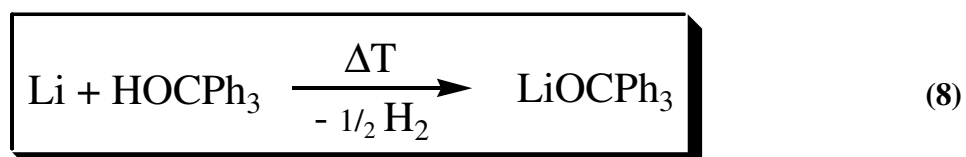
Im folgenden Kapitel wird der Versuch beschrieben ein Dihydridogalliumalkoholat auf einem anderen Syntheseweg als dem der Alkoholyse darzustellen. Hierbei soll zunächst eine Lithiierung eines Alkohols (s. Gleichung 7: A) erfolgen, dieser lithiierte Alkohol soll anschließend mit Gallium(III)chlorid 1 unter Eliminierung von Lithiumchlorid (s. Gleichung 7: B) zu einem Dichloralkoxygallan umgesetzt werden. Daraufhin erfolgt eine Ligandenaustauschreaktion (s. Gleichung 7: C) mit Lithiumhydrid.



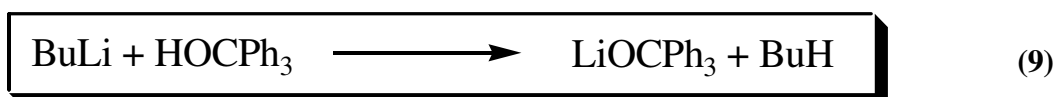
Ein auf diesem Wege hergestelltes Dihydridogalliumalkoholat kann nun mit dem entsprechenden Umsetzungsprodukt des Galliumhydrid - Etherats 4 und Alkohol verglichen und die NMR-spektroskopischen Untersuchungen gegenübergestellt werden.

### 3.2 Darstellung von Lithiumtriphenylmethanolat [LiOCPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> 17

Die Darstellung von Lithiumtriphenylmethanolat [LiOCPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> 17 wurde bereits erfolgreich von John Bowden<sup>37</sup> nach einer Abwandlung der Synthese von Blicke<sup>38</sup> gemäß Gleichung 8 durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine Direktsynthese, bei der metallisches Lithium zu Triphenylmethanol 12 unter Rückfluss zugegeben wird.



Die in dieser Arbeit verwendete Darstellungsmethode erfolgt über eine Route, dargestellt in Gleichung 9, in der Lithium nicht als reines Metall, sondern als Alkyl, in diesem Fall Butyllithium, zugesetzt wird. Es kommt zu einer exothermen Reaktion, in der Butan freigesetzt wird und Lithiumtriphenylmethanolat 17 teilweise ausfällt.



Die Substanz fällt als farbloses Pulver aus, welches sich nicht in Benzol oder Toluol lösen lässt. Sie ist gegenüber Luft nicht stabil. Die gemessenen CHN-Daten stimmen mit den berechneten überein. Eine Literaturrecherche ergab keine Kristalldaten, so dass Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet wurden.

Durch Umkristallisation konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden, hiermit war eine Charakterisierung auf diesem Wege ebenfalls möglich.

NMR-spektroskopische Untersuchungen (s. Kap.6.2.12) der Kristalle ergeben die erwarteten Signale. Man erhält im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei einem Wert von 39,1 ppm für den Carbanolatkohlenstoff.

### 3.2.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $O_{24} C_{456} H_{360} Li_{24}$ **18**

Mittels Aufkonzentrieren der Lösung aus Toluol und Kristallisation bei  $-20^{\circ}C$  konnten Einkristalle der Verbindung  $O_{24} C_{456} H_{360} Li_{24}$  **18** erhalten werden. Ein geeigneter Kristall konnte einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Die Messung erfolgte auf einem IPDS-Flächendetektor der Firma STOE mit  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt und nach deren Verfeinerung ergab sich die Raumgruppe R-3 im trigonalen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und eine weitere Verfeinerung durch Zuordnung anisotroper Temperaturfaktoren wurde durchgeführt. Anschließend werden die Wasserstoffatome der Phenylgruppen unter Beachtung einer idealen Tetraedersymmetrie zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom verfeinert.

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $O_{24} C_{456} H_{360} Li_{24}$  **18** sind in Tabelle 6 aufgeführt. Abbildung 21 zeigt eine mit Hilfe des Programms Diamond<sup>39</sup> angefertigte Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung  $O_{24} C_{456} H_{360} Li_{24}$  **18**.

**Tabelle 6** Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $O_{24} C_{456} H_{360} Li_{24}$  **18**

#### Datensammlung

Diffraktometer	Flächendetektor: STOE Image Plate (IPDS)
Monochromator	Graphit
Gemessener $\theta$ -Bereich	$1,95^{\circ}$ bis $24,20^{\circ}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge ( $MoK_{\alpha}$ )	$0,71073 \text{ \AA}$

Index – Bereiche	-22 ≤ h ≤ 21
	-22 ≤ k ≤ 22
	-30 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	18189
Unabhängige Reflexe	3029 [R(int) = 0,1239]

### Kristalldaten

Summenformel	$O_{24} C_{456} H_{360} Li_{24}$	
Formelmasse	6390,43 g/mol	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (no. 148)	
Elementarzellparameter	$a = 19,321(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19,321(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 26,748(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$8647,31(249) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	9	
Dichte (berechnet)	$1,227 \text{ mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0,073 \text{ mm}^{-1}$	
F (000)	3360	
Kristallgröße	$0,38 \times 0,34 \times 0,24 \text{ mm}^3$	

**Lösung und Verfeinerung**

Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Fehler über $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	3029 / 0 / 253
Güte des Fits über $F^2$	1,960
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,1642$ , $wR_2 = 0,3743$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,2601$ , $wR_2 = 0,4037$
Restelektronendichte	1,008 und $-0,276 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

**Tabelle 7** Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in  $\text{O}_{24} \text{C}_{456} \text{H}_{360} \text{Li}_{24}$  **18**  
 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  
 ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für XX.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des  
 orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	0	0	1791(3)	112(4)
O(2)	983(3)	663(4)	2675(2)	113(2)
C(1)	0	0	1253(4)	66(4)
C(2)	260(5)	866(5)	1089(3)	77(2)
C(3)	687(5)	1196(5)	665(3)	71(2)
C(4)	793(5)	1903(5)	480(3)	82(2)
C(5)	532(5)	2341(5)	731(4)	85(3)
C(6)	182(6)	2099(6)	1181(4)	93(3)

**Tabelle 7** (Fortsetzung)

<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
C(7)	20(7)	1326(7)	1353(4)	115(4)
C(8)	1766(4)	1226(5)	2872(3)	78(2)
C(9)	1678(5)	1170(5)	3450(3)	75(2)
C(10)	2261(4)	1236(4)	3742(3)	68(2)
C(11)	2221(6)	1308(7)	4246(4)	102(3)
C(12)	1592(6)	1302(6)	4462(3)	91(3)
C(13)	979(5)	1205(6)	4177(3)	90(3)
C(14)	1027(6)	1141(8)	3672(4)	129(4)
C(15)	1990(5)	2057(5)	2666(3)	82(3)
C(16)	2318(6)	2748(6)	2957(4)	103(3)
C(17)	2597(6)	3476(5)	2747(4)	95(3)
C(18)	2446(7)	3516(7)	2255(4)	110(3)
C(19)	2032(7)	2891(7)	1979(4)	117(4)
C(20)	1827(8)	2156(9)	2167(4)	170(6)
C(21)	2342(5)	950(6)	2684(3)	89(3)
C(22)	2120(7)	145(6)	2623(5)	124(4)
C(23)	2680(8)	-67(7)	2506(3)	99(3)
C(24)	3459(8)	510(10)	2474(4)	130(4)
C(25)	3686(6)	1288(8)	2487(4)	118(4)
C(26)	3149(5)	1510(5)	2562(4)	105(3)
Li(1)	238(15)	980(11)	2242(9)	152(9)
Li(2)	0	0	3123(16)	151(13)

**Tabelle 8** Bindungslängen [Å] in O<sub>24</sub> C<sub>456</sub> H<sub>360</sub> Li<sub>24</sub> **18**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
O(1)-C(1)	1.439(14)	C(14)-Li(2)	2.56(3)
O(1)-Li(1)#1	2.09(2)	C(15)-C(16)	1.393(12)
O(1)-Li(1)	2.09(2)	C(15)-C(20)	1.408(13)
O(1)-Li(1)#2	2.09(2)	C(16)-C(17)	1.351(12)
O(2)-C(8)	1.451(9)	C(17)-C(18)	1.359(13)
O(2)-Li(1)#2	1.94(2)	C(18)-C(19)	1.295(14)
O(2)-Li(2)	2.06(3)	C(19)-C(20)	1.364(15)
O(2)-Li(1)	2.16(3)	C(20)-Li(1)	2.77(3)
C(1)-C(2)#1	1.551(9)	C(21)-C(22)	1.402(13)
C(1)-C(2)	1.551(9)	C(21)-C(26)	1.422(11)
C(1)-C(2)#2	1.551(9)	C(22)-C(23)	1.370(14)
C(2)-C(3)	1.357(10)	C(22)-Li(1)#2	2.59(2)
C(2)-C(7)	1.385(12)	C(23)-C(24)	1.357(15)
C(3)-C(4)	1.368(11)	C(24)-C(25)	1.340(15)
C(4)-C(5)	1.359(12)	C(25)-C(26)	1.321(13)
C(5)-C(6)	1.344(12)	Li(1)-O(2)#1	1.94(2)
C(6)-C(7)	1.441(13)	Li(1)-C(22)#1	2.59(2)
C(7)-Li(1)	2.56(3)	Li(1)-Li(2)	2.91(4)
C(8)-C(21)	1.538(12)	Li(1)-Li(1)#1	2.96(3)
C(8)-C(15)	1.541(11)	Li(1)-Li(1)#2	2.96(3)
C(8)-C(9)	1.553(11)	Li(2)-O(2)#2	2.06(3)
C(9)-C(10)	1.324(10)	Li(2)-O(2)#1	2.06(3)
C(9)-C(14)	1.367(11)	Li(2)-C(14)#2	2.56(3)
C(10)-C(11)	1.362(11)	Li(2)-C(14)#1	2.56(3)
C(11)-C(12)	1.339(12)	Li(2)-Li(1)#1	2.91(4)
C(12)-C(13)	1.342(12)	Li(2)-Li(1)#2	2.91(4)
C(13)-C(14)	1.364(12)		



**Tabelle 9** Bindungswinkel [°] in O<sub>24</sub> C<sub>456</sub> H<sub>360</sub> Li<sub>24</sub> **18**

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(1)-O(1)-Li(1)#1	125.2(6)	O(2)-C(8)-C(21)	106.6(7)
C(1)-O(1)-Li(1)	125.3(6)	O(2)-C(8)-C(15)	107.2(7)
Li(1)#1-O(1)-Li(1)	90.0(8)	C(21)-C(8)-C(15)	111.7(7)
C(1)-O(1)-Li(1)#2	125.2(6)	O(2)-C(8)-C(9)	105.8(6)
Li(1)#1-O(1)-Li(1)#2	90.0(8)	C(21)-C(8)-C(9)	111.9(7)
Li(1)-O(1)-Li(1)#2	90.0(8)	C(15)-C(8)-C(9)	113.0(7)
C(8)-O(2)-Li(1)#2	125.5(8)	C(10)-C(9)-C(14)	117.9(8)
C(8)-O(2)-Li(2)	123.1(11)	C(10)-C(9)-C(8)	121.5(7)
Li(1)#2-O(2)-Li(2)	93.2(10)	C(14)-C(9)-C(8)	120.1(8)
C(8)-O(2)-Li(1)	125.1(8)	C(9)-C(10)-C(11)	120.3(8)
Li(1)#2-O(2)-Li(1)	92.3(13)	C(12)-C(11)-C(10)	121.6(9)
Li(2)-O(2)-Li(1)	87.2(9)	C(11)-C(12)-C(13)	119.3(9)
O(1)-C(1)-C(2)#1	106.4(5)	C(12)-C(13)-C(14)	118.7(9)
O(1)-C(1)-C(2)	106.4(5)	C(13)-C(14)-C(9)	122.0(9)
C(2)#1-C(1)-C(2)	112.3(4)	C(13)-C(14)-Li(2)	125.8(11)
O(1)-C(1)-C(2)#2	106.4(5)	C(9)-C(14)-Li(2)	95.0(8)
C(2)#1-C(1)-C(2)#2	112.3(4)	C(16)-C(15)-C(20)	115.1(10)
C(2)-C(1)-C(2)#2	112.3(4)	C(16)-C(15)-C(8)	123.8(8)
C(3)-C(2)-C(7)	116.4(8)	C(20)-C(15)-C(8)	121.0(9)
C(3)-C(2)-C(1)	122.4(8)	C(17)-C(16)-C(15)	121.3(9)
C(7)-C(2)-C(1)	121.1(8)	C(16)-C(17)-C(18)	118.5(9)
C(2)-C(3)-C(4)	121.6(8)	C(19)-C(18)-C(17)	123.2(10)
C(5)-C(4)-C(3)	121.7(8)	C(18)-C(19)-C(20)	118.9(10)
C(6)-C(5)-C(4)	120.3(8)	C(19)-C(20)-C(15)	121.5(11)
C(5)-C(6)-C(7)	117.2(9)	C(19)-C(20)-Li(1)	120.5(11)
C(2)-C(7)-C(6)	122.2(9)	C(15)-C(20)-Li(1)	92.9(9)
C(2)-C(7)-Li(1)	98.9(8)	C(22)-C(21)-C(26)	115.4(9)
C(6)-C(7)-Li(1)	126.1(9)	C(22)-C(21)-C(8)	123.3(9)

**Tabelle 9** (Fortsetzung)

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(21)-C(22)-Li(1)#2	93.7(9)	C(22)#1-Li(1)-Li(1)#1	118.2(12)
C(24)-C(23)-C(22)	119.2(11)	C(20)-Li(1)-Li(1)#1	148.8(12)
C(25)-C(24)-C(23)	121.7(12)	Li(2)-Li(1)-Li(1)#1	59.4(5)
C(26)-C(25)-C(24)	120.0(11)	O(2)#1-Li(1)-Li(1)#2	91.2(6)
C(25)-C(26)-C(21)	121.8(10)	O(1)-Li(1)-Li(1)#2	45.0(4)
O(2)#1-Li(1)-O(1)	91.8(9)	O(2)-Li(1)-Li(1)#2	40.9(7)
O(2)#1-Li(1)-O(2)	90.0(9)	C(7)-Li(1)-Li(1)#2	111.7(5)
O(1)-Li(1)-O(2)	85.9(7)	C(22)#1-Li(1)-Li(1)#2	156.8(6)
O(2)#1-Li(1)-C(7)	120.9(13)	C(20)-Li(1)-Li(1)#2	89.0(12)
O(1)-Li(1)-C(7)	73.1(9)	Li(2)-Li(1)-Li(1)#2	59.4(5)
O(2)-Li(1)-C(7)	142.3(11)	Li(1)#1-Li(1)-Li(1)#2	60.000(1)
O(2)#1-Li(1)-C(22)#1	76.0(8)	O(2)#2-Li(2)-O(2)	89.6(14)
O(1)-Li(1)-C(22)#1	152.0(13)	O(2)#2-Li(2)-O(2)#1	89.6(14)
O(2)-Li(1)-C(22)#1	118.6(12)	O(2)-Li(2)-O(2)#1	89.6(14)
C(7)-Li(1)-C(22)#1	91.5(7)	O(2)#2-Li(2)-C(14)	150.6(3)
O(2)#1-Li(1)-C(20)	147.6(14)	O(2)-Li(2)-C(14)	73.9(3)
O(1)-Li(1)-C(20)	110.7(10)	O(2)#1-Li(2)-C(14)	113.9(4)
O(2)-Li(1)-C(20)	69.5(8)	O(2)#2-Li(2)-C(14)#2	73.9(3)
C(7)-Li(1)-C(20)	88.7(7)	O(2)-Li(2)-C(14)#2	113.9(4)
C(22)#1-Li(1)-C(20)	91.7(8)	O(2)#1-Li(2)-C(14)#2	150.6(3)
O(2)#1-Li(1)-Li(2)	45.0(5)	C(14)-Li(2)-C(14)#2	90.5(12)
O(1)-Li(1)-Li(2)	89.3(8)	O(2)#2-Li(2)-C(14)#1	113.9(4)
O(2)-Li(1)-Li(2)	45.0(4)	O(2)-Li(2)-C(14)#1	150.6(3)
C(7)-Li(1)-Li(2)	158.1(11)	O(2)#1-Li(2)-C(14)#1	73.9(3)
C(22)#1-Li(1)-Li(2)	98.8(9)	C(14)-Li(2)-C(14)#1	90.5(12)
C(20)-Li(1)-Li(2)	110.1(10)	C(14)#2-Li(2)-C(14)#1	90.5(12)
O(2)#1-Li(1)-Li(1)#1	46.8(10)	O(2)#2-Li(2)-Li(1)#1	41.8(8)
O(1)-Li(1)-Li(1)#1	45.0(4)	O(2)-Li(2)-Li(1)#1	90.3(15)

**Tabelle 9** (Fortsetzung)

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(14)#2-Li(2)-Li(1)#1	111.6(6)	O(2)#2-Li(2)-Li(1)#2	47.8(9)
C(14)#1-Li(2)-Li(1)#1	95.8(7)	O(2)-Li(2)-Li(1)#2	41.8(8)
O(2)#2-Li(2)-Li(1)	90.3(15)	O(2)#1-Li(2)-Li(1)#2	90.3(15)
O(2)-Li(2)-Li(1)	47.8(9)	C(14)-Li(2)-Li(1)#2	111.6(6)
O(2)#1-Li(2)-Li(1)	41.8(8)	C(14)#2-Li(2)-Li(1)#2	95.8(7)
C(14)-Li(2)-Li(1)	95.8(7)	C(14)#1-Li(2)-Li(1)#2	156.8(12)
C(14)#2-Li(2)-Li(1)	156.8(12)	Li(1)#1-Li(2)-Li(1)#2	61.2(11)
C(14)#1-Li(2)-Li(1)	111.6(6)	Li(1)-Li(2)-Li(1)#2	61.2(11)
Li(1)#1-Li(2)-Li(1)	61.2(11)		

**Tabelle 10**  $U^{ij}$  – Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$  für  $O_{24} C_{456} H_{360} Li_{24}$  **18**

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	143(6)	143(6)	50(6)	0	0	71(3)
O(2)	67(4)	116(5)	111(5)	-16(4)	-26(4)	12(4)
C(1)	82(6)	82(6)	34(7)	0	0	41(3)
C(2)	98(6)	90(6)	66(5)	9(5)	14(5)	64(5)
C(3)	79(6)	75(5)	67(5)	12(4)	10(4)	44(5)
C(4)	93(6)	69(6)	73(5)	5(5)	4(5)	33(5)
C(5)	89(6)	46(5)	100(7)	7(5)	-12(6)	17(5)

**Tabelle 10** ( Fortsetzung )

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(6)	105(7)	92(7)	105(7)	-1(6)	7(6)	66(6)
C(8)	42(4)	76(6)	92(6)	-5(5)	-16(4)	12(4)
C(9)	52(5)	105(7)	53(5)	-16(4)	-7(4)	27(4)
C(10)	51(5)	76(5)	73(6)	-6(4)	-2(4)	27(4)
C(11)	84(7)	150(9)	75(6)	-33(6)	-26(5)	61(6)
C(12)	101(7)	117(8)	66(6)	-16(5)	-8(6)	62(6)
C(13)	69(6)	117(7)	79(6)	-13(5)	-1(5)	42(5)
C(14)	78(7)	237(14)	87(7)	-39(8)	-13(6)	90(8)
C(15)	73(6)	86(6)	76(6)	7(5)	-6(4)	32(5)
C(16)	123(8)	82(7)	73(6)	0(5)	-22(5)	27(6)
C(17)	122(8)	60(6)	89(7)	3(5)	1(6)	36(5)
C(18)	128(9)	86(8)	88(8)	30(6)	18(6)	31(7)
C(19)	151(10)	99(8)	84(7)	37(7)	-12(7)	49(8)
C(20)	192(13)	161(13)	62(7)	16(7)	-40(7)	18(10)
C(21)	62(5)	85(7)	110(7)	-7(5)	-4(5)	28(5)
C(22)	114(9)	63(6)	161(11)	-10(6)	-13(8)	20(6)
C(23)	137(10)	111(8)	79(6)	-26(6)	-5(6)	85(9)
C(24)	104(10)	176(14)	125(10)	20(10)	27(8)	82(10)
C(25)	76(7)	126(10)	154(11)	-3(8)	11(7)	51(7)
C(26)	60(6)	70(6)	165(10)	-12(6)	14(6)	18(5)
Li(1)	200(20)	79(11)	190(20)	57(13)	63(17)	75(14)
Li(2)	150(20)	150(20)	150(30)	0	0	75(10)

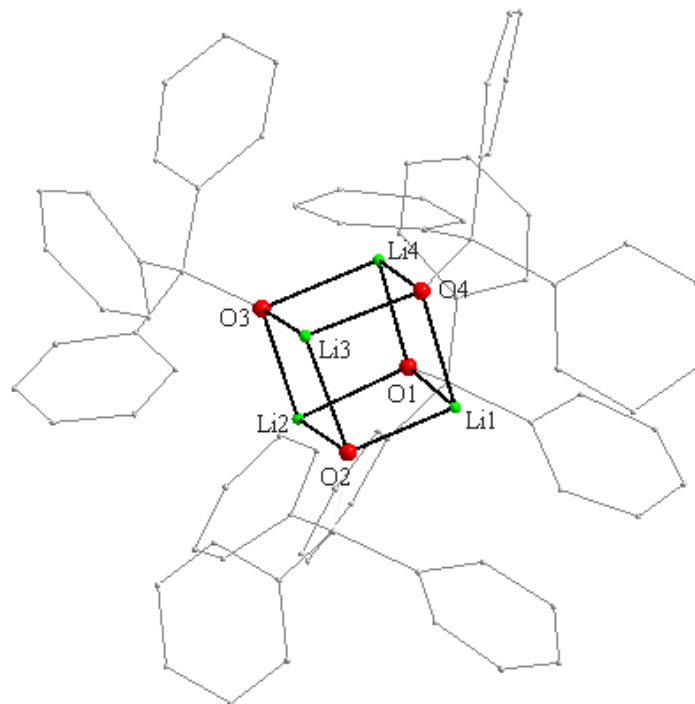
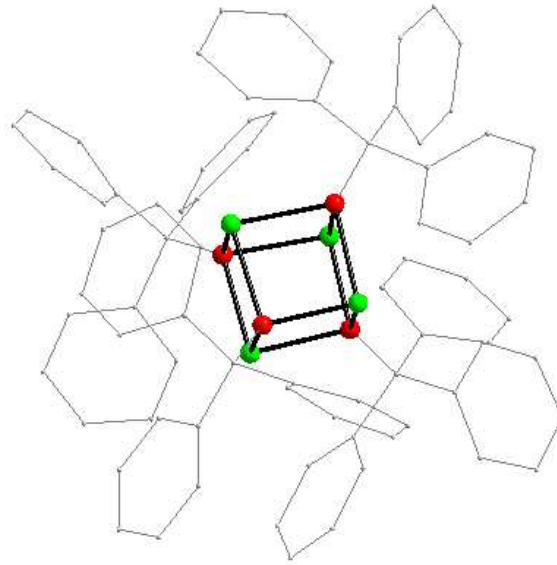
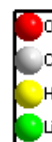


Abbildung 21



### 3.2.2 Beschreibung der Molekülstruktur von $[\text{LiOCPh}_3]_4$ 17

Der lithiierte Triphenylalkohol liegt als Tetramer vor, wobei das Grundgerüst aus jeweils vier Lithium- und Sauerstoffatomen besteht. Diese acht Atome bilden die Ecken eines Rhomboeders. Aus den Ecken des Rhomboeders die mit Sauerstoffatomen besetzt sind ragen die vier Kohlenstoffatome des Triphenylmethanols heraus. Abgehend von diesen Methanolkohlenstoffen befinden sich jeweils drei Phenylgruppen. Die Bindungslängen zwischen Sauerstoff und Lithium variieren zwischen  $1,942 \text{ \AA}$  und  $2,16 \text{ \AA}$  (mittlerer Abstand:  $2,065 \text{ \AA}$ ) und die Winkel im Rhomboeder befinden sich mit Werten zwischen  $85,90^\circ$  und  $93,15^\circ$  (mittlerer Winkel:  $89,96^\circ$ ) um den idealen rechten Winkel. Die Atome C1, O1 und Li2 bilden einen Winkel von exakt  $180^\circ$  und sind die einzigen, die auf der erzeugten Wyckofflage 6c liegen, welche entlang der c-Achse verläuft (s. Abbildung 22). Die Atome O1 und Li2 besitzen jeweils gleiche Bindungsabstände und Winkel zu ihren benachbarten Atomen. So hat O1 den Abstand  $2,095 \text{ \AA}$  und den Winkel von  $90,02^\circ$  zu den drei benachbarten Lithiumatomen und Li2 den Abstand  $2,059 \text{ \AA}$  und den Winkel  $89,74^\circ$  zu seinen Sauerstoffnachbarn.

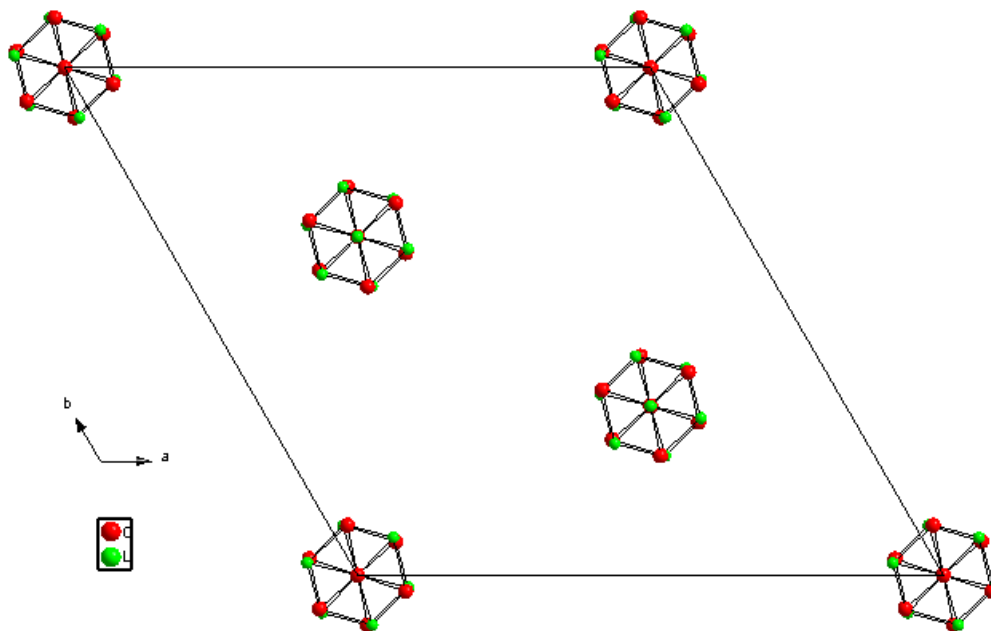


Abbildung 22: Betrachtung der Lithium-Sauerstoff-Kuben längs der Achse c

Die Länge der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung beträgt für O1 - C1 1,439 Å und ist somit nur unwesentlich kürzer als deren drei analogen Bindungen O2 - C8 mit 1,451 Å. Der mittlere Li - Li - Abstand beträgt 2,935 Å. Alle gemessenen Winkel und Bindungslängen liegen innerhalb literaturbekannter<sup>40,41,42,43,44</sup> Parameter und weisen infolgedessen keine Extremwerte auf. In den meisten bekannten Verbindungen beträgt die Koordinationszahl des Lithium-Kations meist vier, seltener drei<sup>45</sup> oder gar zwei<sup>46</sup>. In der Verbindung [LiOCPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> **17** liegt Lithium mit der Koordinationszahl drei vor. Der Grund hierfür ist die fehlende Koordination zu einem Lösungsmittel, wie es beispielsweise in der Verbindung des Lithiummesitolats [{LiOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>(THF)<sub>3</sub>] (s. Abbildung 23) der Fall ist, welche von K. Thiele, H. Görls und W. Seidel 1998 mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen wurde.

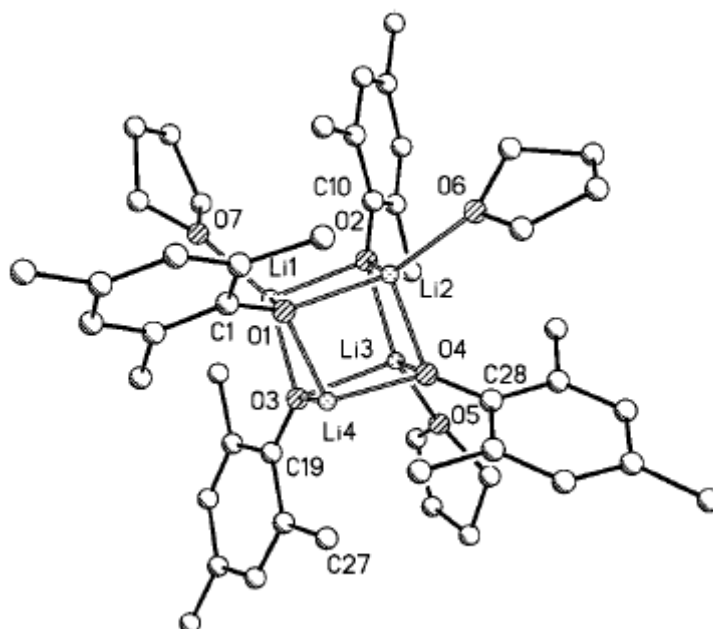
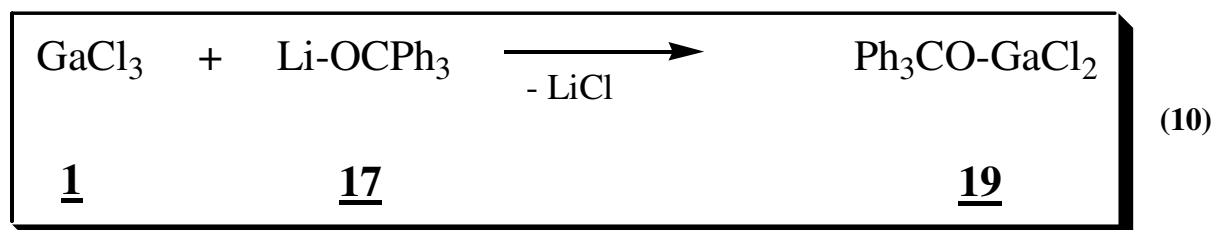


Abbildung 23: Kristallstruktur von Lithiummesitolat nach Thiele, Görls und Seidel (1998)

Die Verzerrung des Rhomboeders mit dreifach koordiniertem Lithium wie in der Verbindung [LiOCPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> **17** fällt im Vergleich zu zusätzlich mit Lösungsmittel vierfach koordinierten Rhomboedern wesentlich geringer aus.

### 3.3 Umsetzungen des Gallium(III)chlorid 1

Nach der Lithiierung des Triphenylmethanols erfolgt als zweiter Schritt in der Darstellungsabfolge des Dihydridogalliumtriphenylmethanolats die stöchiometrische Umsetzung des zuvor charakterisierten Lithiumtriphenylmethanolats 17 mit Gallium(III)chlorid 1 zu dem angestrebten Zwischenprodukt Dichlorgalliumtriphenylmethanolat 19 nach Gleichung 10.



Hierzu tropft man zu einer Lösung des Gallium(III)chlorid 1 in Toluol als Lösemittel bei Raumtemperatur eine Lösung des Lithiumtriphenylmethanolats 17 in Toluol. Der zu erwartende weiße Niederschlag des Lithiumchlorids bleibt aus und die Lösung beginnt sich sofort gelb zu färben. Nach weiterem Zutropfen erhält man einen gelben Niederschlag der sich abzusetzen beginnt.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung weist auf, dass kein weiteres Lithiumtriphenylmethanolat in der Lösung enthalten ist. Der gelbe Feststoff ist in gängigen Lösemitteln nicht wieder aufnehmbar, so dass eine weitere NMR-spektroskopische Untersuchung ausbleibt.

Ein Infrarotspektrum dieses Feststoffes in Nujol zeigt neben den Banden des Nujols im Fingerprintbereich drei Banden für die H-Deformationsschwingung eines monosubstituierten Aromaten ( $700,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $721,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $758,2 \text{ cm}^{-1}$ ), wobei es sich hier um die drei Phenylgruppen des Triphenylmethanolats handelt. Des Weiteren sind bei einem Wert von  $1597,4 \text{ cm}^{-1}$  (C=C)-Valenzschwingungen des Aromaten zu erkennen. Eine Aussage, ob eine Reaktion nach Gleichung 10 stattgefunden hat, lässt sich anhand der gemessenen Infrarotspektren nicht treffen.

Führt man eine CHN-Analyse dieses gelben Feststoffes durch, so erhält man Prozentwerte von 45,94 für Kohlenstoff und 3,65 für Wasserstoff. Vergleicht man diese mit den theoretisch zu erwartenden Werten des Dichlorgalliumtriphenylmethanolats 19, so erkennt man mit einem theoretischen Wert für den Kohlenstoffanteil von 57,1% eine deutliche Abweichung gegenüber



den Messwerten. Die der gemessenen Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile am nächsten liegenden Werte erhält man für ein Addukt aus Gallium(III)chlorid **1** und Lithiumtriphenylmethanolat **17**. Die in diesem Addukt theoretisch zu erwartenden prozentualen Elementanteile (C: 51,5 %, H: 3,4 %) korrelieren mit den tatsächlich gemessenen Werten des gelben Feststoffes am besten.

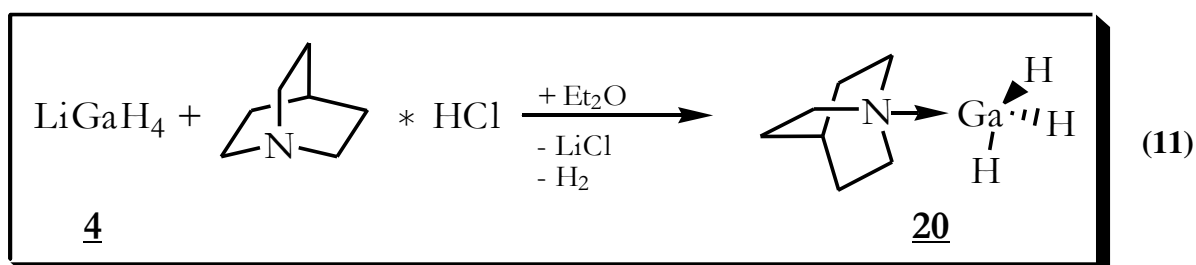
Anhand der Infrarotspektren und der Elementanalyse alleine kann jedoch keine definierte Aussage über die Struktur des Reaktionsproduktes getroffen werden. Die nicht mögliche Wiederaufnahme des Feststoffes in Lösemittel lässt keine Umkristallisierung des Feststoffes und somit eine Züchtung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse zu.

## 4 Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes 20

### 4.1 Allgemeine Einführung

Wie aus Kapitel 4 bekannt ist, erhält man mit dem über das Quinuclidine stabilisierte Gallan 2 einen thermisch stabilen Feststoff, der als Ausgangssubstanz für weitere Versuche mit Gallanen dienen soll. Im Gegensatz zu dem Gallan - Etherat 4 besitzt man hier ein Addukt, welches mit einer starken Stickstoff – Lewis – Base stabilisiert ist. Aufgrund seiner thermischen Stabilität ist die Handhabung und Aufbewahrung im Gegensatz zu dem Gallan – Etherat 4 deutlich erleichtert und es stellt sich die Frage nach der Reaktivität dieser Verbindung. Aus Kapitel 2 geht deutlich hervor, dass das Etherat Reaktionen mit Alkoholen des Kohlenstoffs durchführt und man erhält Hydridogalliumalkoxide über den Mechanismus der Alkoholyse. Auch Additionsreaktionen mit Ketonen sind möglich, die zu einem ähnlichen Ergebnis führen. Untersuchungen mit Alkoholen, Silanolen und weiteren Verbindungen sollen Aufschluss über diese Reaktivität geben.

Bei dem von Jerry L. Atwood<sup>80</sup> eingeführten Gallan – Addukt handelt es sich um einen thermisch stabilen Feststoff, der zur Reinigung sogar ohne Zersetzung sublimierbar ist. Hergestellt wird er über das Li[GaH<sub>4</sub>] 3, welches über eine modifizierte Route von Shriver und Shirk<sup>76</sup> synthetisiert wird. Hierzu gibt man nach Gleichung 11 zu einer etherischen Lösung von Li[GaH<sub>4</sub>] 3 über einen Zeitraum von einer halben Stunde eine äquimolare Menge des Salzes Quinuclidinehydrochlorid [(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH) \* HCl] bei einer Lösungstemperatur von -80°C.



Die Reaktion setzt augenblicklich ein und es entweicht Wasserstoffgas, welches abgeleitet wird. Hiernach wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Stunden gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Abfiltrieren des

Lithiumchlorids und anschließendem Abkondensieren des Lösemittels unter Vakuum, erhält man einen weißen Feststoff. Sublimiert man im Anschluss diesen weißen Feststoff unter dynamischem Vakuum bei einer Temperatur von 65-70°C, so entstehen farblose prismaförmige Kristalle des Adduktes  $[\text{H}_3\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **20**. Die spektroskopischen Daten<sup>47</sup> dieser Verbindung sind in Kapitel 6.2.14 aufgeführt und können dort nachgeschlagen werden.

Bekannte Verbindungen<sup>48,49,50,51</sup> wurden unter anderem von Bing Luo vorgestellt. Einige der synthetisierten Verbindungen sind in Abbildung 24 aufgeführt. Hierbei handelt es sich um Mono- bzw. Dihydridogalliumverbindungen, welche über die Lewisbase Quinuclidine stabilisiert sind.

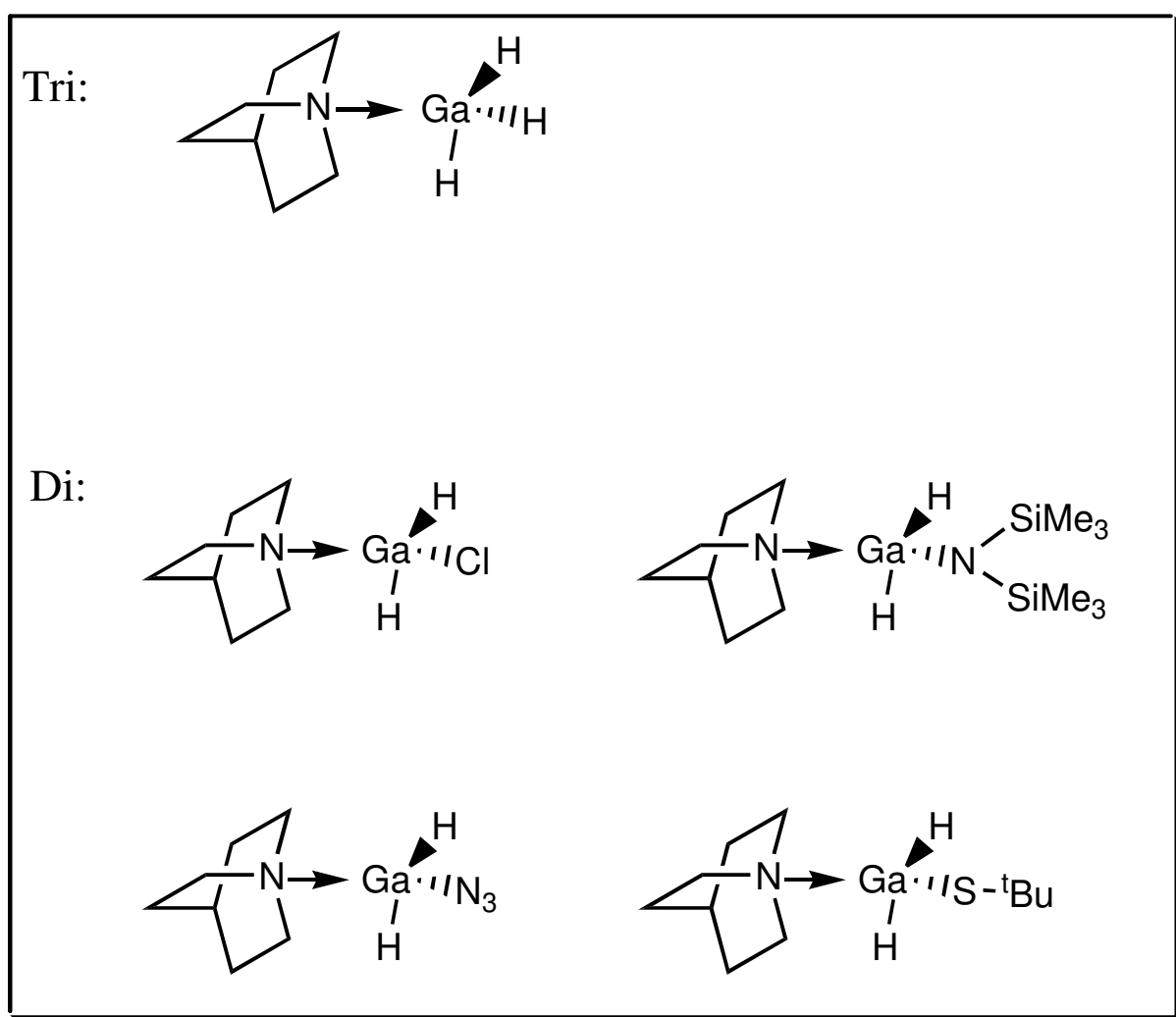


Abbildung 24: Mit Quinuclidine stabilisierte Hydridogalliumverbindungen

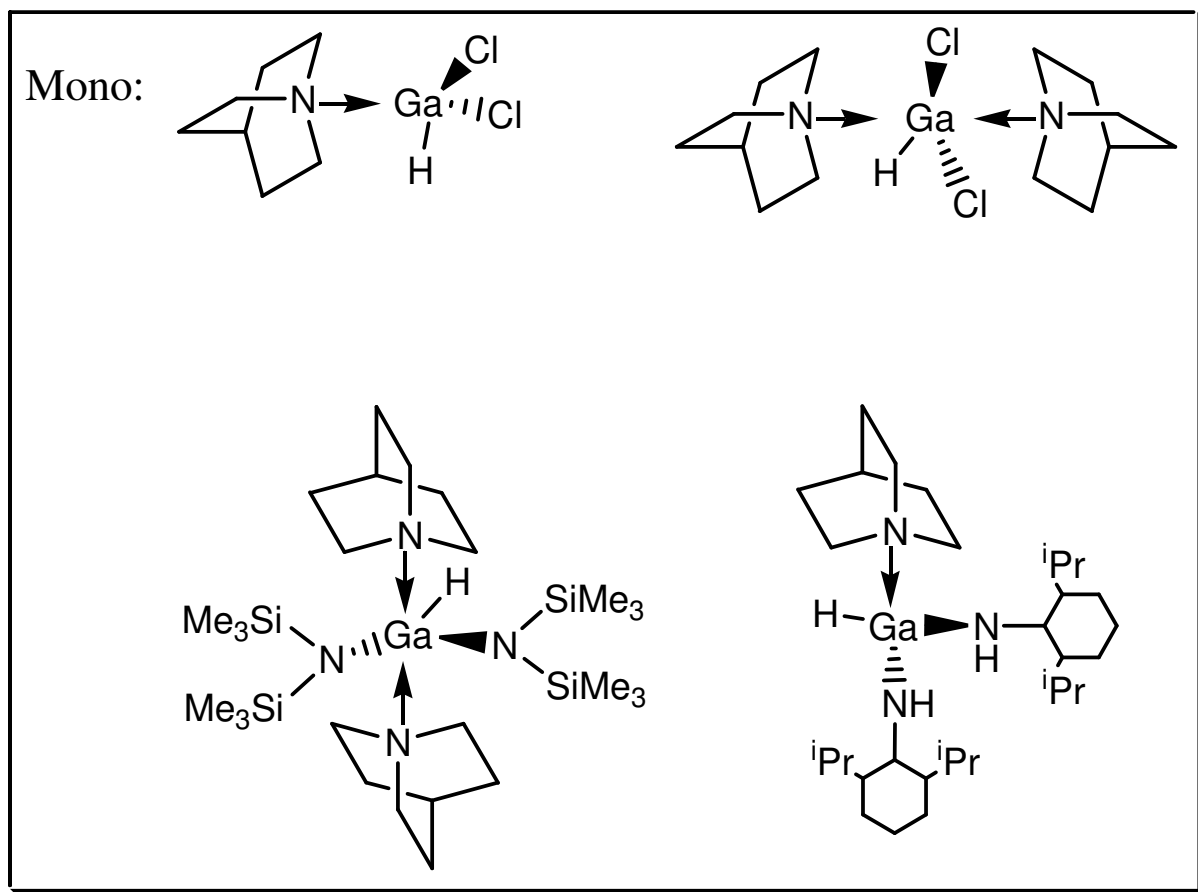


Abbildung 24: Mit Quinuclidine stabilisierte Hydridogalliumverbindungen (Fortsetzung)

Die Darstellung der über Quinuclidine stabilisierten Mono- und Dichlorgallane erfolgte über den Reaktionsweg der Austauschreaktion, wobei Galliumtrichlorid **1** mit Galliumtrihydrid **20**, stabilisiert über Quinuclidine, im Verhältnis 2:1 umgesetzt wurde. Nach Zugabe von stöchiometrischen Mengen des Quinuclidine erhält man das Monohydridodichlorgallan und gelangt über eine weitere Austauschreaktion im Verhältnis 1:1 mit Galliumtrihydrid, stabilisiert über Quinuclidine, zu dem Monochlorgallan. Anschließendes Refluxieren mit Quinuclidine im Überschuss ergibt das zweifach stabilisierte Monochlorgallan.

Durch Reaktionen der Mono- und Dichlorgallane mit lithiierten Aminoverbindungen, wie dem Hexamethyldisilazan, konnte ein neuer Syntheseweg für Aminogallane erschlossen werden.

In den nachfolgenden Kapiteln soll die Reaktivität des Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Adduktes **20** zum einen im Bezug auf die Alkohololyse- und zum anderen im Bezug auf die Additionsmöglichkeiten betrachtet werden.

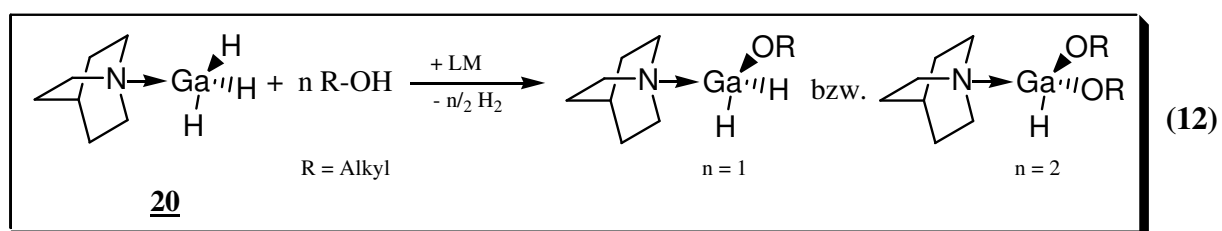
Die Alkoholysereaktionen werden zu Beginn mit einfachen Alkylalkoholen durchgeführt, die in späteren Versuchen durch Silanole ersetzt werden.

Des Weiteren wird die Reaktivität gegenüber Aminen und N-Oxiden untersucht und die Befähigung zur Ausbildung von weiteren Amino-Addukten.

Über die Umsetzungen der Ketone mit dem Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Addukt **20** soll gezeigt werden, dass Stickstoff-Addukte ebenso wie die Sauerstoff-Addukte zur Addition befähigt sind.

## 4.2 Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Alkoholen

Eine Umsetzung des Quinuclidine-Adduktes mit Alkoholen des Kohlenstoffs sollte auch hier wie in Kapitel 2.1 beschrieben nach dem Mechanismus der Alkohololyse verlaufen. Hierbei wird der Feststoff des Galliumtrihydrid – Adduktes **20** in einem Lösemittel gelöst und nach Gleichung 12 mit einer Mischung aus Lösemittel und dem Alkohol im Verhältnis 10:1 versetzt. Das entstehende Gas, der Wasserstoff, wird entsprechend abgeleitet.



#### 4.2.1 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Methanol

Durch Umsetzung des Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Adduktes **20** mit dem Alkylalkohol Methanol nach Abbildung 25 wurden Versuche unternommen, die beiden Verbindungen [CH<sub>3</sub>OGaH<sub>2</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **21** und [(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>GaH(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **22** über den Reaktionsweg der Alkoholyse nach Gleichung 12 darzustellen.

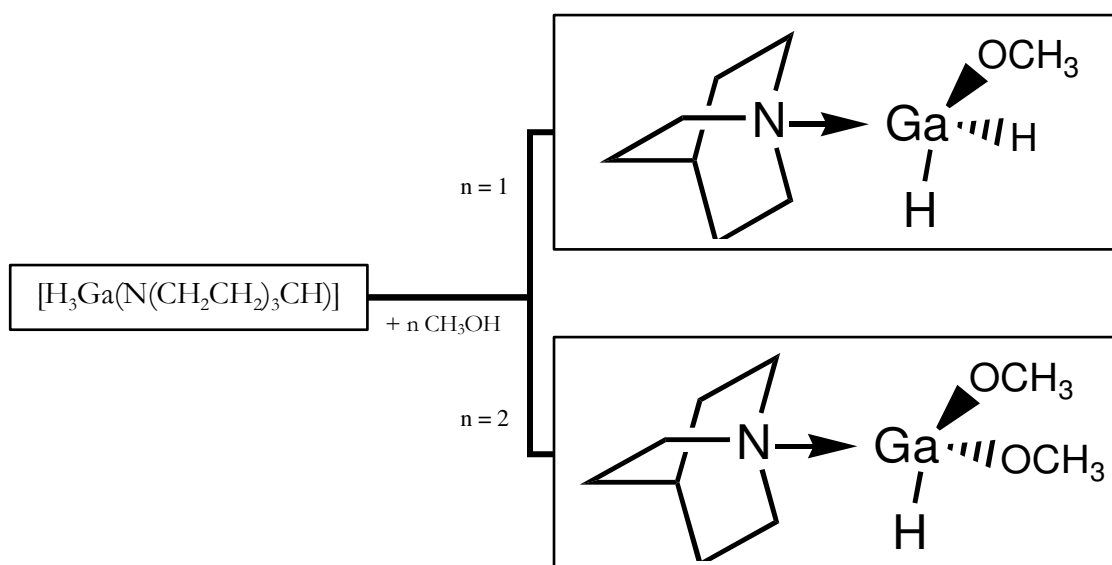


Abbildung 25: Mögliche Umsetzung mit Methanol

Die Versuche erfolgten jeweils gesondert in den Lösemitteln Diethylether und Toluol durch langsames Zutropfen eines zuvor gekühlten 1:10 Methanol/(Diethylether bzw. Toluol) - Gemisches zu einer stöchiometrischen Lösung des Gallan - Adduktes [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **20** bei einer Temperatur von -78°C. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Reaktionslösung auf annähernd Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltenen Lösungen wurden spektroskopisch mittels NMR untersucht und die erhaltenen Peaks ausgewertet (s. Kap. 6.2.15). Durch anschließendes Abkondensieren des jeweiligen Lösemittels unter Vakuum erhielt man jeweils einen weißen Feststoff, der sich bereits nach wenigen Minuten zu einem grauen Pulver verfärbte, und somit auf eine Zersetzung in Richtung elementarem Gallium hinweist. Ein Auflösen der Feststoffe in einem Lösemittel war nicht mehr möglich, so dass keine weiteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen mehr durchgeführt werden konnten. Eine CHN-Analyse der entstandenen weißen Pulver war ebenfalls nicht möglich, da das Produkt nicht luftstabil und hygroskopisch ist.

#### 4.2.2 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Ethanol

Analog zu Gleichung 12 wurde das Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Addukt mit verschiedenen stöchiometrischen Mengen des Alkylalkohols Ethanol versetzt. Nach Abbildung 26 wurde erwartet, die beiden Verbindungen [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OGaH<sub>2</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **23** und [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>GaH(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **24** zu synthetisieren.

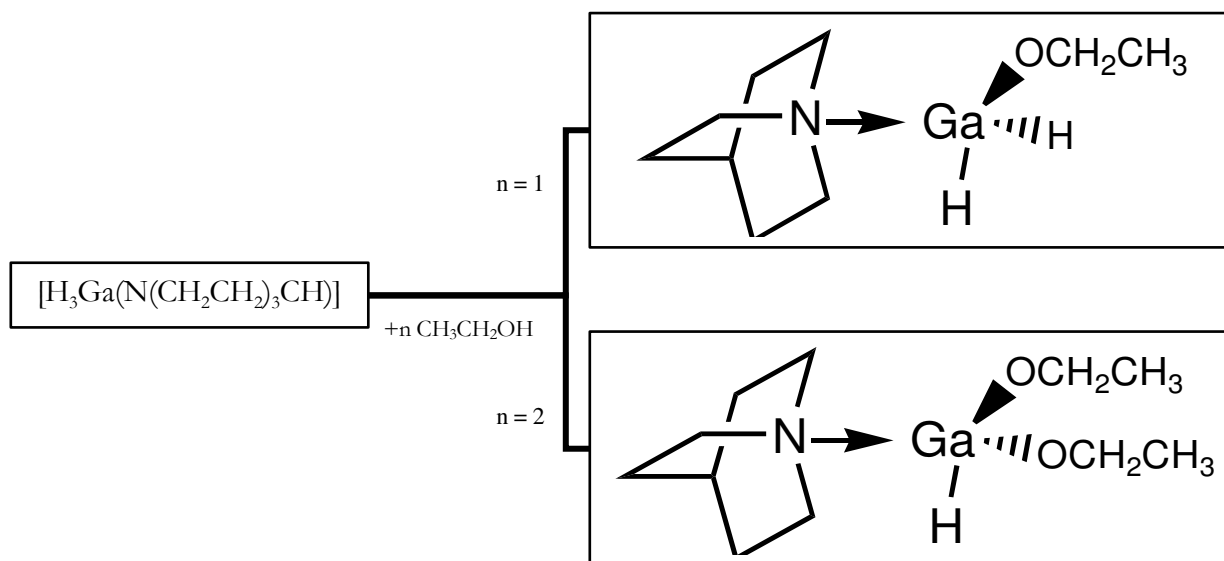


Abbildung 26: Mögliche Umsetzung mit Ethanol

Hierzu tropft man zu einer mit Aceton/Trockeneis auf -78 °C vorgekühlten Lösung des Gallan - Adduktes [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **20** im jeweiligen Lösemittel eine Zusammensetzung aus dem Lösemittel mit Ethanol im Verhältnis 10:1. Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird die Reaktionslösung langsam auf 20 °C temperiert. Nach anfänglicher Ausbildung von Schlieren, kommt es zu einer Trübung des Gemisches und es entsteht letztendlich ein weißer Niederschlag. Ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung lässt nicht auf eine stattgefundene Reaktion schließen. Nach Einengen der Reaktionslösung und anschließendem Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile, erhält man einen weißen Feststoff, der nicht mehr löslich ist. Lässt man jedoch eine größere Menge Chloroform über der Substanz stehen, so erhält man nach mehreren Stunden eine Lösung, die nach starkem Einengen NMR-spektroskopisch vermessen werden kann (s. Kap. 6.2.16). Diese Spektren sind frei von Quinuclidine und es sind im <sup>13</sup>C - NMR-Spektrum zwei Peaks zu lokalisieren, die sich bei 18,7 ppm und 29,9 ppm befinden. Ordnet man diese Peaks entsprechend dem verwendeten Alkohol zu, so lässt sich der kleinste Wert dem analogen terminalen Kohlenstoff (CH<sub>3</sub>-) im

Ethanol zuordnen. Die Methylengruppe des Ethanols ( $-\text{CH}_2-$ ) befindet sich nach Literaturangaben<sup>52</sup> bei etwa 57,0 ppm. Diese starke Verschiebung lässt auf eine stattgefundene Reaktion schließen.

Betrachtet man das  $^1\text{H}$  - NMR-Spektrum dieser Lösung, so ist bei einem Signalwert von 3,85 ppm ein breites Signal zu erkennen, welches der terminalen Methylgruppe zuzuordnen ist. Eine weitere Resonanz ist bei einem Wert von 1,19 ppm zu sehen, die mit dem Wert für die Methylgruppe des reinen Ethanols korreliert.

Eine CHN-Analyse des weißen Feststoffes konnte nicht durchgeführt werden, da dieser nicht stabil ist und sich bereits beim Trocknen teilweise zersetzt. Ist das Lösemittel vollständig abkondensiert, ist die Substanz nur wenige Minuten stabil. Aus ebendiesen Gründen ist auch eine Untersuchung mit IR-Spektroskopie, sei es in Nujol oder als Preßling nicht möglich.



### 4.2.3 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Isopropylalkohol

In der Reihe der Umsetzungen mit Alkylalkoholen, unter dem Aspekt der Alkoholyse nach Gleichung 12, erfolgte die Versuchsreihe mit Isopropylalkohol als Reaktionspartner. Zielsetzung dieser Umsetzung ist die Darstellungsmöglichkeit des Monohydridodiisopropoxygallans  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO})_2\text{GaH}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **25** und des Dihydridomonopropoxygallans  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOGaH}_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **26** nach Abbildung 27.

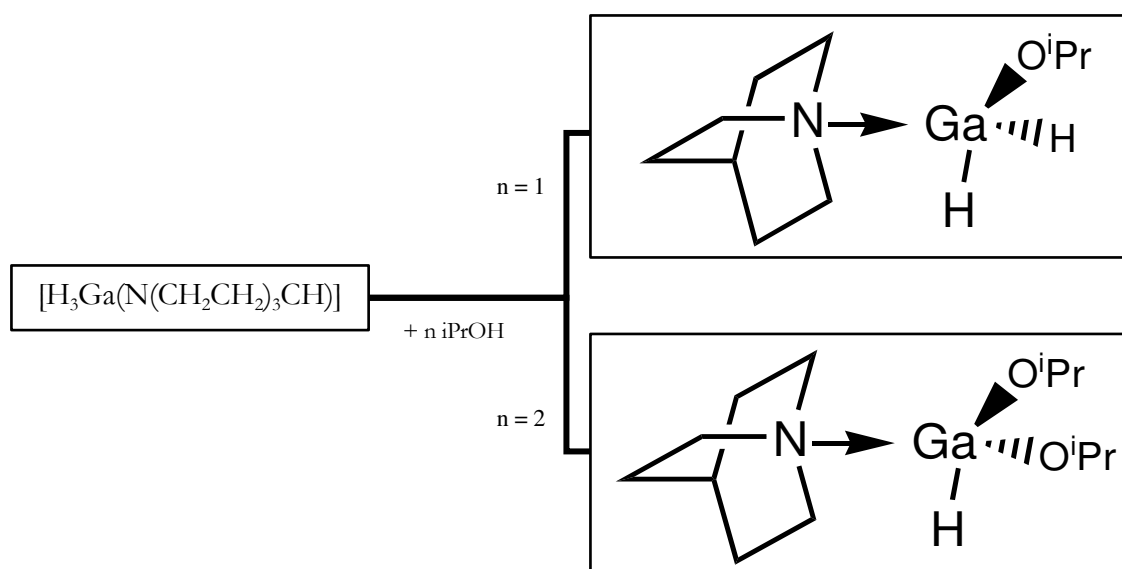


Abbildung 27: Mögliche Umsetzung mit Isopropylalkohol

Zu diesem Zweck tropft man zu einer mit Hilfe eines Aceton/Trockeneis-Gemisches auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung des Gallan-Adduktes  $[\text{H}_3\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **20** unter ständigem Rühren eine vorgekühlte stöchiometrische Lösung des Lösemittels mit Isopropylalkohol im Volumenverhältnis 10:1. Nach Abschluss der Gasentwicklung wird langsam unter ständigem Durchmischen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Im NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist bereits eine Produktbildung zu erkennen (s. Kap. 6.2.17). Man lässt das Gemisch noch für weitere Stunden reagieren; hiernach wird das Lösemittel langsam abkondensiert und der entstehende weiße Feststoff wird zur Trockne gebracht. Eine Wiederaufnahme in einem Lösemittel war nicht mehr möglich. Die NMR - Spektren der stark eingedampften Reaktionslösungen weisen auf Isopropoxygruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung hin. Gibt man Isopropanol im Überschuss zu dem Addukt, so kann man nach Beendigung der Gasentwicklung die Signale eindeutig dem Produkt zuordnen. Man erhält im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei 1,35 ppm und 1,38 ppm für die beiden Methylgruppen des

Isopropanolats und ein Kopplungswert von 6,2 Hz. Ein Septett bei dem Resonanzwert von 4,19 ppm zeigt das zu erwartende Signal der Methingruppe mit exakt den gleichen Kopplungswerten von 6,2 Hz. Die hydridischen Wasserstoffe geben bei 4,62 ppm ein breites Signal. Betrachtet man das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, so sind die im Vergleich zu Isopropanol leicht verschobenen Signale für die beiden Methylgruppen (28,0 ppm) und der Resonanzwert des Methins (66,9 ppm) zu erkennen.

Aufgrund der beobachteten Gasentwicklung, welche auf eine Reaktion nach dem Mechanismus der Alkohololyse hindeutet und der erhaltenen Signale in den Spektren der Reaktionslösung kann man von einer Produktbildung ausgehen. Da aber die Feststoffe nicht zu isolieren sind, bleibt eine eindeutige Charakterisierung aus.

Auch nach mehrwöchigem lagern bei  $-15^{\circ}\text{C}$  und sukzessivem Abkondensieren des Lösemittels konnten aus den jeweiligen Reaktionslösungen keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Eine CHN-Analyse des getrockneten weißen Feststoffes war nicht möglich, da sich dieser bereits nach sehr kurzer Zeit zersetzt, was man an der Farbtonänderung von weiß nach grau erkennen kann.

Eine Betrachtung mittels IR-Spektroskopie konnte ebenfalls nicht durchgeführt werden, da die Substanz weder als KBr - Preßling noch mit Nujol stabil war.

#### 4.2.4 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes 20 mit Triphenylmethanol 12

Um eine Möglichkeit zu erhalten, geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten, wurde in der folgenden Versuchsreihe die Alkoholyse nach Gleichung 12 mit einem sterisch sehr anspruchsvollen Alkohol durchgeführt. Das Gallan - Addukt [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] 20 versetzt man jeweils mit stöchiometrischen Mengen Triphenylmethanol 12 um die beiden möglichen Produkte [((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>GaH(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] 27 und [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>COGaH<sub>2</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] 28 nach Abbildung 28 zu erhalten.

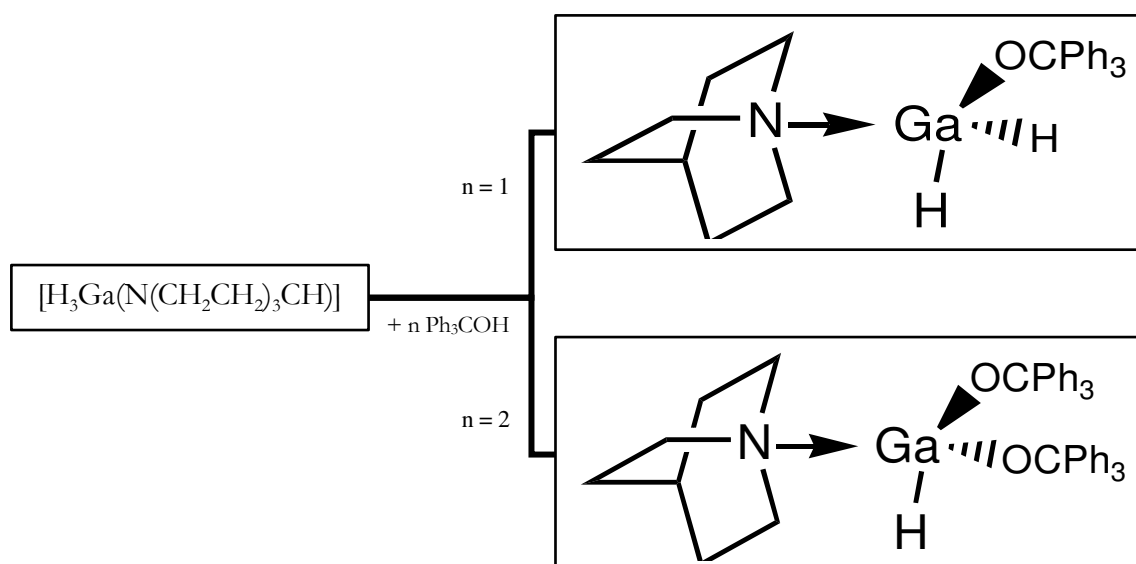


Abbildung 28: Mögliche Umsetzung mit Triphenylmethanol

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung des Gallan - Adduktes [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] 20 in verschiedenen Lösemitteln wird langsam eine Lösung des Triphenylmethanols 12 zugetropft, so dass die Reaktion nicht zu spontan verläuft. Die Lösung verfärbt sich langsam nach Orange hin und es bildet sich ein Feststoff aus, der ebenfalls orange ist. Nach Beendigung der Gasentwicklung lässt man das Reaktionsgemisch noch für weitere zwei Stunden rühren. Hiernach wird das Lösemittel langsam unter dynamischem Vakuum abkondensiert. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung (s. Kap. 6.2.18) lässt keine eindeutigen Rückschlüsse auf eine Umsetzung erkennen. Jedoch findet man auch hier im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Signal bei einem Wert von 55,2 ppm für einen tertiären Kohlenstoff, welches auf eine mögliche Produktbildung hindeutet. Ebenso wie im Versuch der Umsetzung des Gallan -

Etherats **4** mit Triphenylmethanol **12** (s. Kap. 2.1.4) erscheint dieses Signal nach der Gasentwicklung und Verfärbung der Reaktionslösung. Weiterhin sind im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Signale des reinen Triphenylmethanols **12** zu sehen, so dass davon auszugehen ist, wenn eine Reaktion stattgefunden hat, so ist sie nicht vollständig abgelaufen.

Eine Wiederaufnahme des getrockneten Feststoffs in Lösemittel war jedoch nicht möglich, so dass als weitere Maßnahme zur Aufreinigung des Niederschlages dieser sublimiert wurde. Bei einer Ölbadtemperatur von etwa  $70^\circ\text{C}$  unter dynamischem Vakuum beginnt der orangefarbene Niederschlag sich zu zersetzen und ändert seine Farbe nach Grau hin. Es konnten keine sublimierten Feststoffe aufgefangen werden. Auch eine Sublimation mit einer Kugelrohrdestille erbrachte keine Sublimationsprodukte. Somit war eine Isolation der Stoffe voneinander nicht möglich.

Nimmt man den orangefarbenen Feststoff mit Nujol auf, so kann man eine IR-spektroskopische Untersuchung durchführen. Man erhält weiterhin bei etwa  $1855\text{ cm}^{-1}$  eine Bande für die Gallium-Hydrid-Schwingung  $\nu_{\text{Ga-H}}$ . Somit kann dem Feststoff eine Verbindung mit einem hydridischen Wasserstoff nachgewiesen werden, was neben der Gasentwicklung und dem neu entstandenen Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR auf eine stattgefundene Reaktion und der Ausbildung eines Produktes hinweist.

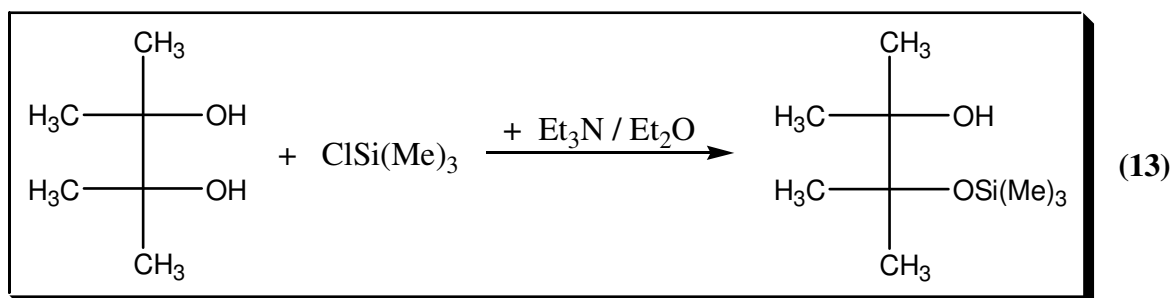
Eine CHN-Analyse konnte wegen der starken Hydrolyseempfindlichkeit des Niederschlages nicht durchgeführt werden, ebenso konnten keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden.

#### 4.2.5 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes 20 mit 2-Trimethylsiloxy-2,3-

##### Dimethyl-3-Butanol 29

Die Verbindung 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol 29 ist in der Versuchsreihe der Umsetzungen mit Alkylalkoholen eine acidere Variante gegenüber dem reinen Alkylalkohol Ethanol. Neben der somit stärkeren Bereitschaft eine Alkoholyse nach Gleichung 12 einzugehen, besteht aufgrund der größeren sterisch anspruchsvollen Gruppe des Trimethylsiloxyans und der Methylgruppen gegenüber Wasserstoff im Ethanol eine höhere Möglichkeit zur Kristallisation und hiermit ein Nachweis mittels Röntgenspektroskopie. Ebenso sollten die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs der Siloxygruppe bei einer möglichen Reaktion mit dem Galliumtrihydrid - Quinuclidine - Addukt 20 zu einer intramolekularen Stabilisierung beitragen, woraufhin dann Quinuclidine abgespalten wird.

Die Darstellung von 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol 29 erfolgt nach Gleichung 13, wobei man zu Pinakol in Diethylether und Triethylamin eine äquimolare Menge einer etherischen Lösung von Trimethylsilyl tropft. Nach anschließendem Refluxieren erhält man das Produkt als eine klare Flüssigkeit.



Setzt man 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol 29 mit dem Galliumtrihydrid - Quinuclidine-Addukt 20 in äquimolaren Mengen um, so sollte nach dem Reaktionsmechanismus der Alkoholyse ein Produkt entstehen (s. Abbildung 29), welches sich selbst intramolekular stabilisiert oder Quinuclidine weiterhin als Addukt gebunden hat.

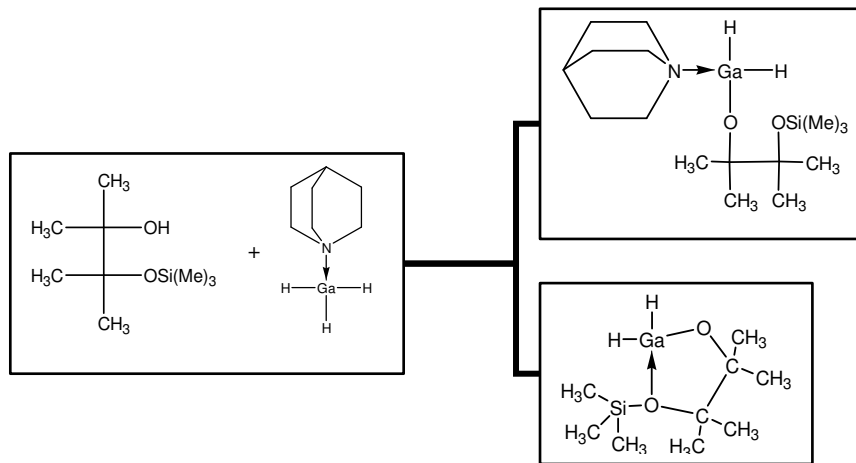


Abbildung 29: Mögliche Umsetzung mit 2-Trimethylsilyloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol

Eine solche Umsetzung wird durchgeführt, indem man zu einer mit einem Aceton/Trockeneisbad abgekühlten etherischen Lösung des Gallium - Quinuclidine- Adduktes **20** eine ebenso gekühlte etherische Lösung des 2-Trimethylsilyloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol **29** über einen Tropftrichter langsam unter ständigem Rühren hinzutropft. Die zu erwartende Gasentwicklung bleibt aus und es kommt auch zu keiner sichtbaren Veränderung des Reaktionsgemisches. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung deutet auf keine stattgefundene Reaktion hin, da die Edukte nebeneinander vorliegen. Erwärmt man einen Teil der Reaktionslösung unter Rückfluss, so kann in der anschließenden NMR-spektroskopischen Betrachtung (s. Kap. 6.2.19 ) ebenfalls keine Umsetzung beobachtet werden. Kondensiert man das Lösemittel vollständig ab, so liegen die Edukte nebeneinander vor. Somit lässt sich sagen, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung erfolgte.

### 4.3 Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes 20 mit Silanolen

#### 4.3.1 Allgemeine Einführung

Betrachtet man die Umsetzungen des Gallan - Adduktes [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] 20 mit Alkoholen und Silanolen, so muss man ob der Möglichkeit Vergleiche zu ziehen, die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen gegenüberstellen. Untersucht man die Silanole unter dem Blickpunkt der Alkoholanaloga, so erkennt man eine stärkere Acidität und somit eine höhere Reaktionsfähigkeit des Hydroxywasserstoffs der Silanole im Vergleich zu ihren entsprechenden Alkoholen<sup>53</sup>. Ein Vergleich des Trimethylsilanols mit tert-Butanol weist diese Besonderheiten auf<sup>54</sup>. Dementsprechend sollte eine Umsetzung also einfacher verlaufen. Ein anderer Aspekt ist die, unter entsprechenden Reaktionsbedingungen, weitaus stärkere Kondensationsbereitschaft und die damit verbundene größere Affinität zur Ausbildung von Silylether, während ihre homologen Carbinole beständige Alkohole sind. Um solche Kondensationsreaktionen zu vermeiden, empfiehlt es sich die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass eine Beständigkeit der Silanole gegeben ist. So ist die Reaktionsführung bei möglichst tiefer Temperatur zu tätigen, was mit einer Kühlung über ein Aceton/Trockeneisbad bewerkstelligt werden kann. Des Weiteren sollten die Lösungen stark verdünnt sein, da es sich bei der Kondensation um eine bimolekulare Reaktion handelt. Ebenso ist es erforderlich wegen des katalytischen Einflusses von Säuren und Basen neutrale Bedingungen einzuhalten.

Zur Darstellung der Metallsiloxane eignen sich mehrere Synthesewege<sup>55,56,57</sup>. So führt die Umsetzung von Alkalisilanolaten mit Metallhalogeniden über eine Salzeliminierungsreaktion oder Metathese zu Metallsiloxanen. Auch die Direktsynthese, bei der ein elektropositives Metall mit einem Silanol umgesetzt wird, ist eine mögliche Darstellungsvariante.

In Abbildung 30 sind zwei gängige Möglichkeiten aufgelistet, Metallsiloxane über eine Heterokondensation von Silanolen mit Metallhydriden<sup>58</sup> und Metallorganyle<sup>59</sup> herzustellen.

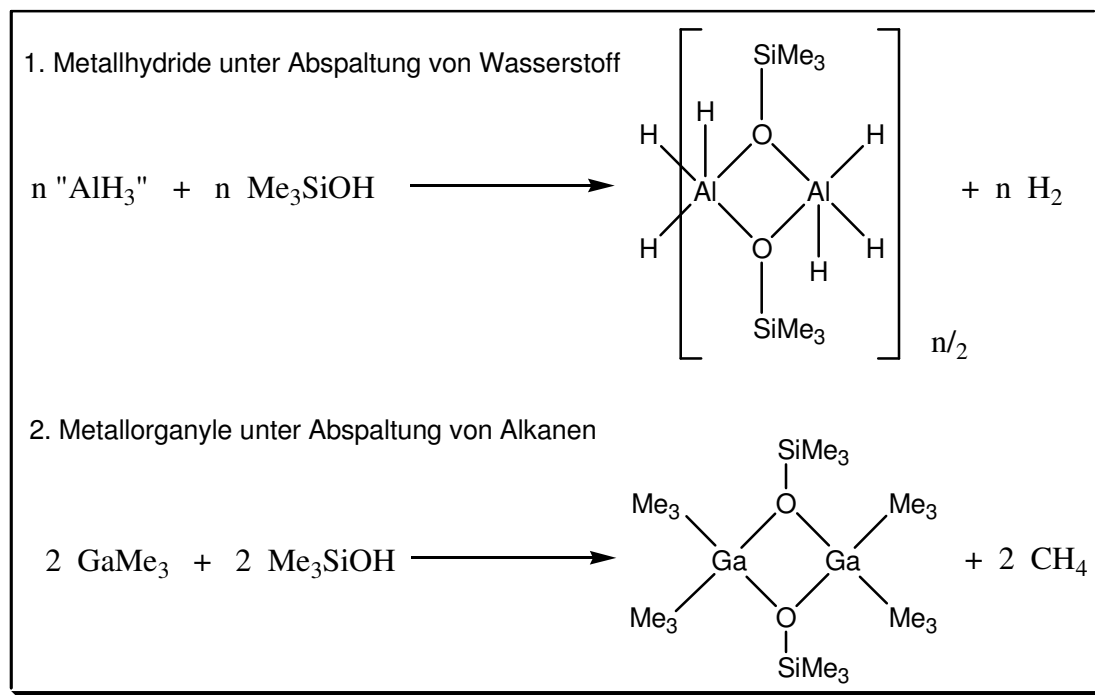
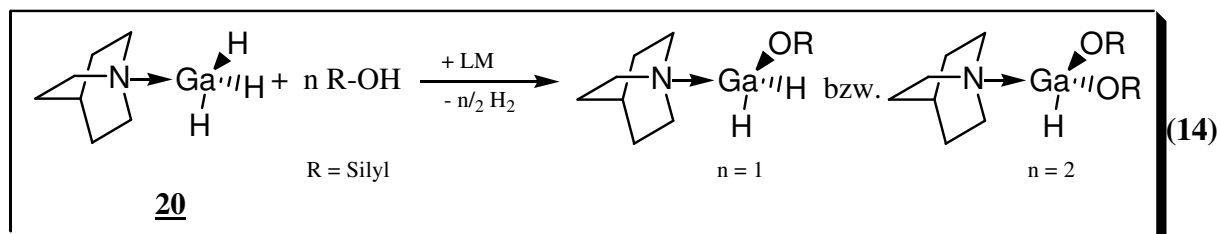


Abbildung 30: Darstellungswege von Metallsiloxanen über die Heterokondensation

Der Syntheseweg der Heterokondensation des Gallan - Adduktes  $[\text{H}_3\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **20** mit unterschiedlichen Silanolen soll in den folgenden Kapiteln untersucht werden. Hierbei wird erwartet, dass die Reaktionen, wie auch zuvor schon die Carbinole (s.Kap.4.2), dem Mechanismus der Alkoholyse folgen. Setzt man also das Gallan mit einem Silanol in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen um, so sollten sie nach Gleichung 14 Siloxane bilden.





### 4.3.2 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Dimethylsilandiol **30**

Lässt man das Gallan - Addukt [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **20** mit Dimethylsilandiol **30** in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen nach Gleichung 14 reagieren, so könnten die möglichen Produkte nach Abbildung 31 entstehen.

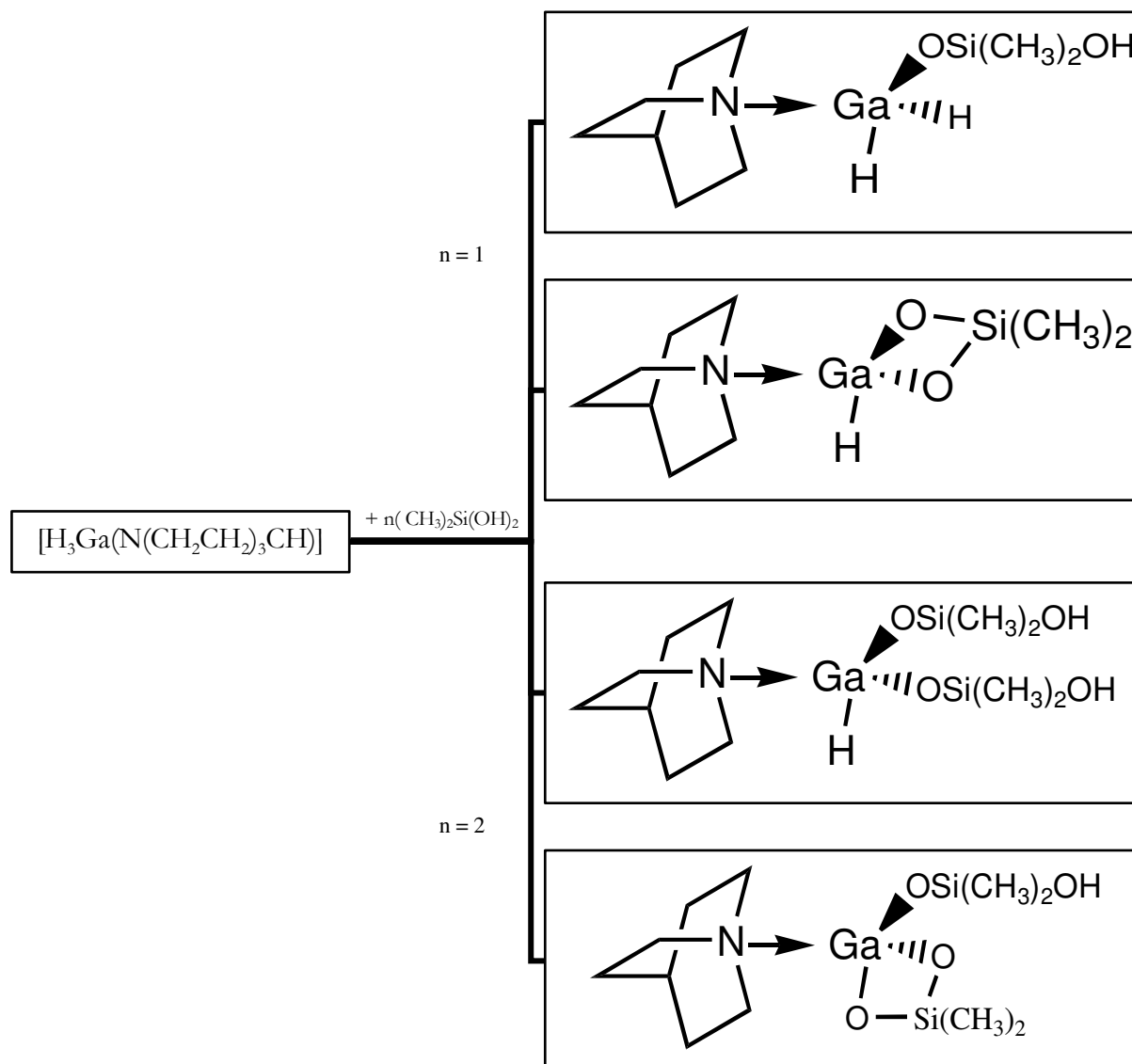


Abbildung 31: Mögliche Umsetzung mit Dimethylsilandiol

Das Gallan - Addukt [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **20** wird in den Lösemitteln Toluol bzw. Ether, je nach Versuch, gelöst und auf -78°C abgekühlt. Hierzu wird unter ständigem Rühren eine ebenfalls gekühlte Lösung von stöchiometrischen Mengen Dimethylsilandiol **30** mit Hilfe eines Tropftrichters so zugetropft, dass die Gasentwicklung nicht zu stark wird. Nachdem keine

Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung (s. Kap. 6.2.20) der Reaktionslösung lässt ebenso wie die Gasentwicklung darauf schließen, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Engt man die Lösung ein, so bildet sich langsam ein weißer Feststoff aus. Ein Teil des Reaktionsgemisches wird zur Kristallzüchtung bei  $-15^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Wird nun das Lösemittel unter dynamischen Vakuum zur Gänze abkondensiert, so erhält man einen weißen pulverförmigen Feststoff. Eine Reinigung dieses Stoffes durch Sublimation am Sublimationsrohr bzw. der Kugelrohrdestille ist nicht möglich, da der Stoff sich direkt zersetzt. Eine Wiederaufnahme in einem Lösemittel konnte ebenfalls nicht erreicht werden. Eine IR-spektroskopische Untersuchung und eine CHN-Analyse konnten aus diesen Gründen ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt auf, dass sich das Dimethylsilandiol in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befindet. Die beiden Methylgruppen am Siliziumatom des Dimethylsilandiols **30** erzeugen nach der Reaktion im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mehrere Peaks zwischen 1,4 ppm und 3,9 ppm, die sich nicht weiter zuordnen lassen. Ebenso sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mehrere Signale für die Protonen der beiden Methylgruppen des Silandiols zwischen -0,12 ppm und -0,07 ppm zu erkennen.

Auch nach mehrwöchigem Lagern und sukzessivem Abkondensieren des Lösemittels konnten aus der Reaktionslösung keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gefunden werden. Es scheidet sich im Gegenteil nur mehr weißer Feststoff ab, so dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

### 4.3.3 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Dihydroxytetramethyl- disiloxan **31**

Analog zu Gleichung 14 wurde das Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Addukt **20** mit verschiedenen stöchiometrischen Mengen des Disilanol Dihydroxytetramethyldisiloxan (HO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>O **31** versetzt. Einige der möglichen Zielprodukte sind in Abbildung 32 dargestellt.

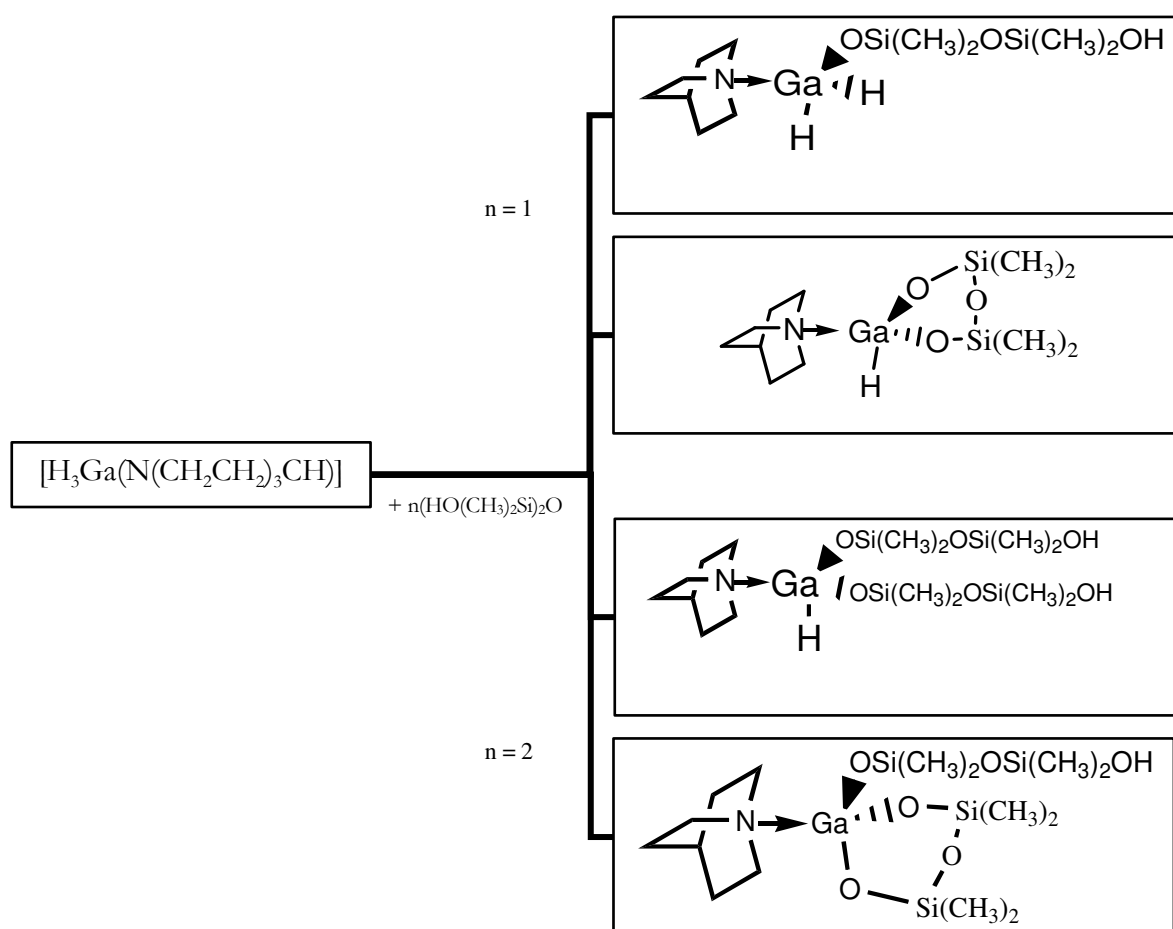


Abbildung 32: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Dihydroxytetramethyldisiloxan

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung des Gallan - Quinuclidine - Adduktes  $[\text{H}_3\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **20** tropft man langsam unter ständigem Rühren eine ebenso abgekühlte Lösung des Dihydroxytetramethyldisiloxans  $(\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{Si})_2\text{O}$  **31**. Man erkennt augenblicklich eine Gasentwicklung und steuert die Zugabe so, dass diese nicht zu stark

verläuft. Nach vollständiger Zugabe des Disiloxans **31** und keiner weiteren Gasentwicklung, lässt man das Reaktionsgemisch sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung (s. Kap. 6.2.21) des Reaktionsgemisches und die stattgefundene Gasentwicklung lassen den Rückschluss auf eine ablaufende Reaktion zu. Man lässt die Reaktionslösung für weitere Stunden rühren, bis sich keine NMR-spektroskopische Änderung mehr abzeichnet. Hiernach wird das Gemisch langsam eingeengt, wobei sich ein weißer Feststoff ausbildet. Ein Teil des Reaktionsgemisches wird zur Kristallzucht bei  $-15^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Nach vollständigem Abkondensieren des Lösemittels unter dynamischem Vakuum, erhält man einen weißen pulverförmigen Feststoff, der bereits nach wenigen Minuten beginnt sich zu zersetzen. Somit war eine Reinigung dieses Stoffes durch Sublimation am Sublimationsrohr bzw. der Kugelrohrdestille nicht möglich. Eine Wiederaufnahme in einem Lösemittel konnte ebenfalls nicht erreicht werden.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung und eine CHN-Analyse konnten aus diesen Gründen ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 weist auf, dass sich die Methylgruppen der beiden Siliziumatome in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden. Es kommt zu einer Aufspaltung des Eduktpeaks der chemisch äquivalenten Methylgruppen am Silizium. Man erhält im  $^1\text{H}$ -Spektrum zwei Signale bei 0,35 ppm und 0,37 ppm, sowie im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum die beiden Peaks bei 1,7 ppm und 0,9 ppm. Dies ließe den Schluss zu, dass eine Reaktion nach Gleichung 14 stattgefunden hat und eine Silanolgruppe die Alkoholyse eingegangen ist. Gegen eine Ausbildung eines Sechsrings (Ga-O-Si-O-Si-O) spricht die Tatsache, dass die Methylgruppen hier wiederum chemisch äquivalent wären und man somit nur ein Signal zu erwarten hätte.

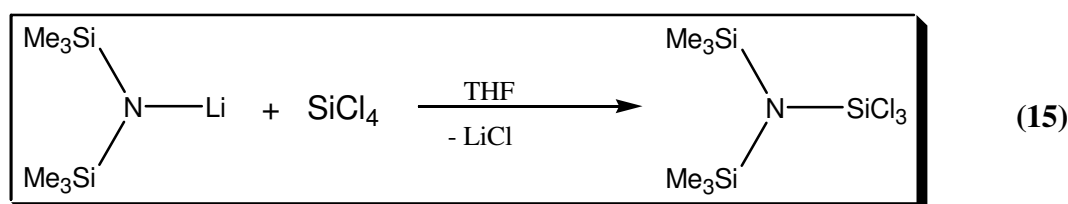
Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 weist auf, dass sich die Methylgruppen der beiden Siliziumatome in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden. Es kommt zu einer Aufspaltung des Eduktpeaks der chemisch äquivalenten Methylgruppen am Silizium. Man erhält im  $^1\text{H}$ -Spektrum mehrere Peaks zwischen 0,39 ppm und 0,55 ppm, sowie im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum die Peaks zwischen 1,7 ppm und 12,8 ppm. Eine exakte Zuordnung dieser Signale ist nicht möglich, jedoch weist eine Integration der Peaks mit Quinuclidine das stöchiometrische Verhältnis 1:2 auf, so dass es sich ausschließlich um Peaks der Methylgruppen am Silizium handeln muss.

Auch nach mehrwöchigem Lagern und sukzessivem Abkondensieren des Lösemittels konnten aus der Reaktionslösung keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gefunden werden. Es scheidet sich im Gegenteil nur mehr farbloser Feststoff ab, so dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

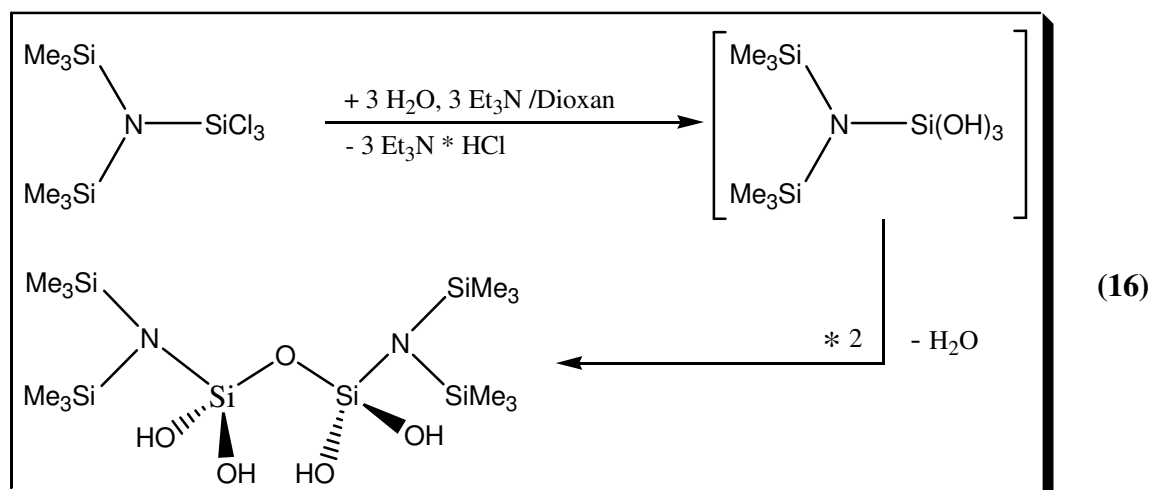
#### 4.3.4 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O **32**

Mit der Umsetzung des Gallan – Quinuclidine - Adduktes [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] **20** nach Gleichung 14 mit dem Tetrahydroxydisiloxan [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O **32**, wurden Versuche unternommen, die Alkohololyse mit einem sterisch sehr anspruchsvollen Silanol durchzuführen.

Die Darstellung<sup>60</sup> des Tetrahydroxydisiloxans [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O **32** erfolgte über die Umsetzung von Lithium-bis-trimethylsilyl-amid [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>N-Li nach Gleichung 15, welches in Anlehnung an die Literaturvorschrift von U. Wannagat<sup>61</sup> synthetisiert wird, mit Siliziumtetrachlorid in Tetrahydrofuran zu Trichlorsilyl-bis-trimethylsilylamin<sup>62</sup>.



Zur weiterführenden Umsetzung wird das Trichlorsilyl-bis-trimethylsilylamin mit einer homogenen Dioxan – Wasser - Mischung bekannten Gehalts<sup>63</sup> hydrolysiert. Als Hydrochloridfänger wird Triethylamin zugesetzt. Man erhält über das primäre Kondensationsprodukt Bis-trimethylsilylamin-silantriol das Tetrahydroxydisiloxan nach Gleichung 16.



Mögliche Zielprodukte der Umsetzung mit Tetrahydroxydisiloxan  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{NSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$  **32** sind in Abbildung 33 dargestellt.

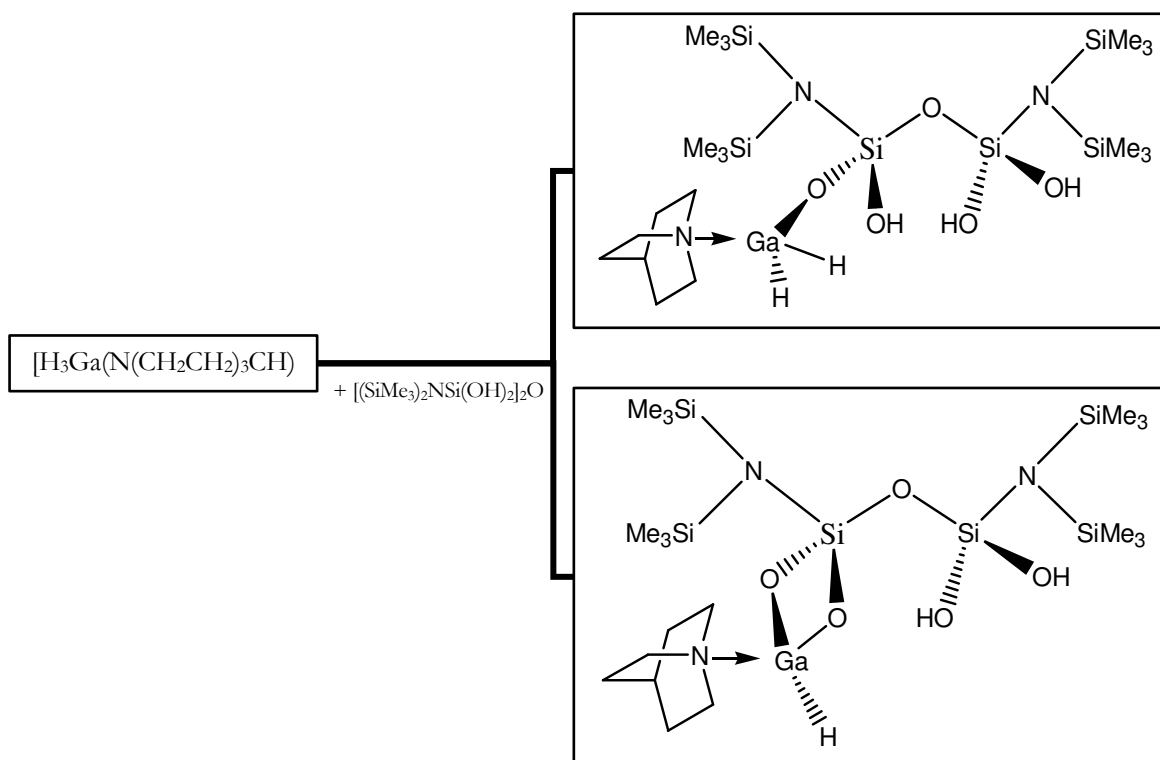


Abbildung 33: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Tetrahydroxydisiloxan

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung des Gallan – Quinuclidine - Adduktes  $[\text{H}_3\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **20** tropft man langsam unter ständigem Rühren eine Lösung des Tetrahydroxydisiloxans  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{NSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$  **32**. Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist, lässt man das Reaktionsgemisch sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches und die stattgefundenene Gasentwicklung lassen den Rückschluss auf eine ablaufende Reaktion zu. Man teilt das Reaktionsgemisch auf, belässt eine Hälfte zur Kristallisation bei  $-15^\circ\text{C}$ , während bei der anderen Hälfte das Lösemittel langsam unter dynamischem Vakuum abkondensiert wird. Während des Abkondensierens bildet sich bereits ein weißer Feststoff aus, der nach vollständigem Abzug des Lösemittels zu einem weißen Pulver wird. Eine Reinigung dieses Stoffes durch Sublimation am Sublimationsrohr bzw. der Kugelrohrdestille ist nicht möglich, da der Stoff sich direkt zersetzt. Eine Wiederaufnahme in einem Lösemittel konnte ebenfalls nicht

erreicht werden. Eine IR-spektroskopische Untersuchung und eine CHN-Analyse konnten aus diesen Gründen ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung weist auf, dass sich die Methylgruppen der vier Siliziumatome in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden. Es kommt zu einer Aufspaltung des Eduktpeaks der chemisch äquivalenten Methylgruppen am Silizium. Man erhält im  $^1\text{H}$ -Spektrum mehrere Peaks zwischen 0,35 ppm und 0,89 ppm, wobei die Summe der Integrale dem erwarteten Wert entspricht, sowie im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum mehrere Peaks zwischen 1,3 ppm und 6,1 ppm. Dies ließe den Schluss zu, dass eine Reaktion nach Gleichung 16 stattgefunden hat. Ob jedoch eine oder mehrere Silanolgruppen die Alkoholyse eingegangen sind, oder ob es zur Ausbildung eines Sechsrings (Ga-O-Si-O-Si-O) gekommen ist, lässt sich anhand der NMR-Spektren nicht beweisen.

Auch nach mehrwöchigem Lagern bei  $-15^\circ\text{C}$  und sukzessivem Abkondensieren des Lösemittels konnten aus der Reaktionslösung keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gefunden werden.

## 4.4 Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Aminen

### 4.4.1 Allgemeine Einführung

Eine Umsetzung des Quinuclidine Adduktes von Galliumtrihydrid **20** mit einem Dialkylamin sollte auch hier wie in Kapitel 2.4 beschrieben nach der Reaktionsgleichung in Abbildung 34 verlaufen. Hierbei wird der weiße Feststoff des Galliumtrihydrid – Quinuclidine - Adduktes **20** in einem Lösemittel gelöst und auf eine Temperatur von -40°C gekühlt. Durch Zugabe einer ebenso gekühlten Lösung des Amins soll nun eine Reaktion gestartet werden, die über die stöchiometrische Steuerung der Aminzugabe Mono- bzw. Dihydridogalliumamine liefert. Das entstehende Gas, der Wasserstoff, wird entsprechend abgeleitet.

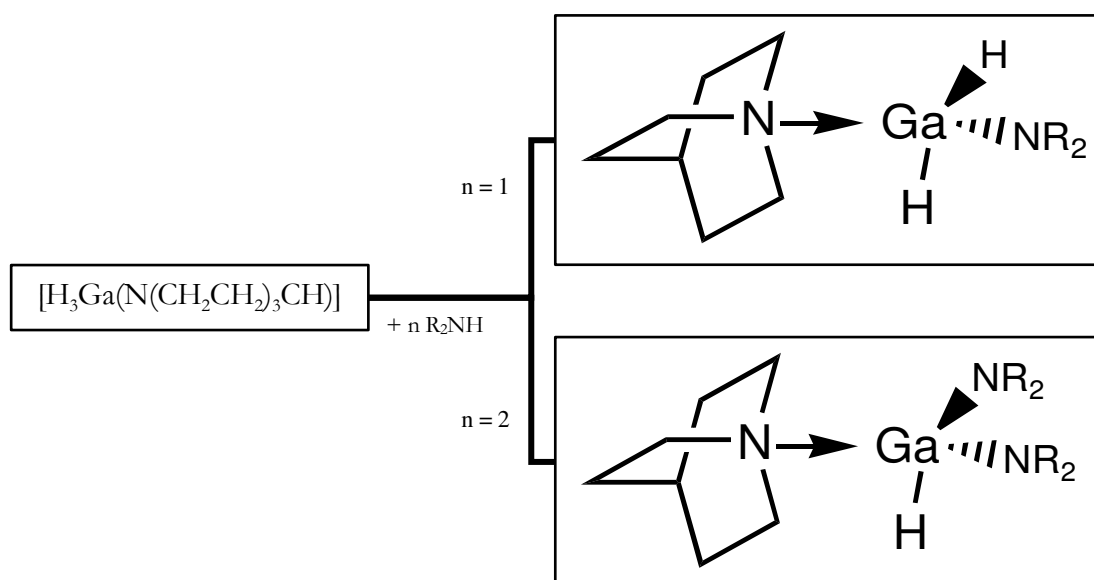


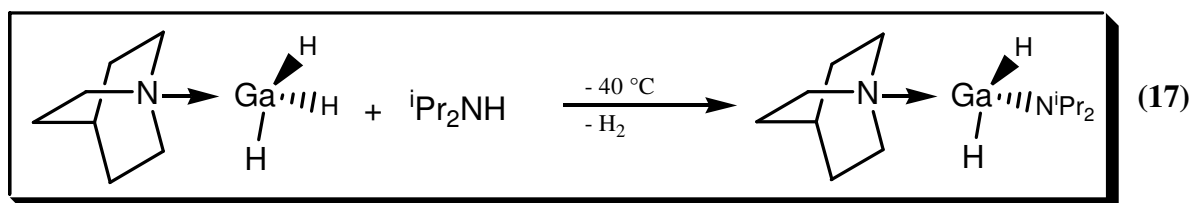
Abbildung 34: Mögliche Umsetzungsprodukte mit einem Amin

Für diese mögliche Umsetzung wurde das Diisopropylamin **14** ausgewählt, da dieses Amin bereits in Kapitel 2.4.2 Verwendung fand und sich die Spektren bei einer möglichen Produktbildung oder Ausbildung eines Lewis – Säure – Base – Adduktes miteinander vergleichen lassen.

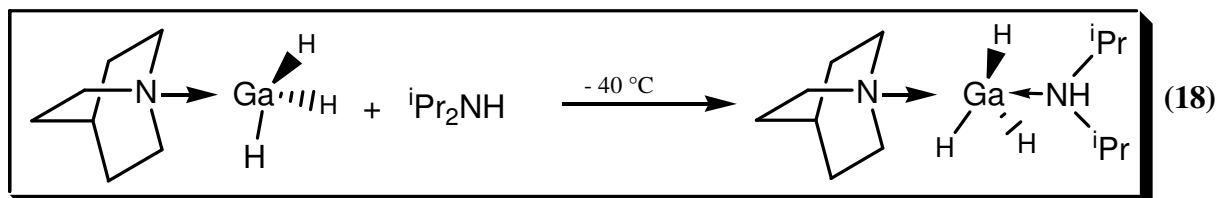


#### 4.4.2 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Diisopropylamin **14**

Eine Reaktion mit einem Dialkylamin hat gegenüber einem einfach substituierten Amin den Vorteil, dass hier dem Galliumtrihydrid **20** nur ein Proton als möglicher Reaktionspartner zur Verfügung gestellt wird. Es sollte also eine gezielte Reaktion nach Gleichung 17 ablaufen, wobei es unter Abspaltung des Protons der Amingruppe und eines Hydrids des Gallans zur Ausbildung von Wasserstoffgas kommen sollte. Die Gasentwicklung ist ein erstes Anzeichen auf eine stattgefundene Reaktion.



Eine weitere Möglichkeit ist das Ausbilden eines Lewis – Säure – Base – Adduktes mit oder ohne Verdrängung des Quinuclidine. Wie in Kapitel 4.1 in der Abbildung 24 gezeigt, besteht für das Quinuclidine stabilisierte Gallan die Möglichkeit einer weiteren Addition eines Quinuclidine, so dass eine mögliche Adduktbildung nach Gleichung 18 erfolgen könnte.



Zu einer auf -40 °C abgekühlten Lösung des Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Adduktes **20** tropft man langsam unter ständigem Rühren eine ebenso abgekühlte Lösung des Diisopropylamins **14**. Das Ausbleiben einer Gasentwicklung weist schon im Vorfeld auf eine Reaktion hin, welche nicht nach Gleichung 18 abläuft. Die Reaktionslösung wird für weitere zwei Stunden gerührt und danach langsam auf 0°C erwärmt. Auch nach Erwärmen der Lösung bleibt eine Gasentwicklung aus. Kondensiert man das Lösemittel sukzessive ab, so kommt es zur Bildung eines weißen Feststoffes, sich bereit nach wenigen Minuten zersetzt. Eine spektroskopische Untersuchung dieses Feststoffes mittels IR-Spektroskopie und CHN-Analyse ist deshalb nicht möglich. Ein Teil des Reaktionsgemisches wird zur Kristallzucht bei -10°C unter Inertgas aufbewahrt.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung (s. Kap. 6.2.23 ) weist auf eine Adduktbildung hin, da es zu einer Verschiebung der Peaks des Diisopropylamins **14** kommt. So ergeben sich die korrespondierenden Werte für die Methylgruppen zu 0,95 ppm und 0,98 ppm, sowie für das Proton des quartären Kohlenstoffatoms zu 2,79 ppm. Die Werte des Quinuclidine in der Reaktionslösung stimmen mit den Werten des Quinuclidine im Edukt überein, so dass davon auszugehen ist, dass es weiterhin als Addukt gebunden ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind neben den Signalen der Diisopropylgruppen mit den Werten 26,7 ppm für die Methylgruppe und 45,4 ppm für den Methinkohlenstoff nur noch die Resonanzen des Quinuclidine zu sehen. Da es aber zu einer Zersetzung des weißen Feststoffes bei Raumtemperatur oder Abkondensieren des Lösemittels kommt, muss es zu einer Adduktbildung gekommen sein, denn das Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Addukt **20** an sich ist bis 90 °C thermostabil.

Es konnten auch nach mehrwöchigem Aufbewahren und sukzessivem Abkondensieren des Lösemittels keine Einkristalle für die Strukturanalyse gezüchtet werden. Somit bleiben eine Charakterisierung des Reaktionsverlaufes und eine Verifizierung der vorgeschlagenen Mischadduktbildung aus.

#### 4.4.3 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes 20 mit 1,3 – Di – tert. – Butoxy – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazan 33

Ziel dieser Umsetzung ist es, ein Amidogallan darzustellen, welches sich selbst ohne Lösemittel respektive der Base Quinuclidine stabilisiert. Wegen der höheren negativen Partialladung am Stickstoff bei Silylamidogruppen gegenüber Organylamidogruppen (s. Kap. 2.4.3) wird hier als Reaktionspartner des Gallan – Quinuclidine – Adduktes 20 ein Derivat des Hexamethyldisilazans 33 gewählt. Dieses besitzt aufgrund seiner 1,3 – Donor – funktionalisierten Gruppen ein Potential zur Ausbildung von zwei chelatisierenden Vierringen mit dem elektropositiven Galliumatom.

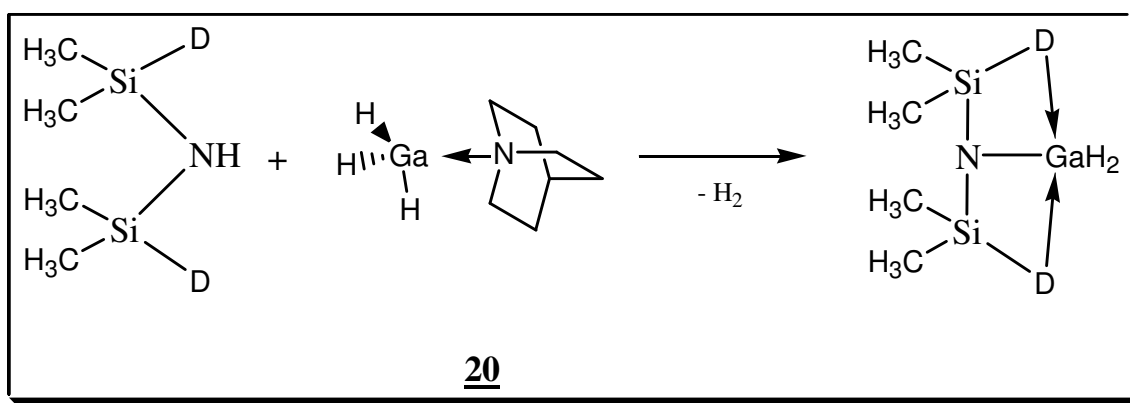


Abbildung 35: Mögliche Umsetzung mit einem 1,3 – Donor – funktionalisierten Disilazan

Als mögliche funktionale Gruppe wurde die tert. - Butoxy – Gruppe ausgewählt. Somit sollte eine intramolekulare Stabilisierung ohne weitere Basenkoordination am Metall mit Hilfe des chelatisierenden 1,3 – Di – tert. – Butoxy – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazans 33 möglich sein<sup>64</sup>.

Die Darstellung<sup>65,66</sup> der farblosen Flüssigkeit des HN(SiMe<sub>2</sub>O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> 33 erfolgt durch Umsetzung von Natriumtertbutanolat in Tetrahydrofuran mit 1,3 – Dichlor – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazan unter Eiskühlung. Nach mehrstündigem Rühren und anschließendem Abfiltrieren des Natriumchloridniederschlages erhält man über die Destillation mittels einer Vigreux – Kolonne HN(SiMe<sub>2</sub>O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> 33 nach Abbildung 36 als klare, viskose Flüssigkeit.

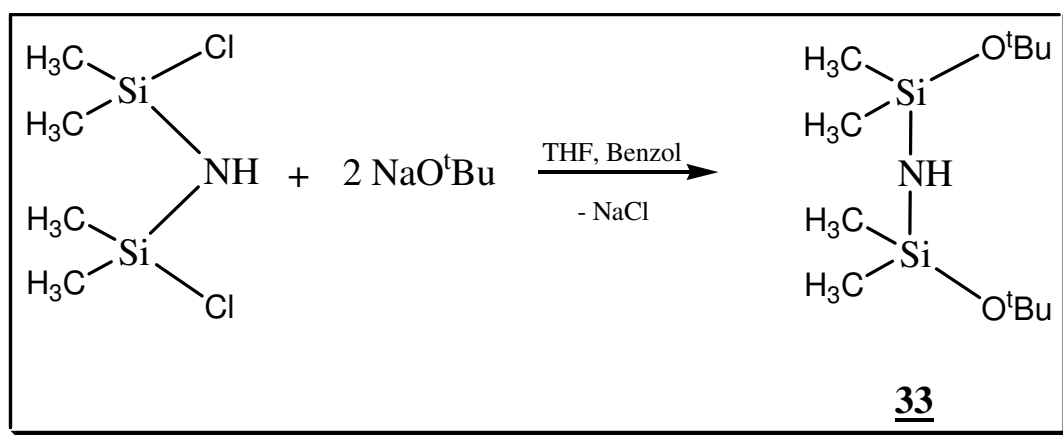
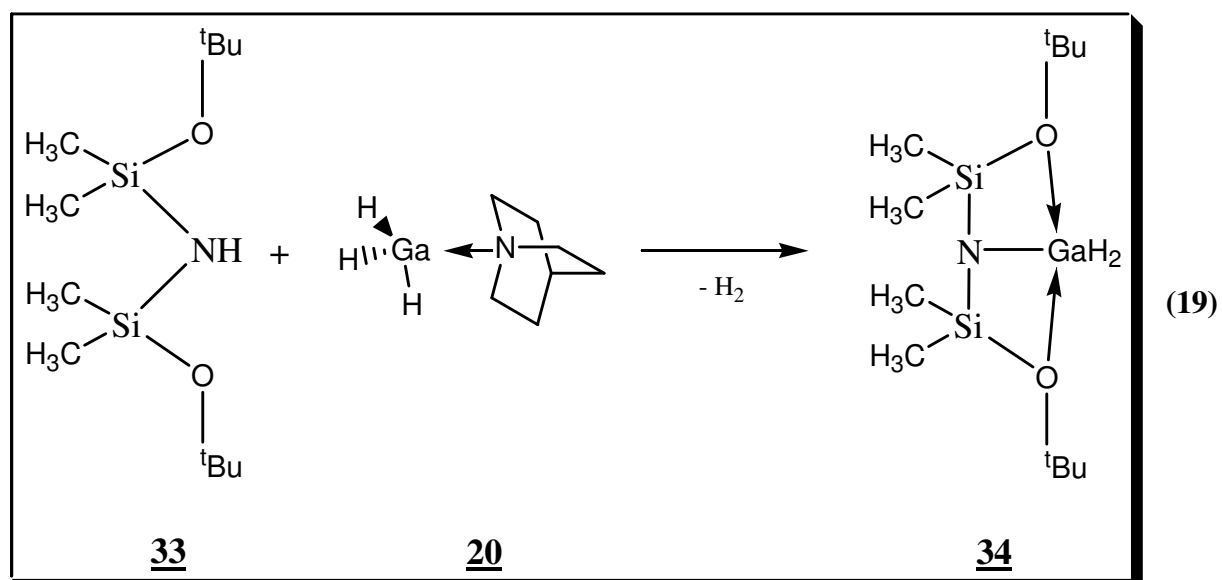


Abbildung 36: Darstellung von 1,3 – Di – tert. – Butoxy – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazan **33**

Die Umsetzung des Gallan – Quinuclidine – Adduktes **20** mit 1,3 – Di – tert. – Butoxy – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazan **33** sollte nach Abbildung 34 (s. Kap. 4.4.1) je nach stöchiometrischem Verhältnis zu den gewünschten Produkten führen. Nach Ausbildung der Gallium – Stickstoff – Bindung erfolgt eine mögliche Chelatisierung des Galliumatoms durch die beiden tert. – Butoxy Gruppen nach Gleichung 19.



Zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung des Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Adduktes **20** in Benzol als Lösemittel tropft man langsam eine ebenso abgekühlte Lösung des 1,3 – Di – tert. – Butoxy – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazans **33** im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1. Die schwach stattfindende Gasentwicklung weist auf eine mögliche Reaktion des Gallans mit dem Disilazan hin. Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist, lässt man das Reaktionsgemisch sich langsam mit einem Eisbad auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches weist zunächst die zu erwartenden Signale der Edukte auf. Die Reaktionslösung wird für weitere Stunden bei einer Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend teilt man die Lösung auf, belässt eine Hälfte zur Kristallisation bei  $-15^{\circ}\text{C}$ , während bei der anderen Hälfte das Lösemittel langsam unter dynamischem Vakuum abkondensiert wird. Während dieses Vorgangs des Abkondensierens bildet sich bereits ein grauer Niederschlag aus, der auf eine Zersetzung hinweist. Bevor es zur Ausbildung des Niederschlages kommt, wurde eine weitere Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Hauptsächlich sind die Signale der Edukte, die scheinbar nebeneinander in Lösung vorliegen, zu sehen. Jedoch erscheinen auch weitere Signale geringerer Intensität, die auf eine mögliche Veränderung hinweisen.

Entnimmt man der Lösung die zur Kristallisation aufbewahrt wurde nach weiteren 48 Stunden eine Probe und untersucht diese mittels NMR-Spektroskopie (s. Kap 6.2.24 ), so lassen sich weitere Signale erkennen. Die Anzahl und Lage der Signale korrelieren mit denen, die bei einer Ausbildung eines Adduktes respektive einer stattgefundenen Reaktion zu erwarten sind.

Im  $^1\text{H}$ -NMR kommt es zu einer Überlappung der Signale, so dass keine Trennung dieser vorgenommen werden kann. Es lässt sich jedoch das Ausbilden neuer Signale erkennen, die gegenüber den Resonanzwerten des Eduktes leicht verschoben sind. So wäre ein Signal bei 0,18 ppm den Protonen der Methylgruppe am Silizium und ein weiteres Signal bei 1,30 ppm den Protonen im tert-Butanol zuzuordnen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR ist die Aufspaltung jedoch besser und es ist möglich, die Signale zuzuordnen. Neben den sechs Signalen der Edukte sind weitere Signale geringerer Intensität zu erkennen. Diese Signale sind gegenüber den Ausgangsverbindungen Hochfeld verschoben. Anhand einer möglichen Produktbildung nach Gleichung 19 lassen sich diese Signale eingeschränkt zuordnen. Drei dieser Signale sind dem Quinuclidine zuzuordnen und weitere drei Signale dem 1,3 – Di – tert. – Butoxy – 1,1,3,3 – tetramethyldisilazan **33**. Die Werte dieser Signale liegen bei 0,1 ppm für die Methylgruppen am Silizium 26,2 ppm für die Methylgruppen des tert-Butanols und 63,7 ppm für den quaternären Kohlenstoff.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung lässt jedoch keine Aussage über eine Ausbildung eines Adduktes respektive einer stattgefundenen Reaktion zu. Hinweise auf eine stattgefundene Reaktion sind jedoch die schwache Gasentwicklung und das Ausbleiben einer vollständigen Reduzierung der Eduktpeaks, welche bei einer Adduktbildung nicht zu sehen wären.

Es konnten auch nach mehrwöchigem Aufbewahren und sukzessivem Abkondensieren des Lösemittels keine Einkristalle für die Strukturanalyse gezüchtet werden. Eine Analyse des Reaktionsgemisches durch IR-Spektroskopie konnte aufgrund der Hydrolyse- und Temperaturempfindlichkeit der Inhaltsstoffe nicht durchgeführt werden.

#### 4.4.4 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes 20 mit 3(2-Aminoethylamino)

##### propyltrimethoxysilan 35

Betrachtet man die bisherigen Versuche der Umsetzungen des Galliumtrihydrid - Quinuclidine - Adduktes 20 mit den verschiedenen Aminen, so sind nur Ausbildungen von Addukten respektive keine Reaktionen zu beobachten. Die Amine, die in diesen Versuchen Verwendung fanden, sind ausschließlich Verbindungen mit nur einem möglichen Zentrum zur Reaktion und nur einem Proton an diesem. Erweitert man nun die Reaktionsmöglichkeiten des Galliumtrihydrid - Quinuclidine - Adduktes 20 auf zwei Zentren mit unterschiedlicher Protonenanzahl, so besteht die Möglichkeit ausschließlich an einer Stelle der Verbindung zu reagieren respektive ein Addukt zu bilden oder aber an beiden Reaktionszentren. Eine mögliche Selektivität der Reaktion ist über NMR-Spektroskopie ermittelbar.

Analysiert man die Verbindung 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan 35, so kann man eine endständige funktionale Aminogruppe und eine in eine Alkylkette eingeschobene funktionale Aminogruppe erkennen. Dies sind die beiden Reaktionszentren, die dem Galliumtrihydrid - Quinuclidine - Addukt 20 zur Verfügung stehen. In Abbildung 37 sind mögliche Reaktionsprodukte und -addukte aufgezeigt.

Richtet man den Blick nun auf eine mögliche Reaktion des Quinuclidine - Galliumtrihydrid - Adduktes 20 mit 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan 35, so sind nach Abbildung 37 die Adduktausbildungen nach A und B denkbar. Die schematische Darstellung weist auf, dass eine Adduktbildung sowohl terminal als auch intern vorstellbar ist. Auch einfache Reaktionen unter Wasserstoffabscheidung zu den Produkten C und D sind in Erwägung zu ziehen. Sind die beiden Aminogruppen in 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan 35 in etwa gleich reaktiv, so kann es auch über die Ausbildung eines Fünfringes zu Produkt E kommen.

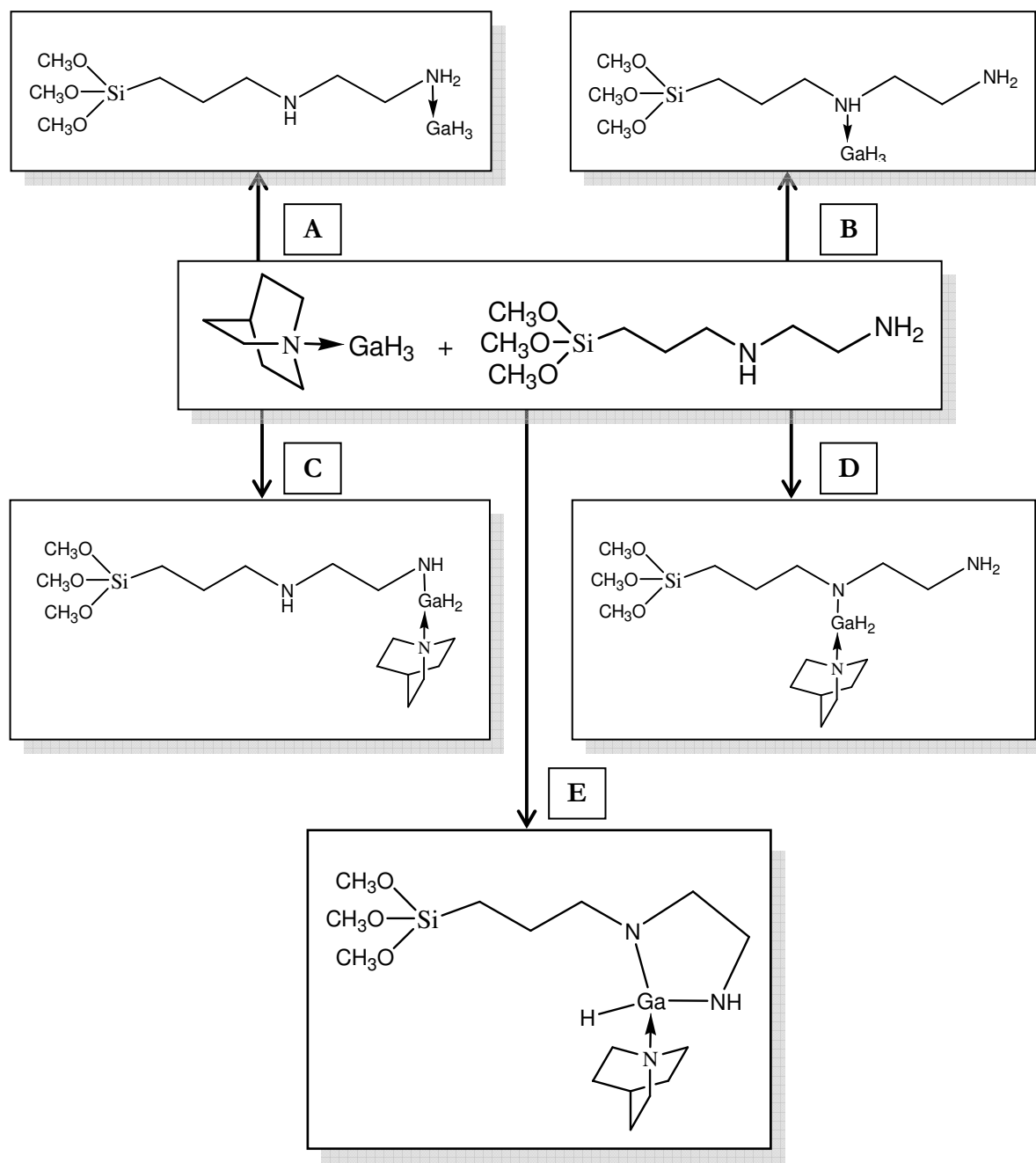


Abbildung 37: Mögliche Reaktions- und Additionsverbindungen mit 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan **35**

Der Versuch wurde durchgeführt, indem man zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung des 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilans **35** in Benzol als Lösemittel eine ebenso gekühlte Lösung des Quinuclidine - Galliumtrihydrid - Adduktes **20** unter ständigem Rühren zutropft. Das Ausbleiben einer Gasentwicklung deutet auf keine Umsetzung der Edukte untereinander hin. Es wird eine Probe zur Vermessung mittels NMR-Spektroskopie entnommen und man erkennt keine Veränderung gegenüber den Eduktspektren. Das Reaktionsgemisch wird für



weitere Stunden unter Kühlung gerührt und ein Teil des Gemisches zur Kristallzüchtung bei  $-15^{\circ}\text{C}$  entnommen. Hiernach wird ein weiteres NMR-Spektrum (s. Kap. 6.2.25) aufgenommen und es lassen sich Veränderungen erkennen. Es sind weiterhin Eduktpeaks zu erkennen, jedoch lassen sich jetzt auch neue Peaks ausmachen. Im  $^1\text{H}$  - NMR-Spektrum überlagern sich diese Signale teilweise, wodurch keine genauen Berechnungen zugelassen werden. Das  $^{13}\text{C}$  - Spektrum hingegen ist frei von Überlagerungen und kann somit für eine Charakterisierung herangezogen werden. Zusätzlich zu den Eduktpeaks sind sechs weitere Signale zu erkennen, die auf eine Veränderung der chemischen Umgebung des 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilans **35** hindeuten. So sind etwa die beiden Eduktpeaks bei 52,9 ppm und 53,2 ppm, bei denen es sich um die Ethylgruppe zwischen den beiden Aminogruppen handelt, im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei den Werten 52,8 ppm und 53,0 ppm zu finden. Unter den sechs neu entstandenen Signalen sind ebenfalls zwei Peaks mit einem solch geringen Abstand bei 45,0 ppm und 45,2 ppm zu beobachten. Die Spektren weisen auf eine Adduktbildung hin, da es sich um Verschiebungen der Eduktsignale handelt. Engt man die Reaktionslösung ein, so bildet sich zunächst ein weißer Niederschlag aus, der teilweise seine Farbe nach grau verändert. Sublimiert man diesen Feststoff, so erhält man die Edukte, was auf eine nur partiell vollzogene Adduktausbildung hindeutet. Es konnten keine weiteren Stoffe isoliert werden. Auch nach längerer Reaktionszeit ergibt sich keine vollständige Umsetzung der eingesetzten Stoffe. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden. Ebenfalls offen bleibt die Frage welches Addukt aus Abbildung 37 gebildet wurde. Für die Bildung eines terminalen Adduktes A spricht die weitaus geringere sterische Behinderung im Vergleich zu Addukt B.

## 4.5 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes 20 mit Trimethylamin - Oxid 36

### 4.5.1 Allgemeine Einführung

Die Verbindungen der Aminoxide besitzen eine besondere Bedeutung, da hier tertiäre Amine über eine so genannte semipolare Bindung mit Sauerstoff koordiniert sind. Setzt man tertiäre Amine mit sauerstoffabgebenden Mitteln, wie Wasserstoffperoxid oder anderen Peroxidverbindungen um, so kommt es zur Ausbildung von Aminoxiden<sup>67</sup>. Man führt ihre Entstehung auf das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom zurück, welches sich in die Oktettlücke des Sauerstoffatoms schiebt.

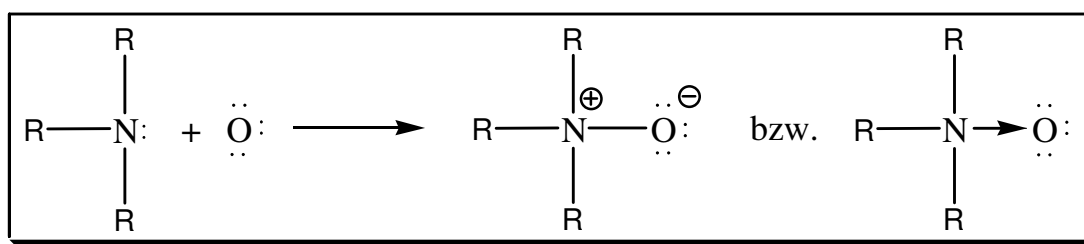


Abbildung 38: Die semipolare Bindung im Aminoxid

Hierdurch erhält man ein 4-bindiges Stickstoffatom, welches eine positive, das Sauerstoffatom hingegen eine negative Formalladung erhält. Somit überlagert sich der einfachen Stickstoff - Sauerstoff - Atombindung eine Ionenbeziehung, welche im Allgemeinen als semipolare Bindung bezeichnet wird. Die Polarität wie in Abbildung 38 zu erkennen ist durch ein positives respektive negatives Ladungszeichen verdeutlicht. Mittels Dipolmessungen an Aminoxiden erkennt man die Coulombschen Kräfte, die der Stickstoff – Sauerstoff – Atombindung überlagert sind. Die Verbindung besitzt zwischen Stickstoff und Sauerstoff einen Kernabstand von 1,36 Å<sup>68</sup>.

Thermische syn – Eliminierungen können zur Zersetzung des Aminoxids führen. Die Pyrolyse erfolgt nach dem Mechanismus der Cope – Eliminierung<sup>69</sup>, bei der aufgrund der Positivierung des Stickstoffs die Spaltung einer Stickstoff – Kohlenstoff – Bindung erleichtert wird. Hierbei entstehen ein Alken und ein Hydroxylaminderivat nach Abbildung 39.

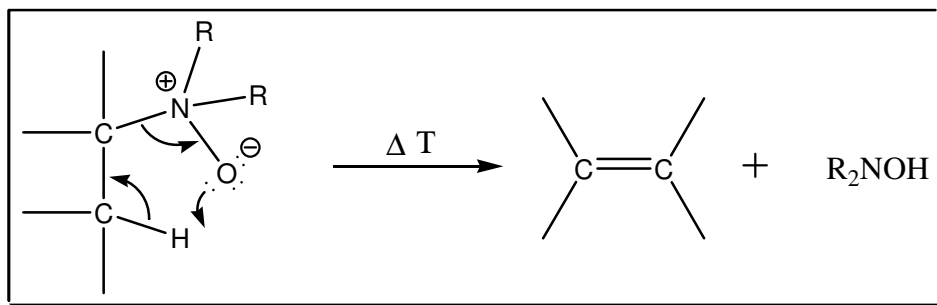
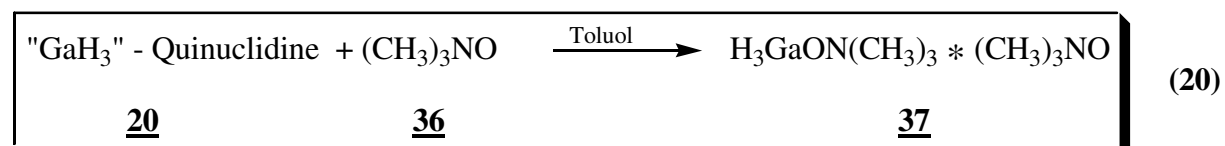


Abbildung 39: Pyrolyse nach dem Mechanismus der Cope - Eliminierung eines Aminoxids

#### 4.5.2 Synthese von $C_6 H_{21} Ga N_2 O_2$ 37

Zu einer Lösung des Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Adduktes  $C_7H_{16}GaN$  20 in Toluol wird im Molverhältnis 1:1 eine Lösung aus Trimethylamin - Oxid  $C_3H_9NO$  36, gelöst in Toluol, nach Gleichung 20, zugetropft.



Nach dem Zutropfen des Trimethyl-N-Oxids 36 bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 2 Stunden, bis eine klare farblose Lösung entstanden ist. Nach Einengen der Reaktionslösung und anschließendem Kühlen bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert das Reaktionsprodukt  $C_6 H_{21} Ga N_2 O_2$  37 in Form von farblosen Kristallen aus. Die entstandene Verbindung ist gegenüber Luft und Wasser nicht stabil. Es konnten Einkristalle für eine röntgenkristallographische Untersuchung gewonnen werden.

#### 4.5.2.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $C_6H_{21}GaN_2O_2$ **37**

Mittels Aufkonzentrieren der Lösung aus Toluol und Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  konnten Einkristalle der Verbindung  $C_6H_{21}GaN_2O_2$  **37** erhalten werden. Ein geeigneter Kristall konnte einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Die Messung erfolgte auf einem IPDS-Flächendetektor der Firma STOE mit  $MoK_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt und nach deren Verfeinerung ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und eine weitere Verfeinerung durch Zuordnung anisotroper Temperaturfaktoren wurde durchgeführt. Anschließend werden die Wasserstoffatome der Methylgruppen unter Beachtung einer idealen Tetraedersymmetrie zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom verfeinert.

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $C_6H_{21}GaN_2O_2$  **37** sind in Tabelle 11 aufgeführt. Abbildung 40 zeigt eine mit Hilfe des Programms Diamond<sup>70</sup> angefertigte Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung  $C_6H_{21}GaN_2O_2$  **37**.

Tabelle 11 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $C_6H_{21}GaN_2O_2$  **37**

#### Datensammlung

Diffraktometer	Flächendetektor: STOE Image Plate (IPDS)
Monochromator	Graphit
Gemessener $\theta$ -Bereich	$2.50^\circ$ bis $24.09^\circ$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge ( $MoK_\alpha$ )	$0,71073 \text{ \AA}$
Index – Bereiche	$-7 \leq h \leq 7$ $-9 \leq k \leq 9$ $-12 \leq l \leq 12$

---

Gemessene Reflexe	3789
Unabhängige Reflexe	1769 [R(int) = 0.2252]

**Kristalldaten**

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>21</sub> Ga N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Formelmasse	225.99 g/mol	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Elementarzellparameter	a = 6.5270(10) Å	α = 69,43(3)°
	b = 8.713(2) Å	β = 88.95(3)°
	c = 11.481(2) Å	γ = 88.13(3)°
Zellvolumen	611.0(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.228 mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.222 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	242	
Kristallgröße	0,42 x 0,3 x 0,25 mm <sup>3</sup>	

**Lösung und Verfeinerung**

Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Fehler über $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1769 / 0 / 100
Güte des Fits über $F^2$	1.804
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.1495$ , $wR_2 = 0.3124$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1701$ , $wR_2 = 0.3300$
Restelektronendichte	2.834 und $-1.308 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 12 Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in  $\text{C}_6\text{H}_{21}\text{GaN}_2\text{O}_2$  **37** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **37**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

Atom	X	y	z	U(eq)
Ga(1)	2288(2)	8785(1)	8220(1)	75(1)
O(1)	2563(10)	6618(9)	9514(6)	57(2)
O(2)	2286(11)	6069(10)	3950(7)	64(2)
N(1)	2497(11)	6421(10)	10801(7)	49(2)
N(2)	2245(12)	6850(11)	4810(8)	56(2)
C(1)	2420(20)	4601(15)	11493(11)	81(4)
C(2)	4351(19)	7080(20)	11104(12)	93(5)
C(3)	2761(18)	5658(15)	6037(11)	67(3)
C(4)	3780(20)	8175(17)	4435(15)	89(5)
C(5)	624(17)	7263(19)	11101(11)	77(4)
C(6)	145(18)	7597(18)	4911(14)	82(4)

Tabelle 13 Bindungslängen [Å] in C<sub>6</sub>H<sub>21</sub>GaN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> **37**

Bindung	Bindungslänge [Å]
Ga(1)-O(1)	1.955(7)
O(1)-N(1)	1.426(11)
O(2)-N(2)	1.382(12)
N(1)-C(2)	1.455(13)
N(1)-C(5)	1.502(16)
N(1)-C(1)	1.505(14)
N(2)-C(3)	1.463(13)
N(2)-C(4)	1.494(13)
N(2)-C(6)	1.519(16)

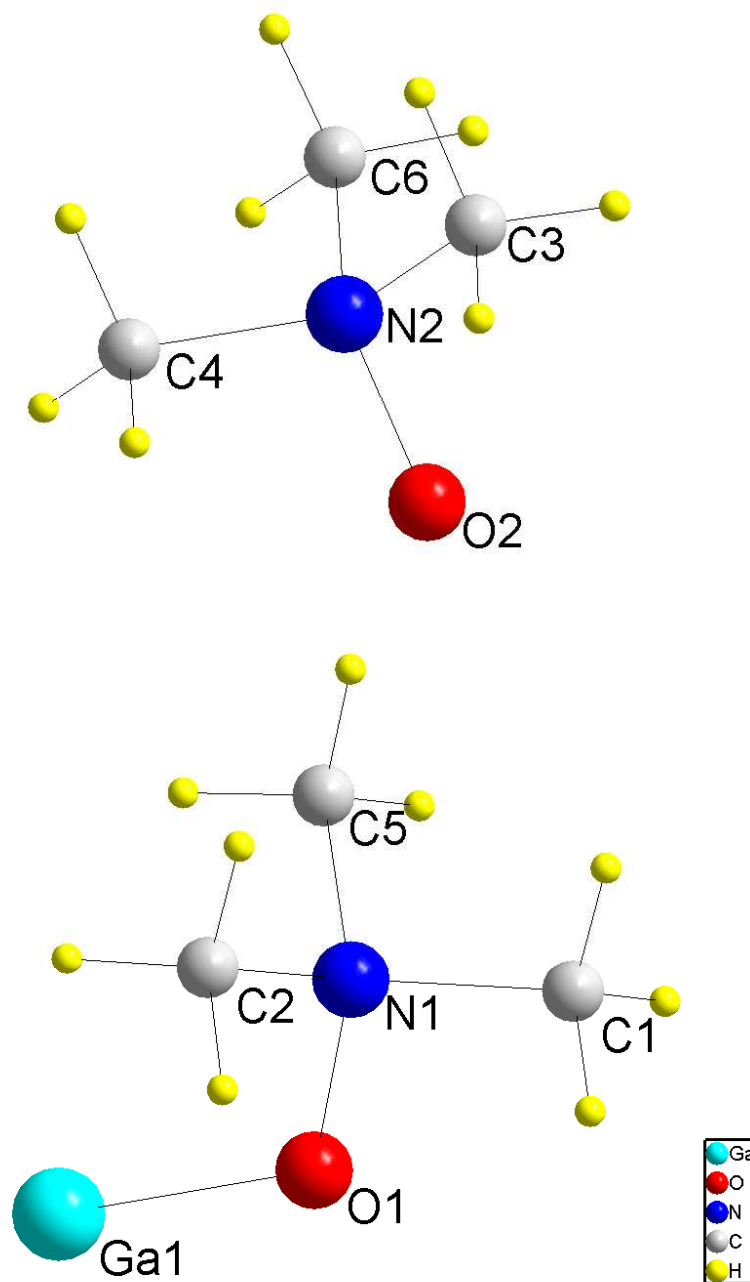
Tabelle 14 Bindungswinkel [°] in C<sub>6</sub>H<sub>21</sub>GaN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> **37**

Winkel	[°]
N(1)-O(1)-Ga(1)	121.3(6)
O(1)-N(1)-C(2)	108.7(7)
O(1)-N(1)-C(5)	111.1(8)
C(2)-N(1)-C(5)	110.7(11)
O(1)-N(1)-C(1)	105.6(8)
C(2)-N(1)-C(1)	110.6(10)
C(5)-N(1)-C(1)	110.0(9)
O(2)-N(2)-C(3)	109.3(9)
O(2)-N(2)-C(4)	108.9(8)
C(3)-N(2)-C(4)	109.7(9)
O(2)-N(2)-C(6)	112.2(8)
C(3)-N(2)-C(6)	107.7(9)
C(4)-N(2)-C(6)	109.0(10)

Tabelle 15  $U^{ij}$ -Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$   
für  $C_6H_{21}GaN_2O_2$  **37**

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ga(1)	129(1)	51(1)	38(1)	-6(1)	-16(1)	-4(1)
O(1)	79(4)	56(4)	35(4)	-16(3)	-6(3)	-6(3)
O(2)	74(4)	74(5)	46(4)	-23(4)	-3(3)	-12(4)
N(1)	53(4)	55(5)	37(5)	-11(4)	-9(3)	2(4)
N(2)	65(5)	60(5)	36(4)	-10(4)	-8(4)	1(4)
C(1)	131(10)	63(7)	35(6)	-2(6)	-8(6)	9(7)
C(2)	79(7)	138(13)	52(7)	-18(8)	-17(6)	-38(8)
C(3)	89(7)	63(7)	47(6)	-17(6)	-21(5)	11(6)
C(4)	95(8)	88(9)	99(11)	-49(9)	15(8)	-40(8)
C(5)	78(7)	104(10)	39(6)	-14(6)	-5(5)	27(6)
C(6)	75(7)	84(9)	82(9)	-23(8)	-21(6)	24(6)



Abbildung 40: Struktur von  $C_6H_{21}GaN_2O_2$  **37**

#### 4.5.2.2 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $C_6H_{21}GaN_2O_2$ 37

Die Verbindung  $C_6H_{21}GaN_2O_2$  37 ist ein Lewis-Säure-Base - Addukt, welches sich aus  $H_3GaON(CH_3)_3$  und  $(CH_3)_3NO$  36 in der Kälte bildet. Betrachtet man zunächst die Verbindung Trimethylamin - Oxid  $C_3H_9NO$  36 in dieser Verbindung, so erkennt man einen Stickstoff - Sauerstoff - Kernabstand von 1,38 Å. Die Kernabstände zwischen Stickstoff und den drei Kohlenstoffen der Methylgruppen variieren zwischen 1,46 Å und 1,52 Å (mittlerer Abstand: 1,49 Å). Vergleicht man diese Werte mit denen von Donohue und Goldish<sup>71</sup> ermittelten, so erkennt man, dass sie innerhalb der Literatur bekannten Parameter liegen. Der gemessene Stickstoff - Sauerstoff - Kernabstand von 1,38 Å ist nahezu identisch mit dem von Donohue und Goldish, welcher bei 1,39 Å liegt. Die Kernabstände von Stickstoff zu den drei Kohlenstoffen liegen ebenfalls innerhalb dieser Parameter (mittlerer Abstand: 1,5 Å), so dass die berechneten Bindungslängen von den Kohlenstoffatomen zu den Wasserstoffatomen auch mit den gemessenen korrelieren sollten, was mit einem berechneten Abstand von Kohlenstoff zu Wasserstoff von 0,96 Å zu dem gemessenen Wert von 0,95 Å bestätigt werden kann. Die in dieser Struktur gefundenen Bindungswinkel des ungebundenen Trimethylamin - Oxids korrelieren für die Winkel Sauerstoff - Stickstoff - Kohlenstoff (mittlerer Winkel: 110,1°) ebenso mit den Literaturwerten, wie die Winkel Kohlenstoff - Stickstoff - Kohlenstoff (mittlerer Winkel: 108,9°).

Betrachtet man nun den an Gallium gebundenen Teil der Struktur, so ist zunächst der größere Kernabstand von Sauerstoff zu Kohlenstoff von 1,43 Å auffallend. Dagegen steht eine Konstanz des mittleren Kernabstands Stickstoff - Kohlenstoff von 1,49 Å. Der berechnete Kernabstand Kohlenstoff - Wasserstoff beträgt hier ebenso 0,96 Å, wie in dem ungebundenen Teil der Struktur. Die Winkel Sauerstoff - Stickstoff - Kohlenstoff liegen mit einem mittleren Winkel von 108,5° leicht unter den Literaturwerten (mittlerer Winkel: 109,9°) für reines Trimethylamin - Oxid 36. Ebenso ist der mittlere Winkel Kohlenstoff - Stickstoff - Kohlenstoff von 110,4° etwas unter dem Literaturwert von 109° zu finden. Der Kernabstand Sauerstoff - Gallium beträgt 1,96 Å. Aufgrund der Qualität des Einkristalls konnten die Hydride am Galliumatom nicht verifiziert werden. Jedoch ist durch Infrarotspektren ihre Präsenz nachgewiesen.

Betrachtet man den Kristallkörper längs der *b*-Achse, so ist der Aufbau der Struktur in Schichten zu erkennen. In Schicht A befindet sich ausschließlich Trimethylamin - Oxid **36**, welches alternierend zu seinen Nachbarn um  $180^\circ$  gedreht ist. Diese Drehung um den Winkel  $180^\circ$  setzt sich in Schicht B ebenso alternierend fort, so dass der kürzeste intermetallische Gallium - Gallium mit  $6,53 \text{ \AA}$  parallel zur *a*-Achse zu finden ist.

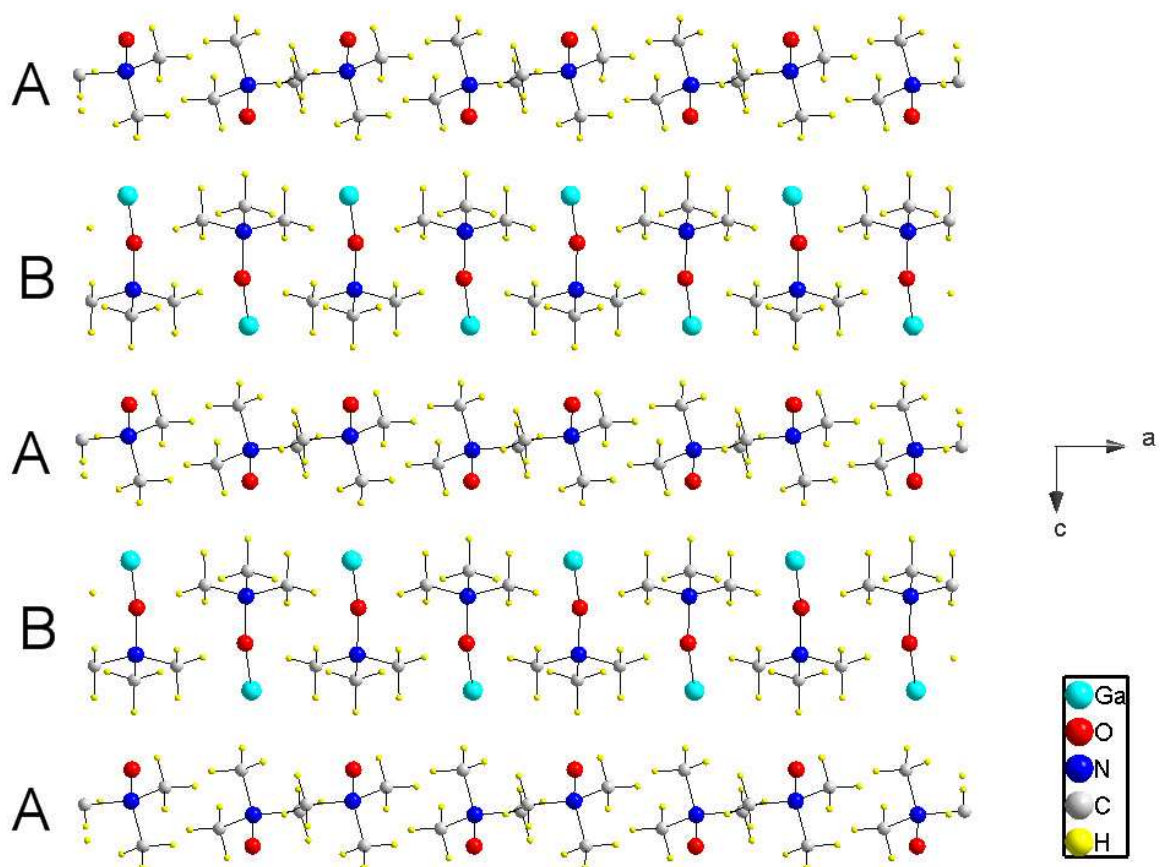
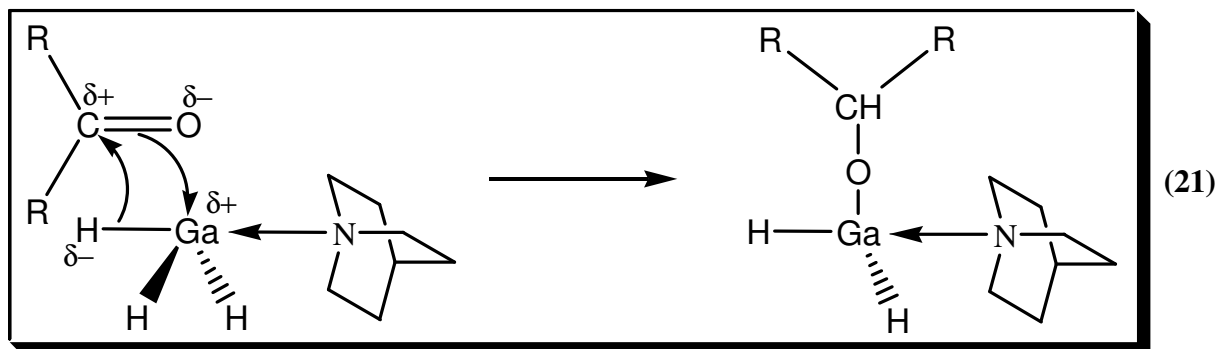


Abbildung 41: Kristallausschnitt längs der *b*-Achse der Verbindung **37**

## 4.6 Umsetzungen des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes 20 mit Ketonen

### 4.6.1 Allgemeine Einführung

Eine Umsetzung des Gallan – Quinuclidine - Adduktes [H<sub>3</sub>Ga(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH)] 20 mit einem Keton sollte auch hier dem Mechanismus der Addition, wie in Kapitel 2.2 mit dem Ether-Addukt beschrieben, folgen. In Gleichung 21 soll dieser Additionsmechanismus verdeutlicht werden.



Nach der Aufspaltung der C=O – Doppelbindung kommt es zur Ausbildung einer Einfachbindung zwischen Gallium und Sauerstoff, gleichzeitig wird die hydridische Einfachbindung aufgebrochen und zwischen dem Wasserstoff und dem partiell positiven Kohlenstoff der Ketogruppe eine Einfachbindung geschlossen. Somit kommt es zu einer Überführung des Ketons in ein Alkoxid.

In den folgenden Versuchen soll dieser Mechanismus sowie die Affinität zur Ausbildung von Alkoxiden verifiziert werden. Dies soll zum einen an Hand eines Dialkylketons, hier Aceton, zum anderen an einem Anhydrid, hier Bernsteinsäureanhydrid, geschehen.

#### 4.6.2 Umsetzung mit Aceton

Analog zu Gleichung 21 wurde das Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Addukt **20** mit verschiedenen stöchiometrischen Mengen des Ketons Aceton  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  versetzt. Mögliche Produkte dieser Umsetzung sind in Abbildung 42 dargestellt.

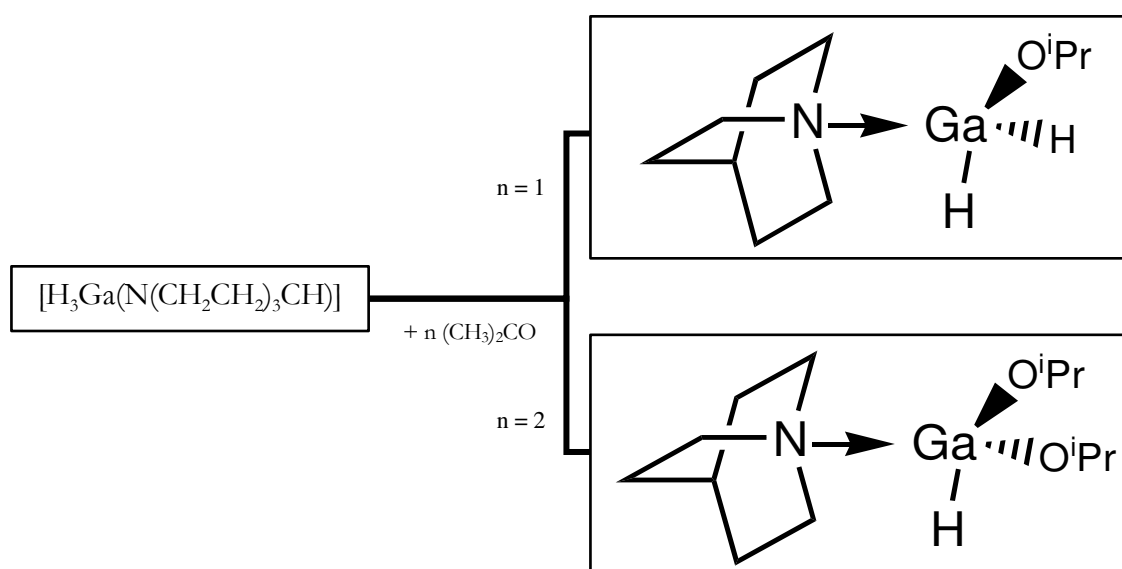


Abbildung 42: Mögliche Umsetzungsprodukte mit Aceton  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung des Gallan – Quinuclidine - Adduktes  $[\text{H}_3\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **20** tropft man langsam unter ständigem Rühren eine Lösung des Ketons Aceton  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Es ist im Gegensatz zur Alkoholyse keine Gasentwicklung festzustellen. Hiernach lässt man das Reaktionsgemisch sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung (s. Kap. 6.2.27) des Reaktionsgemisches lässt den Rückschluss auf eine ablaufende Reaktion zu. Das Reaktionsgemisch wird in zwei Teile aufgeteilt, wobei man eine Hälfte zur Kristallisation bei  $-15^\circ\text{C}$  belässt, während bei der anderen Hälfte das Lösemittel langsam unter dynamischem Vakuum abkondensiert wird. Bereits während des Abkondensierens bildet sich ein weißer Feststoff aus, der nach vollständigem Abzug des Lösemittels zu einem weißen Pulver wird. Eine Reinigung dieses Stoffes durch Sublimation am Sublimationsrohr bzw. der Kugelrohrdestille ist nicht möglich, da der Stoff sich direkt zersetzt. Eine Wiederaufnahme in einem Lösemittel konnte ebenfalls nicht erreicht werden. Eine IR-spektroskopische Untersuchung und eine CHN-Analyse konnten aus diesen Gründen ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung weist auf, dass sich das Keton Aceton in eine Isopropylatgruppe umgewandelt hat. Durch stetige Messungen während des Reaktionsverlaufes, kann man die Abnahme des Acetonsignals und die Entstehung der Isopropylpeaks veranschaulichen.

Nach mehrwöchigem Lagern der Reaktionslösung bei  $-15^{\circ}\text{C}$  und sukzessivem Abkondensieren des Lösemittels konnten geeignete Einkristalle gewonnen werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen wurden.

Anhand dieses Kristalls konnten auch IR-Untersuchungen durchgeführt werden. So ergab sich für die Ga-H - Bande des Kristalls ein Signalwert von  $\nu_{\text{Ga-H}} = 1811 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.6.2.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $\text{H}_5\text{Ga}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$ **38**

Durch Aufkonzentrieren der Lösung aus Diethylether und Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  konnten Einkristalle der Verbindung **38** erhalten werden. Ein geeigneter Kristall konnte einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Die Messung erfolgte auf einem IPDS-Flächendetektor der Firma STOE mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt und nach deren Verfeinerung ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und eine weitere Verfeinerung durch Zuordnung anisotroper Temperaturfaktoren wurde durchgeführt. Für die Kohlenstoffatome zweier Isopropylgruppen ergibt sich eine Lagefehlordnung, die in diesem Fall zu zwei unterschiedlichen Positionen führt, welche mit einem Besetzungsfaktor von jeweils  $\frac{1}{2}$  versehen werden. Anschließend werden die Wasserstoffatome der Isopropylgruppen unter Beachtung einer idealen Tetraedersymmetrie zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom verfeinert.

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **38** sind in der Tabelle 16 aufgeführt. Abbildung 43 zeigt eine Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **38**.

Tabelle 16 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $\text{H}_5\text{Ga}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$  **38**

#### Datensammlung

Diffraktometer	Flächendetektor: STOE Image Plate (IPDS)
Monochromator	Graphit
Gemessener $\theta$ -Bereich	$2,74^\circ$ bis $24,04^\circ$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge ( $\text{MoK}_\alpha$ )	$0,71073 \text{ \AA}$
Index – Bereiche	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$

---

Gemessene Reflexe	11792
Unabhängige Reflexe	5506 [R(int) = 0.0681]

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{24} H_{61} Ga_5 O_9$
Formelmasse	842,33 g/mol
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Elementarzellparameter	$a = 12,330(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 98,04(3)^\circ$ $b = 12,449(2) \text{ \AA}$ $\beta = 96,84(3)^\circ$ $c = 12,682(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 97,51(3)^\circ$
Zellvolumen	$1892.2(6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2
Dichte (berechnet)	$1,478 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$3,552 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	864
Kristallgröße	$0,39 \times 0,33 \times 0,27 \text{ mm}^3$



**Lösung und Verfeinerung**

Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Fehler über $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	5506 / 0 / 361
Güte des Fits über $F^2$	1.011
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0370$ , $wR_2 = 0,0928$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0498$ , $wR_2 = 0,0983$
Restelektronendichte	0,658 und -0,626 $e\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 17 Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in  $H_5Ga_5O(O^iPr)_8$  **38** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **38**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Atom	x	Y	z	U(eq)
Ga(1)	1978(1)	6938(1)	1591(1)	37(1)
Ga(2)	3876(1)	7097(1)	3354(1)	43(1)
Ga(3)	1795(1)	8892(1)	3206(1)	42(1)
Ga(4)	1300(1)	6431(1)	3976(1)	48(1)
Ga(5)	4001(1)	9112(1)	1863(1)	47(1)
O(1)	2672(2)	7791(2)	2955(2)	35(1)
O(2)	3370(3)	6142(3)	2035(3)	49(1)
O(3)	964(3)	8192(3)	1873(3)	48(1)
O(4)	1093(3)	7898(3)	4204(3)	53(1)
O(5)	2817(3)	6370(3)	4309(3)	53(1)

Tabelle 17 (Fortsetzung)

Atom	x	Y	z	U(eq)
O(6)	1037(3)	6009(3)	2476(3)	49(1)
O(7)	4798(3)	8359(3)	2791(3)	58(1)
O(8)	3032(3)	8001(3)	922(2)	43(1)
O(9)	3048(3)	9864(3)	2642(3)	55(1)
C(1A)	4001(12)	5462(12)	1477(11)	58(2)
C(1B)	3477(9)	5030(8)	1772(8)	58(2)
C(2)	3228(7)	4622(6)	587(6)	103(3)
C(3)	4714(8)	4914(8)	2150(8)	157(5)
C(4A)	-119(10)	8281(10)	1506(10)	60(2)
C(4B)	328(10)	8649(9)	1124(10)	60(2)
C(5)	-308(6)	9481(7)	1614(7)	113(3)
C(6)	-501(7)	7718(7)	395(6)	119(3)
C(7)	342(5)	8348(6)	4928(5)	73(2)
C(8)	-837(6)	7896(7)	4476(7)	113(3)
C(9)	688(7)	8181(6)	6047(5)	98(3)
C(10)	3279(6)	5828(5)	5152(5)	73(2)
C(11)	2924(8)	4613(6)	4878(7)	116(3)
C(12)	3013(6)	6353(7)	6228(5)	95(2)
C(13)	198(5)	5116(5)	1950(5)	69(2)
C(14)	413(8)	4060(6)	2287(6)	120(3)
C(15)	-951(6)	5355(8)	2138(6)	112(3)
C(16)	6001(5)	8528(7)	3036(7)	99(3)
C(17)	6420(7)	9659(8)	3572(9)	168(5)
C(18)	6512(6)	8132(10)	2056(8)	164(5)
C(19)	3039(5)	7821(5)	-230(4)	61(2)
C(20)	4182(7)	7633(7)	-496(6)	111(3)
C(21)	2663(7)	8762(7)	-717(6)	112(3)
C(22)	3061(7)	11041(4)	2771(6)	84(2)
C(23)	2743(7)	11395(6)	1718(7)	110(3)
C(24)	4146(9)	11628(6)	3375(7)	136(4)

Tabelle 18 Bindungslängen [Å] in  $H_5Ga_5O(O^iPr)_8$  **38**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Ga(1)-O(1)	1.936(3)	O(5)-C(10)	1.442(6)
Ga(1)-O(6)	2.066(3)	O(6)-C(13)	1.441(6)
Ga(1)-O(8)	2.070(3)	O(7)-C(16)	1.460(7)
Ga(1)-O(3)	2.142(3)	O(8)-C(19)	1.448(5)
Ga(1)-O(2)	2.148(3)	O(9)-C(22)	1.448(6)
Ga(1)-Ga(2)	3.0027(13)	C(1A)-C(3)	1.452(15)
Ga(1)-Ga(3)	3.0045(12)	C(1A)-C(2)	1.558(15)
Ga(2)-O(1)	1.867(3)	C(1B)-C(2)	1.499(11)
Ga(2)-O(2)	1.898(3)	C(1B)-C(3)	1.574(12)
Ga(2)-O(7)	2.076(4)	C(4A)-C(6)	1.475(13)
Ga(2)-O(5)	2.090(3)	C(4A)-C(5)	1.532(13)
Ga(3)-O(1)	1.870(3)	C(4B)-C(5)	1.491(12)
Ga(3)-O(3)	1.900(4)	C(4B)-C(6)	1.552(13)
Ga(3)-O(4)	2.074(3)	C(7)-C(9)	1.483(9)
Ga(3)-O(9)	2.093(3)	C(7)-C(8)	1.502(10)
Ga(4)-O(4)	1.865(3)	C(10)-C(11)	1.497(10)
Ga(4)-O(6)	1.879(3)	C(10)-C(12)	1.520(8)
Ga(4)-O(5)	1.881(4)	C(13)-C(14)	1.483(9)
Ga(5)-O(7)	1.871(4)	C(13)-C(15)	1.524(9)
Ga(5)-O(8)	1.880(3)	C(16)-C(17)	1.473(12)
Ga(5)-O(9)	1.881(3)	C(16)-C(18)	1.510(11)
O(2)-C(1A)	1.399(13)	C(19)-C(21)	1.498(9)
O(2)-C(1B)	1.405(10)	C(19)-C(20)	1.527(9)
O(3)-C(4A)	1.385(12)	C(22)-C(23)	1.488(9)
O(3)-C(4B)	1.390(12)	C(22)-C(24)	1.502(11)
O(4)-C(7)	1.486(6)		

Tabelle 19 Bindungswinkel [°] in  $H_5Ga_5O(O^iPr)_8$  **38**

Winkel	[°]	Winkel	[°]
O(1)-Ga(1)-O(6)	86.47(12)	O(5)-Ga(2)-Ga(1)	90.41(10)
O(1)-Ga(1)-O(8)	85.04(12)	O(1)-Ga(3)-O(3)	83.81(13)
O(6)-Ga(1)-O(8)	171.50(12)	O(1)-Ga(3)-O(4)	84.55(12)
O(1)-Ga(1)-O(3)	76.07(13)	O(3)-Ga(3)-O(4)	98.70(15)
O(6)-Ga(1)-O(3)	88.38(13)	O(1)-Ga(3)-O(9)	83.93(12)
O(8)-Ga(1)-O(3)	89.65(12)	O(3)-Ga(3)-O(9)	99.67(15)
O(1)-Ga(1)-O(2)	76.01(12)	O(4)-Ga(3)-O(9)	157.09(15)
O(6)-Ga(1)-O(2)	90.15(14)	O(1)-Ga(3)-Ga(1)	38.64(9)
O(8)-Ga(1)-O(2)	87.72(13)	O(3)-Ga(3)-Ga(1)	45.18(9)
O(3)-Ga(1)-O(2)	152.08(13)	O(4)-Ga(3)-Ga(1)	91.69(9)
O(1)-Ga(1)-Ga(2)	37.04(8)	O(9)-Ga(3)-Ga(1)	91.59(9)
O(6)-Ga(1)-Ga(2)	87.48(10)	O(4)-Ga(4)-O(6)	105.00(15)
O(8)-Ga(1)-Ga(2)	85.69(10)	O(4)-Ga(4)-O(5)	108.24(17)
O(3)-Ga(1)-Ga(2)	113.11(10)	O(6)-Ga(4)-O(5)	103.00(15)
O(2)-Ga(1)-Ga(2)	38.97(9)	O(7)-Ga(5)-O(8)	104.34(16)
O(1)-Ga(1)-Ga(3)	37.09(8)	O(7)-Ga(5)-O(9)	108.37(16)
O(6)-Ga(1)-Ga(3)	86.82(9)	O(8)-Ga(5)-O(9)	103.33(15)
O(8)-Ga(1)-Ga(3)	86.45(9)	Ga(2)-O(1)-Ga(3)	151.42(17)
O(3)-Ga(1)-Ga(3)	38.98(9)	Ga(2)-O(1)-Ga(1)	104.30(13)
O(2)-Ga(1)-Ga(3)	113.10(10)	Ga(3)-O(1)-Ga(1)	104.27(14)
Ga(2)-Ga(1)-Ga(3)	74.13(3)	C(1°)-O(2)-C(1B)	38.8(6)
O(1)-Ga(2)-O(2)	84.05(13)	C(1°)-O(2)-Ga(2)	125.6(6)
O(1)-Ga(2)-O(7)	84.86(13)	C(1B)-O(2)-Ga(2)	128.3(5)
O(2)-Ga(2)-O(7)	99.58(15)	C(1°)-O(2)-Ga(1)	135.0(6)
O(1)-Ga(2)-O(5)	83.55(13)	C(1B)-O(2)-Ga(1)	128.0(5)
O(2)-Ga(2)-O(5)	98.61(15)	Ga(2)-O(2)-Ga(1)	95.63(13)
O(7)-Ga(2)-O(5)	157.25(14)	C(4°)-O(3)-C(4B)	37.8(6)
O(1)-Ga(2)-Ga(1)	38.66(9)	C(4°)-O(3)-Ga(3)	126.5(5)
O(2)-Ga(2)-Ga(1)	45.40(10)	C(4B)-O(3)-Ga(3)	128.5(5)
O(7)-Ga(2)-Ga(1)	92.68(11)	C(4°)-O(3)-Ga(1)	133.7(5)

Tabelle 19 (Fortsetzung)

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(4B)-O(3)-Ga(1)	128.5(5)	C(1A)-C(3)-C(1B)	35.6(6)
Ga(3)-O(3)-Ga(1)	95.85(14)	O(3)-C(4A)-C(6)	113.6(9)
C(7)-O(4)-Ga(4)	124.4(3)	O(3)-C(4A)-C(5)	111.6(9)
C(7)-O(4)-Ga(3)	118.7(3)	C(6)-C(4A)-C(5)	110.2(9)
Ga(4)-O(4)-Ga(3)	116.30(14)	O(3)-C(4B)-C(5)	113.8(9)
C(10)-O(5)-Ga(4)	124.2(3)	O(3)-C(4B)-C(6)	108.8(8)
C(10)-O(5)-Ga(2)	118.7(3)	C(5)-C(4B)-C(6)	108.3(9)
Ga(4)-O(5)-Ga(2)	117.08(16)	C(4B)-C(5)-C(4A)	34.6(5)
C(13)-O(6)-Ga(4)	122.8(3)	C(4A)-C(6)-C(4B)	34.5(6)
C(13)-O(6)-Ga(1)	120.8(3)	C(9)-C(7)-O(4)	110.2(5)
Ga(4)-O(6)-Ga(1)	116.37(16)	C(9)-C(7)-C(8)	115.4(6)
C(16)-O(7)-Ga(5)	124.3(4)	O(4)-C(7)-C(8)	109.8(5)
C(16)-O(7)-Ga(2)	119.6(4)	O(5)-C(10)-C(11)	110.2(6)
Ga(5)-O(7)-Ga(2)	115.73(17)	O(5)-C(10)-C(12)	109.6(5)
C(19)-O(8)-Ga(5)	123.0(3)	C(11)-C(10)-C(12)	115.2(6)
C(19)-O(8)-Ga(1)	119.2(3)	O(6)-C(13)-C(14)	111.4(6)
Ga(5)-O(8)-Ga(1)	117.70(14)	O(6)-C(13)-C(15)	111.1(5)
C(22)-O(9)-Ga(5)	124.3(4)	C(14)-C(13)-C(15)	111.5(6)
C(22)-O(9)-Ga(3)	119.0(4)	O(7)-C(16)-C(17)	110.9(7)
Ga(5)-O(9)-Ga(3)	116.35(16)	O(7)-C(16)-C(18)	110.6(7)
O(2)-C(1A)-C(3)	114.8(10)	C(17)-C(16)-C(18)	116.1(8)
O(2)-C(1A)-C(2)	109.6(10)	O(8)-C(19)-C(21)	110.5(5)
C(3)-C(1A)-C(2)	111.3(10)	O(8)-C(19)-C(20)	110.8(5)
O(2)-C(1B)-C(2)	112.7(7)	C(21)-C(19)-C(20)	111.3(5)
O(2)-C(1B)-C(3)	107.3(8)	O(9)-C(22)-C(23)	110.9(6)
C(2)-C(1B)-C(3)	108.0(7)	O(9)-C(22)-C(24)	110.4(6)
C(1B)-C(2)-C(1A)	35.4(6)	C(23)-C(22)-C(24)	114.5(7)

Tabelle 20  $U^{ij}$  –Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$   
für  $H_5Ga_5O(O^iPr)_8$  **38**

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U23</b>	<b>U13</b>	<b>U12</b>
Ga(1)	44(1)	39(1)	29(1)	6(1)	6(1)	4(1)
Ga(2)	42(1)	49(1)	40(1)	12(1)	3(1)	14(1)
Ga(3)	50(1)	41(1)	38(1)	6(1)	11(1)	16(1)
Ga(4)	56(1)	51(1)	37(1)	13(1)	12(1)	-1(1)
Ga(5)	47(1)	49(1)	47(1)	14(1)	11(1)	-1(1)
O(1)	38(2)	34(2)	31(2)	5(1)	3(1)	6(1)
O(2)	59(2)	42(2)	48(2)	2(2)	9(2)	20(2)
O(3)	42(2)	64(2)	43(2)	13(2)	0(2)	22(2)
O(4)	61(2)	59(2)	44(2)	10(2)	27(2)	15(2)
O(5)	66(2)	58(2)	41(2)	27(2)	6(2)	12(2)
O(6)	61(2)	43(2)	38(2)	6(2)	6(2)	-11(2)
O(7)	36(2)	74(2)	67(2)	28(2)	4(2)	2(2)
O(8)	52(2)	49(2)	29(2)	10(2)	14(2)	3(2)
O(9)	72(3)	35(2)	59(2)	10(2)	20(2)	4(2)
C(2)	148(7)	82(5)	75(5)	-28(4)	2(5)	51(5)
C(3)	178(9)	153(8)	130(8)	-50(7)	-48(7)	134(8)
C(5)	92(6)	127(7)	129(7)	23(6)	-9(5)	69(6)
C(6)	98(6)	138(7)	102(6)	-12(6)	-55(5)	38(6)
C(7)	81(5)	82(4)	66(4)	8(3)	43(4)	22(4)
C(8)	65(5)	144(8)	131(7)	-10(6)	43(5)	29(5)
C(9)	148(7)	99(5)	50(4)	-1(4)	49(4)	13(5)
C(10)	86(5)	87(5)	57(4)	44(4)	-1(3)	21(4)
C(11)	157(9)	74(5)	125(7)	58(5)	-12(6)	32(5)
C(12)	99(6)	143(7)	42(4)	34(4)	-5(3)	9(5)

**Tabelle 20** (Fortsetzung)

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U23</b>	<b>U13</b>	<b>U12</b>
C(13)	86(5)	62(4)	46(3)	-1(3)	11(3)	-25(3)
C(14)	197(10)	58(4)	94(6)	6(4)	33(6)	-27(5)
C(15)	75(5)	159(8)	80(5)	7(5)	5(4)	-42(5)
C(16)	38(3)	129(7)	132(7)	61(6)	-6(4)	-6(4)
C(17)	86(6)	165(9)	221(12)	92(9)	-82(7)	-65(7)
C(18)	53(5)	311(16)	161(9)	95(10)	48(6)	64(8)
C(19)	85(4)	64(4)	33(3)	6(3)	12(3)	0(3)
C(20)	149(8)	109(6)	96(6)	10(5)	87(6)	44(6)
C(21)	123(7)	144(8)	82(5)	71(6)	-2(5)	22(6)
C(22)	126(6)	33(3)	96(5)	12(3)	36(5)	10(4)
C(23)	134(8)	65(5)	141(8)	53(5)	1(6)	25(5)
C(24)	199(11)	57(4)	118(7)	-13(5)	-22(7)	-38(6)

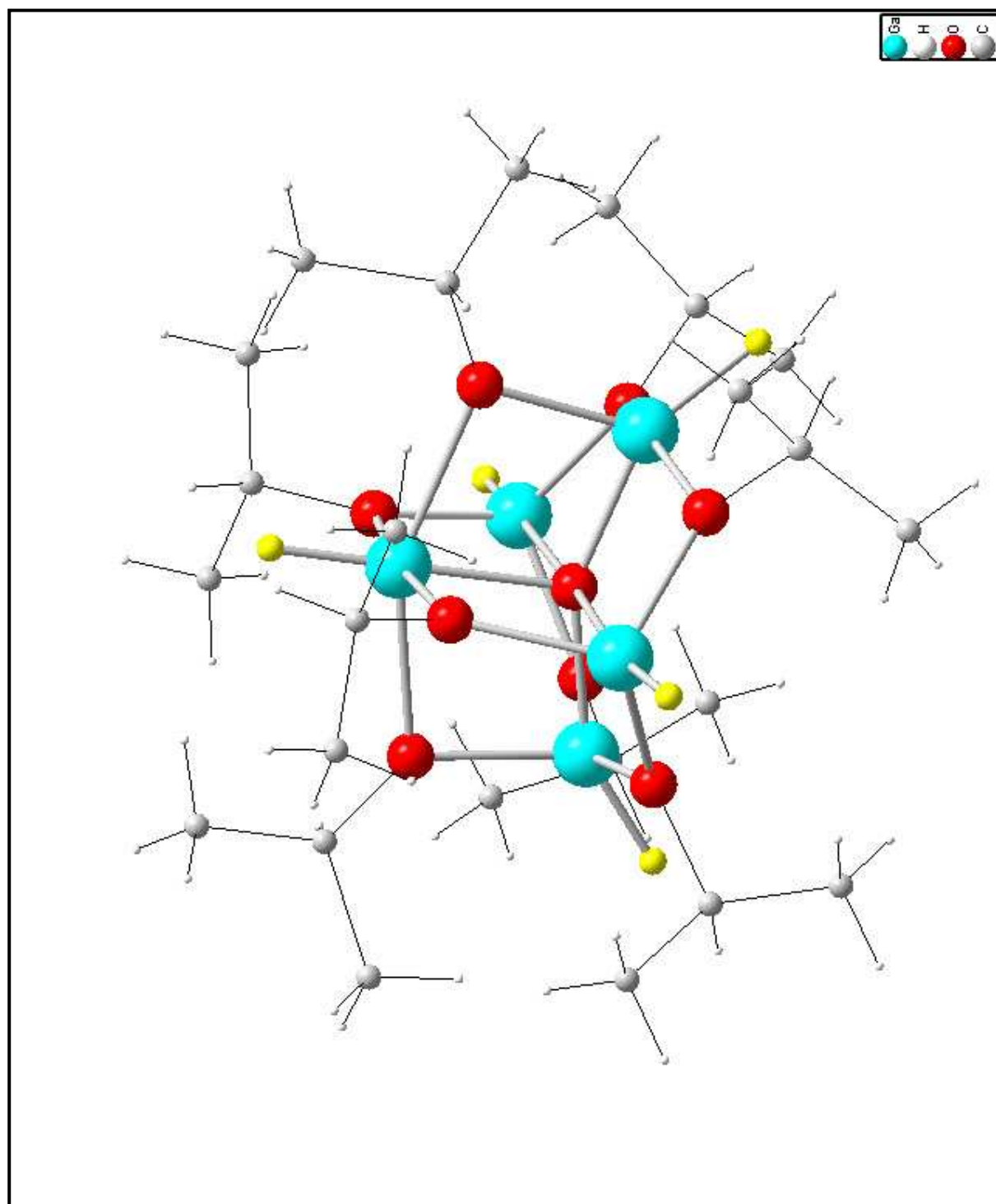


Abbildung 43: Struktur von  $H_5Ga_5O(OiPr)_8$  **38**



#### 4.6.2.2 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $\text{H}_5\text{Ga}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$ **38**

Die folgende Abbildung 44 zeigt die vereinfachte Darstellung der Verbindung  $\text{H}_5\text{Ga}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$  **38**. Anhand dieser Abbildung kann man erkennen, dass um die Achse H1-Ga1-O1 ( $178,14^\circ$ ) vier kubusartige Polyeder, welche jeweils über zwei  $\text{Ga}_2\text{O}_2$  - Einheiten untereinander flächenverknüpft sind, die Grundstruktur bilden. Die Besonderheit in der Struktur bilden die beiden Atome Ga1 und O1, welche eine um 1 erhöhte Koordinationszahl gegenüber den entsprechenden Atomen aufweisen und einen Abstand von  $1,936 \text{ \AA}$  besitzen. Ausgenommen von O1 sind alle anderen Sauerstoffatome verbrückende Isopropylat - Einheiten. Der mittlere Gallium - Hydrid - Abstand liegt mit  $1,455 \text{ \AA}$  ebenso innerhalb literaturbekannter Parameter, wie der mittlere Sauerstoff - Kohlenstoff - Abstand mit  $1,438 \text{ \AA}$ .

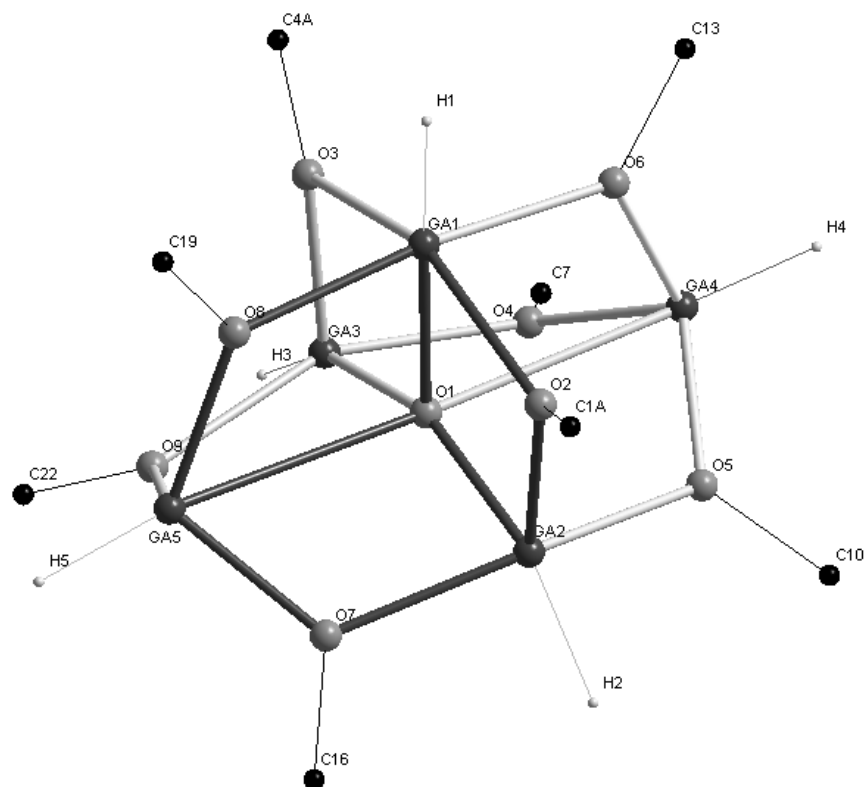


Abbildung 44: vereinfachte Darstellung von  $\text{H}_5\text{Ga}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8$  **38**

Der mittlere Gallium - Sauerstoff - Abstand beträgt  $2,26 \text{ \AA}$ , wobei jedoch zu beachten ist, dass sich hier drei Blöcke von Bindungslängen mit den mittleren Werten von  $1,884 \text{ \AA}$ ,  $2,095 \text{ \AA}$  und  $2,79 \text{ \AA}$  hervorheben lassen. Man findet die größten Gallium - Sauerstoff - Abstände entlang der Achse Ga5-O1-Ga4. Ausgehend von den beiden Galliumatomen Ga5 und Ga4 findet man hier nur kürzere Bindungsabstände zu den verbrückenden Sauerstoffatomen. Die vier Bindungslängen zu den verbrückenden Sauerstoffatomen des fünffach koordinierten Ga1 variieren um den mittleren Abstand  $2,095 \text{ \AA}$ . Betrachtet man die beiden Galliumatome Ga2 und Ga3, so lassen sich hier jeweils zwei Bindungsabstände der kürzeren und mittleren Distanz finden. Betrachtet man die acht Gallium - Sauerstoff - Gallium - Winkel der verbrückenden Sauerstoffatome, so variieren diese um den Wert  $116,59^\circ$  mit den beiden Ausnahmen Ga1-O2-Ga2 und Ga1-O3-Ga3, die um den mittleren Wert  $95,74^\circ$  liegen. Die vier Sauerstoff - Gallium - Sauerstoff - Winkel um das zentrale Gallium1 - Atom liegen mit einem mittleren Wert von  $88,98^\circ$  relativ dicht an dem idealen Wert von  $90^\circ$  für einen rechten Winkel.

#### 4.6.3 Umsetzung des GaH<sub>3</sub>-Quinuclidine-Adduktes **20** mit Bernsteinsäureanhydrid **39**

Durch die Versuche mit Bernsteinsäureanhydrid **39** soll untersucht werden inwiefern das Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Addukt **20** eine Reaktion mit dem Tetrahydrofuran-2,5-dion eingehen kann. Eine mögliche Reaktion ist die Addition des Anhydrids analog der Addition mit Aceton. Hierbei könnte es zur Ausbildung eines Alkoxids nach Abbildung 45 kommen.

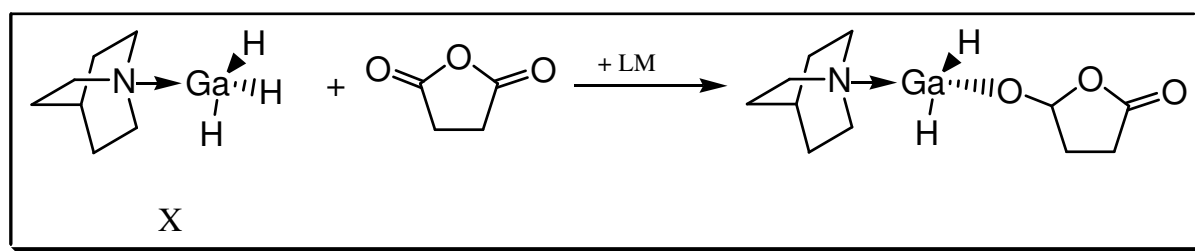


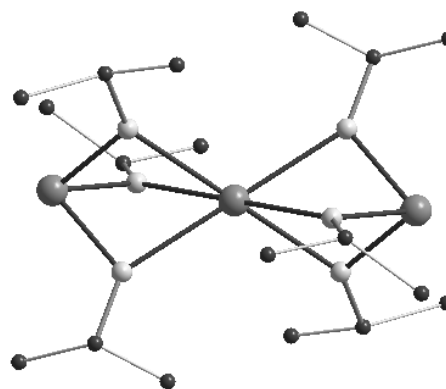
Abbildung 45: Mögliche Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid **39**

Zu einer mit Aceton/Trockeneis auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung des Galliumtrihydrid – Quinuclidine – Adduktes **20** in Tetrahydrofuran als Lösemittel tropft man unter ständigem Rühren eine Lösung des Bernsteinsäureanhydrids **39** in Tetrahydrofuran. Während des Zutropfens ist keine erkennbare Reaktion zu vermerken. Nach dem Zutropfen wird für weitere Stunden gerührt und anschließend das Lösemittel sukzessive abkondensiert. NMR-spektroskopische Untersuchungen (s. Kap. 6.2.28) weisen darauf hin, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Auch eine Variation des Lösemittels führt zu keiner Umsetzung der beiden Edukte. Eine Vermessung der Reaktionslösung mittels IR-Spektroskopie ist aufgrund der hohen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit des Eduktes und möglicher Produkte nicht durchführbar. Ein Teil der Reaktionslösung wird bei  $-15^{\circ}\text{C}$  zur Kristallzucht aufbewahrt. Es konnten jedoch keine geeigneten Kristalle für eine Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Engt man das Umsetzungsgemisch zur Gänze ein, so erhält man einen weißen Feststoff, bei dem es sich nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen um das Edukt  $[\text{H}_3\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH})]$  **20** handelt. Somit ist keine Additionsreaktion des Anhydrids der Bernsteinsäure **39** mit dem Quinuclidine - Addukt des Galliumtrihydrids **20** festzustellen.

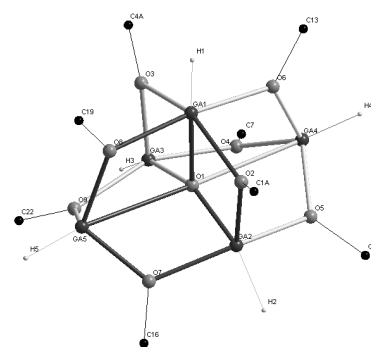
## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Umsetzungen von Galliumtrihydrid als Addukt mit unterschiedlichen Alkoholen und Aminen und eine intensivere Betrachtung der Reaktivität und anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Galliumhydride. Diese Untersuchungen erfolgten mit verschiedenen Stabilisatoren des Gallans. So wurden in dieser Arbeit die Stabilisatoren Diethylether und Quinuclidine verwandt, so dass man einmal eine Stabilisation über einen Sauerstoff und im Falle des Quinuclidine eine Stabilisation über einen Stickstoff erreicht. Dabei konnten zwei neue Galliumverbindungen, ein Addukt und ein Strukturbeitrag zu den Lithiumorganylen erhalten werden.

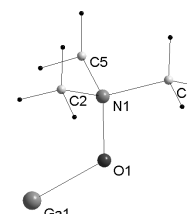
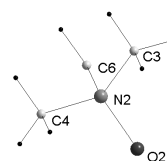
Bei der Umsetzung des Trihydridogallan-Diethylether - Adduktes **4** mit Aceton unter dem Mechanismus der Hydrogallierung konnte die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung **13** erhalten werden. Hierbei sind zwei trigonale Bipyramiden bestehend aus Sauerstoff- und Galliumatomen über ein zentrales Galliumatom miteinander verknüpft. Diese Struktur ist jedoch nicht vollständig aufgeklärt, so dass hier noch weitere Untersuchungen erforderlich sind.



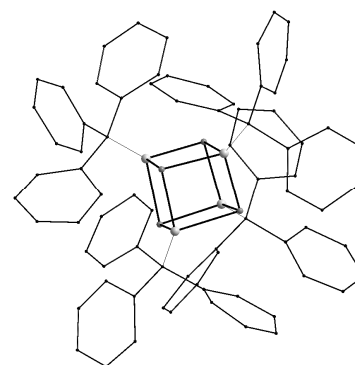
Setzt man das Trihydridogallan - Quinuclidine - Addukt **20** mit Aceton um, so erhält man als Produkt eine kristalline Substanz **38**, die röntgenographisch eine Struktur im triklinen Kristallsystem P-1 aufweist. Sie besitzt um die zentrale Achse vier offene Würfel aus Gallium- und Sauerstoffeinheiten, wobei diese über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft sind.



Während des Umsetzungsversuches des Trihydridogallan - Quinuclidine - Adduktes **20** mit Trimethylamin - Oxid **36** erhält man ein Addukt, welches sich in der Kälte im Verhältnis 1:2 bildet. Mit Hilfe eines Einkristalls konnte die Molekül- und Kristallstruktur dieses Adduktes erhalten werden. Die Lage der hydridischen Wasserstoffatome am Galliumatom konnten röntgenographisch nicht ermittelt werden, jedoch konnte ihre Präsenz mit Hilfe von Infrarotaufnahmen verifiziert werden, so dass von einer Ausbildung eines Lewis-Säure - Base - Adduktes auszugehen ist.



Neben den Galliumverbindungen konnte außerdem noch ein Beitrag für die Strukturchemie der Lithiumorganyle erhalten werden. So konnte die Molekül- und Kristallstruktur von Lithiumtriphenylmethanolat **17** bestimmt werden. Der zentrale Kubus setzt sich aus Lithium- und Sauerstoffeinheiten zusammen, welche alternierend in den Würfecken sitzen.



Generell ist zu sagen, dass eine Umsetzung nach dem Mechanismus der Alkoholyse durchaus erfolgt. Spektroskopische Untersuchungen (NMR, IR) bestätigen dies, jedoch ist eine Bestimmung der Festkörperstruktur wegen der thermischen Instabilität und der daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der Züchtung von geeigneten Einkristallen aus der Flüssigphase nicht möglich. Betrachtet man die Umsetzungen mit einem Keton, so kommt es zur Ausbildung von clusterartigen Verbindungen, die eine weitaus größere thermische Stabilität aufweisen und eine, wenn auch schwierige, Kristallzucht ermöglichen.

Als weiterführende Maßnahme dieser Untersuchungsreihe könnte ein Austausch der Stabilisatoren von Nutzen sein. In dieser Arbeit wurden Stabilisatoren verwendet, deren koordinierendes Atom in der V. (Diethylether) und VI. (Quinuclidine) Hauptgruppe zu finden ist. Eine Stabilisierung des Trihydridogallans mit Hilfe von carbenanalogen Verbindungen sollte nach dem Prinzip von M. Francis (1998) (s. Abbildung 7), welcher einen Carbenkomplex des Galliumtrihydrids konstruierte, möglich sein. So könnte eine solche Umsetzung nach folgendem Schema verlaufen: Nach Herstellung des Trihydridogallan - Adduktes nach bekanntem Verfahren erfolgt eine mögliche Umsetzung mit den im Arbeitskreis um Prof. Dr. M. Veith bekannten carbenanalogen Verbindungen der IV. Hauptgruppe, wobei die Elemente Zinn, Blei und Germanium als Carbenanaloga Verwendung finden.

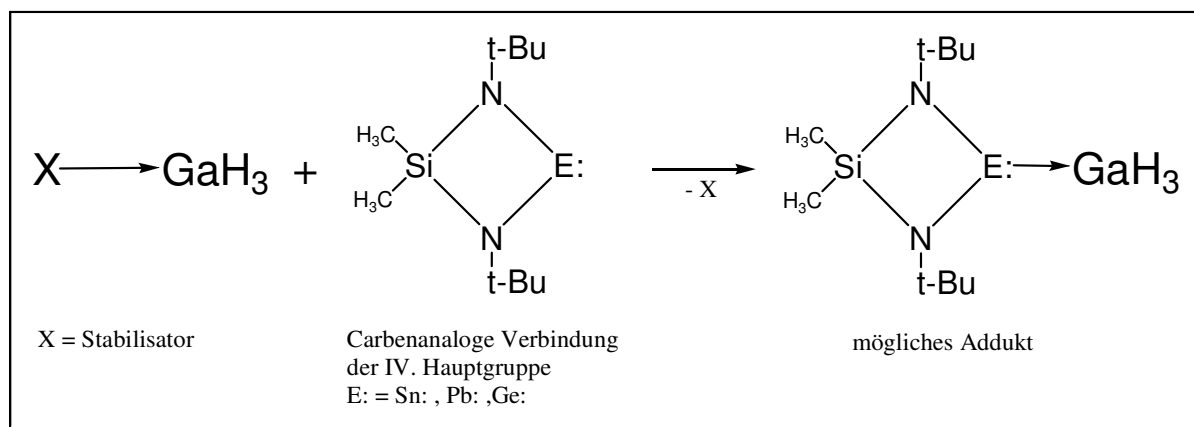


Abbildung 46 Mögliche Umsetzung mit einer carbenanalogen Verbindung

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitsschritte

Wegen der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Edukte und Produkte wurden alle Arbeitsschritte zur Synthese in einer modifizierten Vakuumapparatur nach Alfred E. Stock<sup>72,73</sup> unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff aus einer Verdampferanlage, welches zusätzlich über Tetraphosphordekaoxid getrocknet und durch einen Katalysator auf Kupferbasis von Restsauerstoff befreit wird.

Die verwendeten Lösemittel wurden nach bekannten Verfahren von Wasser befreit<sup>74</sup>. Hierbei wurden die Lösemittel durch mehrtägiges Refluxieren über Lithiumaluminiumhydrid (1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran) oder Natriumdraht (n-Hexan, Toluol, Ether) und anschließender Destillation absolutiert. Die Aufbewahrung erfolgte über Natriumdraht oder Molekularsieb und Stickstoff als Inertgas.

### Spektroskopische Methoden

Die NMR - Spektren wurden mit einem ACF 200 MHz-Gerät der Firma Bruker durchgeführt und bei Raumtemperatur im entsprechenden Lösemittel, mit einem Anteil von etwa 10 Vol. % [D<sub>6</sub>]-Benzen als Locksubstanz, gemessen. Als Referenz dienen für die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C –Spektren die Signale des [D<sub>6</sub>]- Benzens. Die Probenpräparation erfolgte unter Stickstoff als Schutzgas, und die Proben wurden in 5 mm NMR-Röhrchen vermessen.

Zur Bestimmung der chemischen Verschiebung dienten folgende Standards:

<sup>1</sup>H (200.13 MHz)    SiMe<sub>4</sub> extern    ( C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 7.15 ppm)

<sup>13</sup>C (50.32 MHz)    SiMe<sub>4</sub> extern    ( C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 128,0 ppm)

## **FT- IR Spektroskopie**

Die IR – Spektren wurden auf einem FT- IR- Spektrometer der Firma Bio – Rad (FTS 165) mit angeschlossenem IR - Mikroskop aufgenommen. Die Probe wurde

- in absolutem Lösemittel gelöst und in einem Messeinsatz der Firma Bio- Rad, einer Zelle mit NaCl -Fenstern, aufgenommen. Anschließende Subtraktion des Spektrums des reinen Lösemittels ergab das Spektrum der Substanz. **[IR-LM]**
- mit Nujol verrieben und die erhaltene Paste zwischen NaCl – Platten aufgetragen. Anschließende Subtraktion des Spektrums des reinen Nujols ergab das Spektrum der Substanz. **[IR - Nujol]**
- in kristallinem Zustand unter Inertgas in ein Markröhrchen gefüllt und unter dem Mikroskop vermessen. Anschließende Subtraktion des Spektrums des nur mit Inertgas gefüllten Markröhrchens ergab das Spektrum der Substanz. **[IR – Kristall]**

## **Bestimmung der Elementgehalte**

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalte erfolgte durch Verbrennungsanalyse mit einem Gerät der Firma Leco, Typ CHN 900.

## **Kugelrohrdestillation**

Bei der Kugelrohrdestille handelt es sich um ein Gerät der Firma Büchi, Laboratoriumstechnik AG CH-9230 FLAWIL / Schweiz (Typ B- 580, 450 W)

## **Pulveraufnahmen**

Die Aufnahmen der Pulverdiffraktogramme erfolgten mit einem Diffraktometer der Firma Stoe aus Darmstadt.



### **Einkristalldiffraktometrie und Strukturbestimmung**

Die Daten für die Strukturanalysen wurden mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens / Stoe, Typ AED 2, sowie mit einem Flächendetektor der Firma STOE, Image Plate (IPDS) gewonnen.

Die Berechnungen der Strukturen und ihre Verfeinerungen wurden mit einem Rechner der Firma DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION, Typ Micro Vax II durchgeführt. Dabei wurden die nachfolgenden Programmsysteme verwendet:

Bestimmung der Raumgruppe:	XPREP <sup>75</sup>
Strukturlösung:	SHELXS-97
Strukturverfeinerung	SHELXS-97

Die graphischen Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms Diamond erzeugt.

## 6.2 Präparativer Teil

### 6.2.1 Ausgangsverbindungen

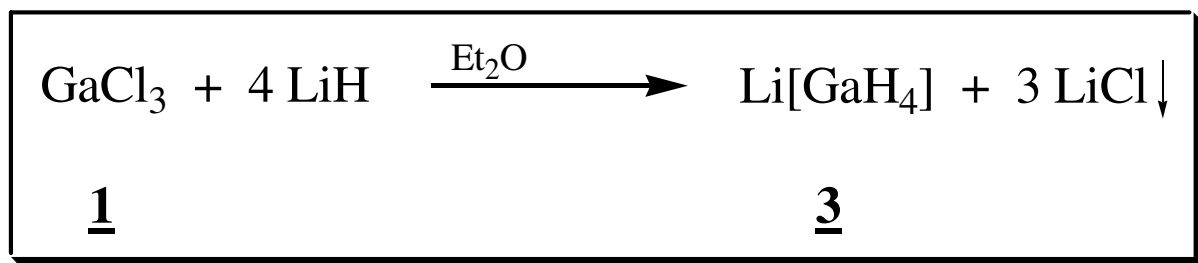
Käufliches Aceton wurde nach mehrstündigem Rühren mit Phosphor (V)- Oxid destilliert und über Molekularsieb und Inertgas aufbewahrt.

Die in dieser Arbeit zu den Umsetzungen verwendeten Alkohole konnten nach bekannten Laborverfahren von Wasser befreit werden.

Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden über den Chemikalienfachhandel bezogen und je nach Reinheitsgrad der Verbindung durch Destillation beziehungsweise Sublimation aufgereinigt.

### 6.2.2 Synthese von Lithium-Tetrahydridogallan 3

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 22 Synthese von Li[GaH<sub>4</sub>] 4

#### Versuchsdurchführung in Anlehnung an Literaturvorschrift<sup>76</sup>

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 1,32 g (0,166 mol)<sup>α</sup> Lithiumhydrid in 25 ml trockenem, frisch destilliertem Diethylether aufgeschlämmt. Ein Tropftrichter, der eine Lösung von 1,77 g (0,010 mol) Gallium(III)chlorid 1 mit 25 ml absolutem Diethylether enthält, wird am Kolben angebracht. Die Lithiumhydrid / Diethylether – Mischung wird auf 0°C abgekühlt<sup>β</sup>, um die einsetzende heftige Reaktion mit der Gallium(III)chloridlösung 1 zu mäßigen, welche über einen Zeitraum von ca. einer Stunde unter ständigem Rühren zugetropft wird. Das Reaktionsgemisch wird danach auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 5h gerührt. Durch anschließendes Filtrieren mit einem Schlenkfilter erhält man eine klare Lösung. Das Lösemittel wird mit einer Vakuumpumpe abkondensiert und man erhält Li[GaH<sub>4</sub>] 3 als einen weißen Feststoff der teilweise in eine graue Substanz zerfallen kann, wenn der Diethylether restlos abkondensiert wird.

Ausbeute an Li[GaH<sub>4</sub>] : 0,65g ( 81 % d. Th. [Ga] )

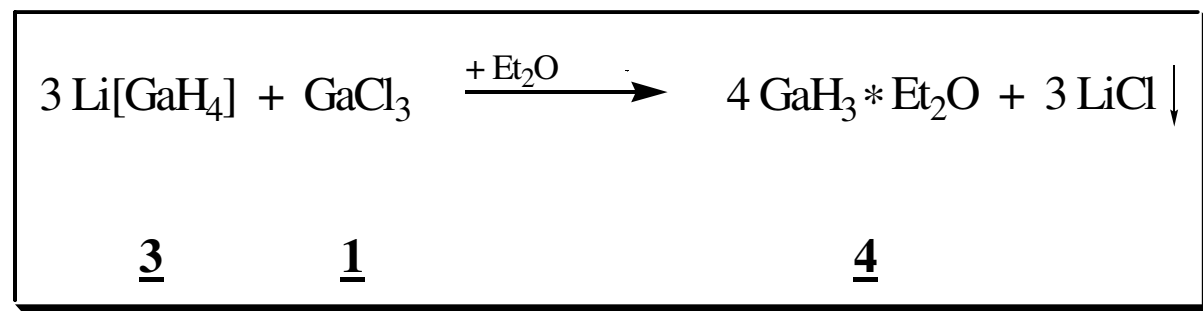
Durch Shriver und Shirk durchgeführte Analysen lassen erkennen, dass das erhaltene Produkt absolut chloridfrei ist und das Hydrid / Gallium – Verhältnis von 3,97 mit dem erwarteten theoretischen Wert von 4,00 nahezu übereinstimmt. Die verwendeten Methoden können der Literatur entnommen werden.<sup>77,78</sup>

<sup>α</sup> Um ein Produkt zu erhalten, welches vollkommen frei von Chlorid ist, ist es notwendig, die vierfache Menge von fein pulverisiertem LiH einzusetzen.

<sup>β</sup> Arbeitet man mit einer größeren Menge, so ist es notwendig, die Temperatur weiter herabzusetzen (-78°C ist ausreichend).

### 6.2.3 Synthese von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat 4

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 23 Synthese des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats 4

#### Versuchsdurchführung

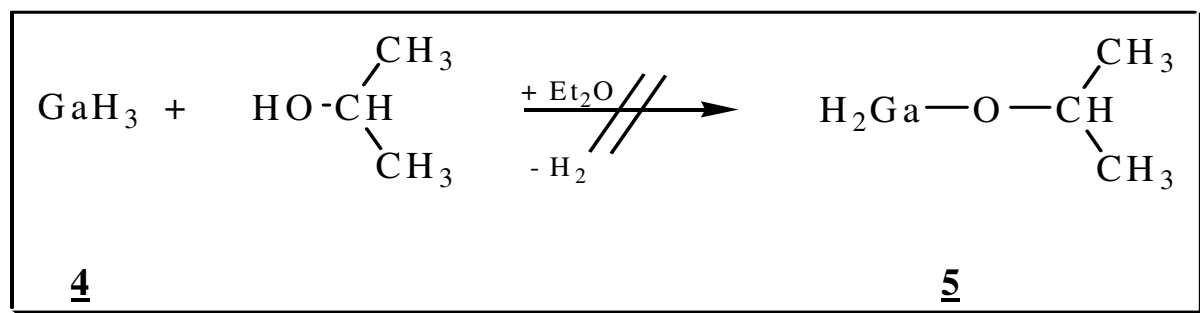
In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler vermennt man 0,69 g (8,55 mmol) Li[GaH<sub>4</sub>] 3 mit 50 ml absolutem, frisch destillierten Diethylether. Die so erhaltene Lösung wird mit einem Aceton / Trockeneis – Gemisch auf ca. –78 °C abgekühlt. Das ebenfalls unter Kühlung in Diethylether aufgenommene Gallium(III)chlorid 1 (0,502 g ≈ 2,85 mmol) wird über einen Tropftrichter der Vorlage langsam zugeführt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch für weitere 3h bei 0°C gerührt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Lithiumchlorid, der durch eine Schlenkfritte von der Lösung abgetrennt wird.

Die erhaltene klare farblose Lösung wird eingeeengt und von dem restlichen Lösemittel im Vakuum befreit. Man erhält das Etherat als ein weißes Pulver in einer Ausbeute von 85 %.

Die Aufbewahrung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats 4 erfolgt unter Schutzgasatmosphäre bei 0 °C für einige wenige Stunden, da es sonst zu einer Zersetzung kommt. Will man das Produkt für einen längeren Zeitraum aufbewahren, so empfiehlt sich eine Lösung in Diethylether. Hierin lässt sich das Produkt mehrere Tage ohne Zersetzung aufbewahren.

### 6.2.4 Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat 4 mit Isopropanol

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 24 Umsetzung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats 4 mit Isopropanol

#### Versuchsdurchführung

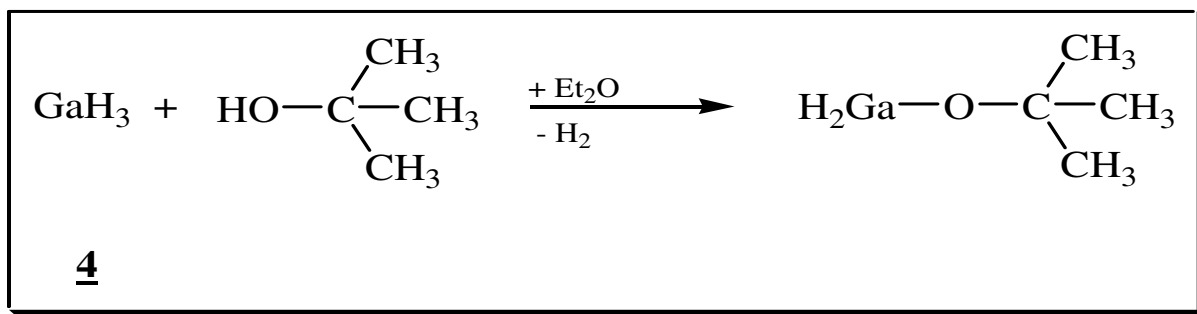
In einen 100 ml Zweihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 0,503 g (6,92 mmol) frisch hergestelltes Gallium(III)-wasserstoff – Etherat 4 (s. Kap. 6.2.3) mit 50 ml absolutem Diethylether vermischt. Das Gemisch wird mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 0,529 ml (6,92 mmol) Isopropanol in Diethylether so zugetropft, dass die einsetzende Reaktion nicht zu heftig verläuft und das entstehende Gas entweichen kann. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt. Man erhält eine klare farblose Lösung, welche durch Abkondensieren des Lösemittels im Vakuum zu einem weißen Pulver führt. Hierbei ist zu beachten, dass bereits nach kurzer Zeit ohne Lösemittel im Vakuum eine Zersetzung des erhaltenen Feststoffes zu beobachten ist.

Betrachtung der Reaktionslösung:

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:	1,18/1,22 ppm ( d, 6H, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	4,21 ppm (sep., 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	5,35 ppm (broad, H <sub>2</sub> Ga)
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum:	24,6 ppm ( CH <sub>3</sub> )
	72,6 ppm (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )

### 6.2.5 Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat 4 mit tert. – Butanol

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 25 Umsetzung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats 4 mit tert. - Butanol

#### Versuchsdurchführung in Anlehnung an Literaturvorschrift<sup>79</sup>

Zu einer frisch angesetzten Lösung von 10 mmol GaH<sub>3</sub> 4 in absolutem Diethylether gibt man tropfenweise 0,741 g (10 mmol) tert. – Butanol bei einer Temperatur von 0°C. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch für weitere 3 Stunden gerührt. Nach der Abtrennung des Lithiumchlorides durch Filtration wird das restliche Lösemittel im Vakuum abkondensiert. Der zurückbleibende ölige Feststoff wird aus einem Kältebad mit 0°C an einen Kühlfinger mit -78 °C unter dynamischem Vakuum kondensiert. Man erhält [H<sub>2</sub>GaO<sup>t</sup>Bu]<sub>2</sub> als einen farblosen kristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 1,271 g (4,38 mmol, 87%).

Charakterisierung von [H<sub>2</sub>GaO<sup>t</sup>Bu]<sub>2</sub>:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: 1,15 ppm [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

5,69 ppm [broad, 4H, GaH<sub>2</sub>]

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: 30,5 ppm [CH<sub>3</sub>]

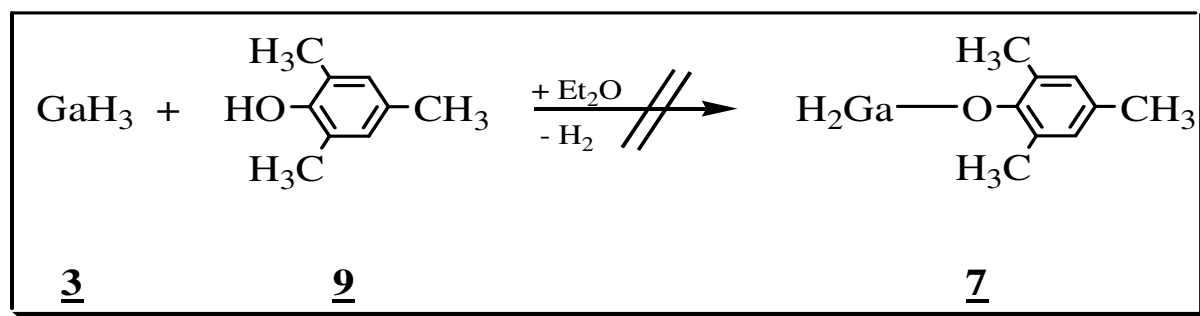
74,7 ppm [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

Aus dem IR-Spektrum ausgewählte

IR-Daten [IR-Nujol]: 1906 cm<sup>-1</sup> ν<sub>Ga-H</sub>

## 6.2.6 Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat **4** mit Mesitol **9**

### Reaktionsgleichung



Gleichung 26 Umsetzung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats **4** mit (2,4,6-Trimethylphenol) **9**

### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 0,537 g (7,382 mmol) frisch hergestelltes Gallium(III)-wasserstoff – Etherat **4** (s. Kap. 6.2.3) mit 50 ml absolutem Diethylether vermischt. Das Gemisch wird mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter gibt man 1,01 g (7,382 mmol) Mesitol **9** in 25 ml Diethylether. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird für weitere zwei Stunden gerührt und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Man erhält eine klare farblose Lösung, welche durch Abkondensieren des Lösemittels im Vakuum zu einem weißen Pulver führt, welches nicht mehr in Lösemittel aufgenommen werden kann. Eine Trennung des Reaktionsproduktes von den Edukten war nicht möglich.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	2,05 ppm ( s, 6H, CH <sub>3</sub> in ortho) Mesitol
	2,08 ppm ( s, 6H, CH <sub>3</sub> in ortho) Umsetzungsprodukt
	2,27 ppm ( s, 2H, H in meta ) Mesitol
	2,29 ppm ( s, 2H, H in meta) Umsetzungsprodukt
	6,65 ppm ( s, 3H, CH <sub>3</sub> in para) Mesitol
	6,63 ppm ( s, 3H, CH <sub>3</sub> in para) Umsetzungsprodukt

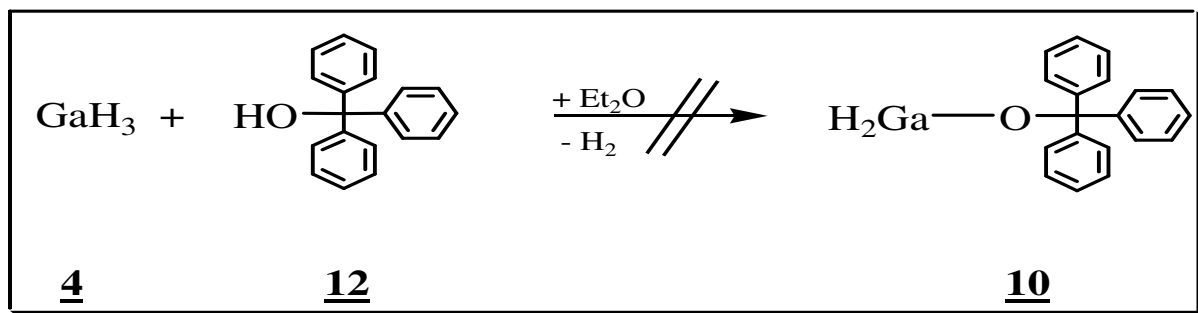
---

<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	17,4 ppm ( 1C, CH <sub>3</sub> in para) Mesitol
	17,5 ppm ( 1C, CH <sub>3</sub> in para) Umsetzungsprodukt
	20,2 ppm ( 2C, CH <sub>3</sub> in ortho) Mesitol
	29,7 ppm ( 2C, CH <sub>3</sub> in ortho) Umsetzungsprodukt



### 6.2.7 Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat 4 mit Triphenylmethanol 12

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 27 Umsetzung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats 4 mit Triphenylmethanol 12

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zueihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 0,522 g (7,176 mmol) frisch hergestelltes Gallium(III)-wasserstoff – Etherat 4 (s. Kap. 6.2.3) mit 50 ml absolutem Diethylether vermischt. Das Gemisch wird mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Hierzu tropft man 1,868 g (7,176 mmol) Triphenylmethanol 12 in Diethylether. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach Beendigung der Gasentwicklung für weitere drei Stunden gerührt. Hiernach wird unter dynamischem Vakuum das Lösemittel Abkondensiert und man erhält einen gelben Feststoff, der sich in einem Lösemittel nicht wieder aufnehmen lässt. Somit konnte das Reaktionsprodukt nicht isoliert werden.

Betrachtung der Reaktionslösung:

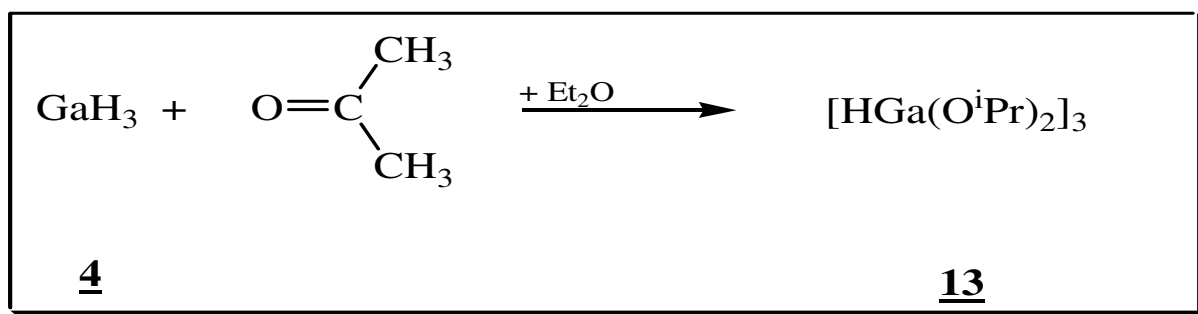
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: 2,82 ppm [s, 1H, OH] Triphenylmethanol

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: 81,4 ppm [1C, CO] Triphenylmethanol

56,7 ppm [1C, CO] Umsetzungsprodukt

## 6.2.8 Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat 4 mit Aceton

### Reaktionsgleichung



Gleichung 28 Umsetzung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats 4 mit Aceton

### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 0,638 g (8,77 mmol) frisch hergestelltes Gallium(III)-wasserstoff – Etherat 4 (s. Kap. 6.2.3) mit 50 ml absolutem Diethylether vermischt. Das Gemisch wird mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Hierzu wird eine Lösung aus 0,65 ml (8,77mmol) Aceton in Diethylether getropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere drei Stunden gerührt. Nach Abkondensieren des Lösmittels erhält man einen weißen Niederschlag, der sich bereits nach wenigen Minuten zersetzt.

Betrachtung der Reaktionslösung:

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: 1,18/1,21 ppm [d, 6H,  $\text{CH}_3$ ]

4,22 ppm [sep., 1H, CH]

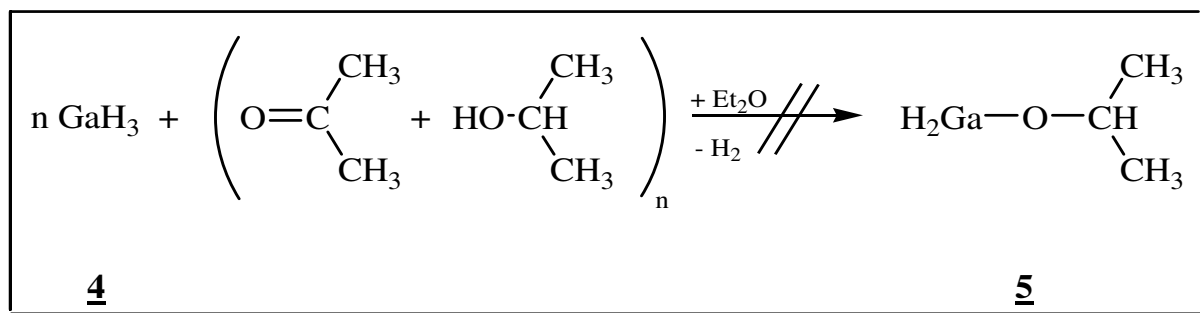
5,32 ppm [broad, HGa]

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: 24,1 ppm [ 2C,  $\text{CH}_3$ ]

72,0 ppm [ 1C, CH]

## 6.2.9 Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat **4** mit Aceton/Isopropanol

### Reaktionsgleichung



Gleichung 29 Umsetzung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats **4** mit Aceton/Isopropanol-Gemisch

### Versuchsdurchführung

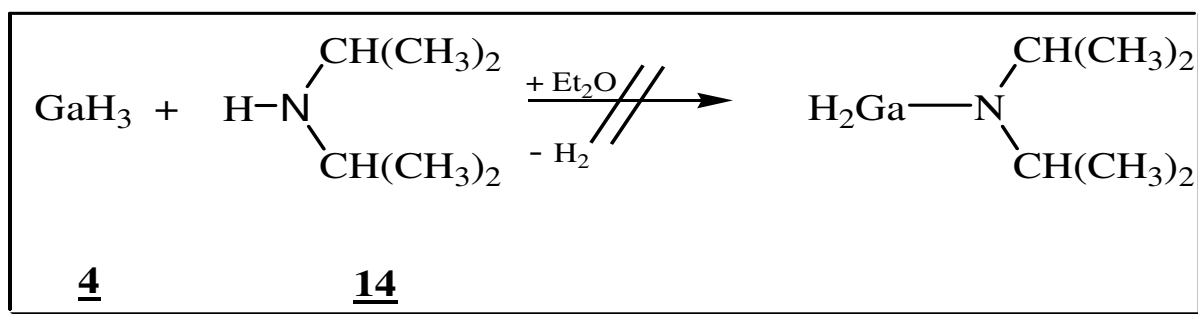
In einen 100 ml Zweihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 1,26 g (17,32 mmol) frisch hergestelltes Gallium(III)-wasserstoff – Etherat **4** (s. Kap. 6.2.3) mit 50 ml absolutem Diethylether vermischt. Das Gemisch wird mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Hierzu wird eine Lösung aus 0,66 ml (8,66 mmol) Isopropanol und 0,64 ml (8,66 mmol) Aceton in absolutem Diethylether getropft. Es ist eine Gasentwicklung zu beobachten, nach deren Beendigung die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere drei Stunden gerührt wird. Nach Abkondensieren des Lösmittels erhält man ein farbloses Öl, welches sich bereits nach wenigen Minuten zersetzt.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	1,18/1,21 ppm [d, 6H, CH <sub>3</sub> ]
	1,12/1,15 ppm [d, 6H, CH <sub>3</sub> ]
	4,21 ppm [sep., 1H, CH]
	4,25 ppm [sep., 1H, CH]
	5,38 ppm [broad, HGa]
	5,49 ppm [broad, HGa]
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	23,7 ppm [ 2C, CH <sub>3</sub> ]
	71,7 ppm [ 1C, CH]

### 6.2.10 Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat **4** mit Diisopropylamin

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 30 Umsetzung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats **4** mit Diisopropylamin **14**

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 0,542 g (7,451 mmol) frisch hergestelltes Gallium(III)-wasserstoff – Etherat **4** (s.Kap.6.2.3) mit 50 ml absolutem Diethylether vermischt. Das Gemisch wird mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 1,05 ml (7,451 mmol) Diisopropylamin **14** zugegeben. Die Lösung wird noch für mehrere Stunden gerührt und auf 0°C erwärmt. Kondensiert man das Lösemittel bis zur Gänze ab, so erhält man einen weißen Feststoff, der sich nach wenigen Minuten zersetzt. Eine Trennung der Stoffe war nicht möglich.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Keine Zuordnung möglich

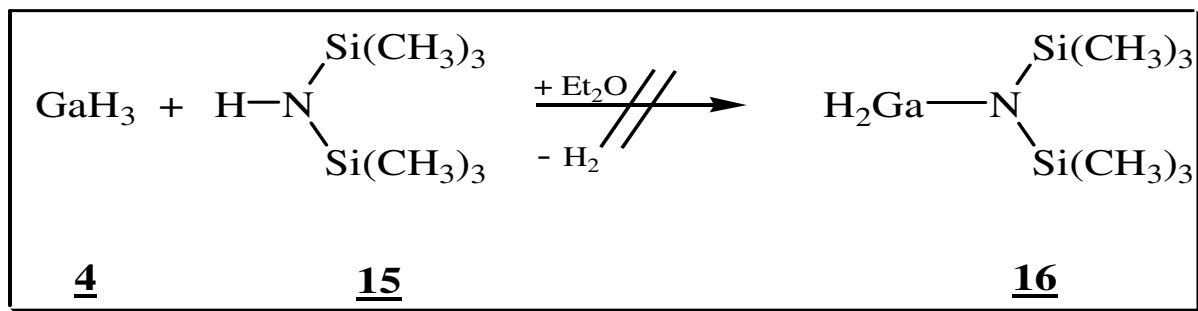
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: 23,2 ppm [ 2C, CH<sub>3</sub>]

45,9 ppm [ 1C, CH]

mögliches Lewis - Addukt

### 6.2.11 Umsetzung von Gallium(III)-wasserstoff – Etherat **4** mit Hexamethyldisilazan **15**

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 31 Umsetzung des Gallium(III)-wasserstoff-Etherats **4** mit Hexamethyldisilazan **15**

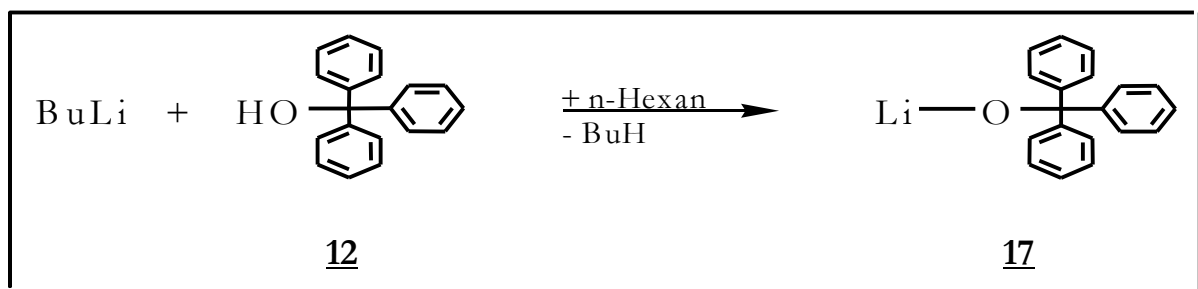
#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 0,632 g (8,69 mmol) frisch hergestelltes Gallium(III)-wasserstoff – Etherat **4** (s.Kap.6.2.3) mit 50 ml absolutem Diethylether vermischt. Das Gemisch wird mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -40 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 1,81 ml (8,69 mmol) Hexamethyldisilazan **15** in Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für weitere zwei Stunden gerührt und auf 0°C erwärmt. Nach dem Abkondensieren des Lösemittels erhält man einen weißen Feststoff, der nur für wenige Minuten ohne Lösemittel stabil ist. Eine Isolierung des Adduktes war nicht möglich.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: -0,06 ppm [s, 18H, CH<sub>3</sub>]

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: 2,5 ppm [6C, CH<sub>3</sub>]

**6.2.12 Synthese von LiOCPh<sub>3</sub> (Lithiumtriphenylmethanolat) 17****Reaktionsgleichung**

Gleichung 32 Synthese von Lithiumtriphenylmethanolat 17

**Versuchsdurchführung**

In einem 100 ml Zweihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 3,0 g (11,5 mmol) Triphenylmethanol 12 mit 50 ml absolutem n-Hexan vermischt. Das Gemisch wird mit einem Eis/Wasser-Bad auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 7,2 ml (11,5 mmol) einer 1,6 molaren Lösung aus Butyllithium und n-Hexan so zutropft, dass die einsetzende Reaktion nicht zu heftig verläuft und das entstehende Butan entweichen kann. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt.

Anschließend wird der Feststoff vom Lösemittel mit einer Schlenkfritte getrennt und das restliche Lösemittel im Vakuum abkondensiert. Man erhält Lithiumtriphenylmethanolat 17 als einen farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 83 % d. Th.

Charakterisierung von 17:

Summenformel:  $[\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{OLi}]_4$

Molmasse: 266,27 g/mol

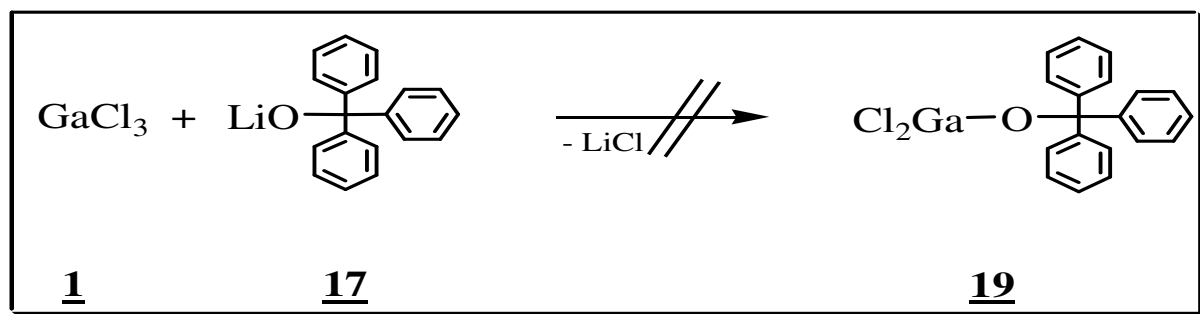
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: 39,1 ppm [1C, C-O]

CHN-Analyse:

berechnet	Gefunden
C: 85,7	C: 83,7
H: 5,7	H: 5,8

### 6.2.13 Umsetzung von Gallium(III)chlorid 1 mit Lithiumtriphenylmethanolat 17

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 33 Umsetzung des Gallium(III)chlorids 1 mit Lithiumtriphenylmethanolat 17

#### Versuchsdurchführung

In einem 100 ml Zweihalskolben mit einem Magnetrührer und angeschlossenem Rückflusskühler werden 1,32 g (7,51 mmol) Gallium(III)chlorid 1 mit 50 ml absolutem Toluol vermischt. Zu dieser Lösung gibt man über einen Tropftrichter 2,0 g (7,51 mmol) Lithiumtriphenylmethanolat 17 in Toluol als Lösemittel bei Raumtemperatur. Man erhält einen gelben Feststoff als Niederschlag. Es wird noch für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Niederschlag mit Lösemittel gewaschen und den Analysen zugeführt.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung weist keine Substanzen neben dem Lösemittel aus, so dass als weiterführende Maßnahme ein Infrarotspektrum in Nujol und eine Elementanalyse durchgeführt wird.

Betrachtung des Feststoffes:

Aus dem IR-Spektrum ausgewählte 700,3 cm<sup>-1</sup> H-Deformationsschwingung eines monosubstituierten Aromaten

IR-Daten [IR-Nujol]:

721,5 cm<sup>-1</sup> H-Deformationsschwingung eines monosubstituierten Aromaten



758,2 cm<sup>-1</sup> H-Deformationsschwingung eines  
monosubstituierten Aromaten

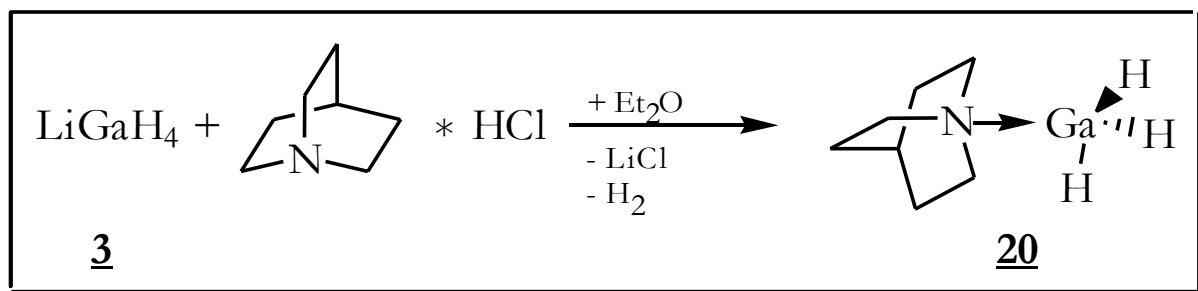
1597,4 cm<sup>-1</sup> (C=C)-Valenzschwingungen des Aromaten

CHN-Analyse:

Gefunden (%)	Mögliches 1:1 Addukt der Edukte (%)	Cl <sub>2</sub> GaOCPh <sub>3</sub> (%)
C: 45,9	C: 51,5	C: 57,1
H: 3,6	H: 3,4	H: 3,8

### 6.2.14 Synthese von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 34 Synthese des GaH<sub>3</sub> – Quinuclidine - Adduktes 20

#### Versuchsdurchführung in Anlehnung an Literaturvorschrift<sup>80</sup>

Innerhalb von 30 min gibt man 1.96 g (13.4 mmol) des Feststoffes Quinuclidinehydrochlorid zu einer auf -80 °C (Aceton/Trockeneis) abgekühlten Lösung von 1.08 g (13.4 mmol, hergestellt über eine modifizierte Form der in der Literatur angegebenen Arbeitsschritte (siehe Kapitel 6.2.2)) Li[GaH<sub>4</sub>] 3 in 100 ml Diethylether. Während dieser Zugabe ist eine umgehende Gasentwicklung zu beobachten. Nach Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und anschließendem zweistündigem Rühren, wird die Lösung mit einer Schlenkfritte gefiltert. Aus der so erhaltenen farblosen klaren Lösung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und man erhält einen weißen Feststoff. Eine Sublimation (0.2 mmHg, 65-70 °C) dieses weißen Feststoffes in ein gekühltes Sublimationsrohr brachte farblose Prismen der Verbindung 20 hervor.

Ausbeute an 20: 2.32 g (94% d. Th.)

Schmelzpunkt: 100 – 101 °C

Charakterisierung von 20:

Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>GaN

Molmasse:	184,00 g/mol
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:	0,93 ppm (6H, m, $\text{CH}_2$ ) 1,12 ppm (1H, m, CH) 2,60 ppm (6H, t, $\text{NCH}_2$ ) 4,80 ppm (3H, broad s, $\text{GaH}_3$ )
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum:	19,3 ppm (s, CH) 25,0 ppm (s, $\text{CH}_2$ ) 48,9 ppm (s, $\text{CH}_2\text{N}$ )
Aus dem IR-Spektrum ausgewählte IR-Daten [IR-Nujol]:	1810 $\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Ga-H}}$

CHN-Analyse:

berechnet	gefunden
C: 45,7	C: 46,1
H: 8,8	H: 8,7
N: 7,6	N: 7,7

**Datensammlung**

Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer
$2\theta_{\text{max}}$	110°
Temperatur	296 K
Wellenlänge ( $\text{CuK}_\alpha$ )	29,7 $\text{cm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	861
Unabhängige Reflexe	680

**Kristalldaten**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /m

---

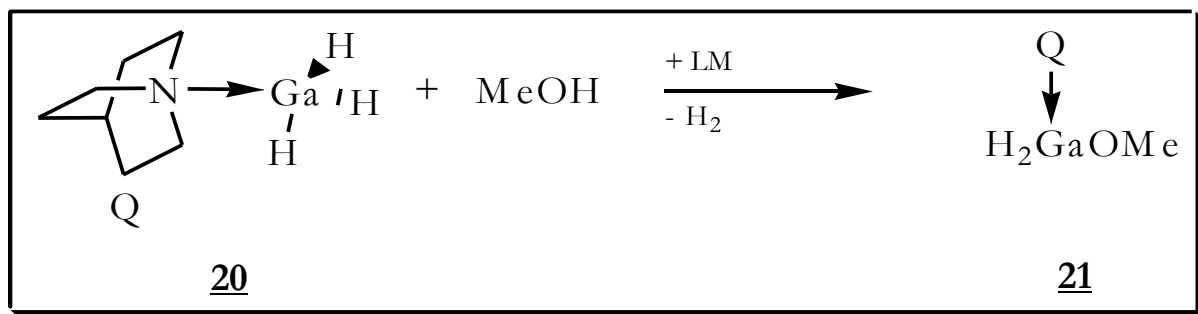
Elementarzellparameter	$a = 6,1276 \text{ \AA}$
	$b = 9,058 \text{ \AA} \quad \beta = 98,24^\circ$
	$c = 8,226 \text{ \AA}$
Zellvolumen	$451,9 (6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2
Dichte (berechnet)	$1,357 \text{ g/cm}^3$
F (000)	192
Kristallgröße	0,06 x 0,21 x 0,24 mm

**Lösung und Verfeinerung**

Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Fehler über $F^2$

### 6.2.15 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Methanol

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 35 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Methanol

#### Versuchsdurchführung

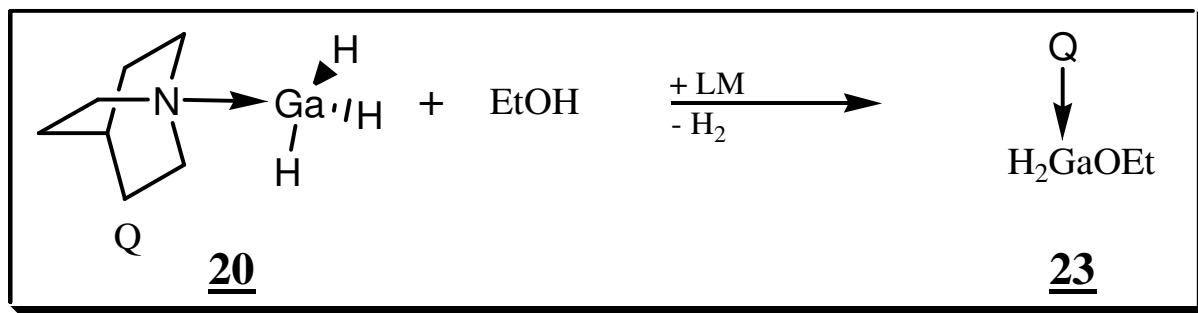
In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,2 g (1,09 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Toluol langsam über einen Tropftrichter 0,044 ml (1,09 mmol) Methanol aus einer vorgefertigten Lösung (1:10) aus Methanol und absolutem Toluol. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt. Während des Abkondensierens des Lösemittels kommt es zu einer Trübung des Reaktionsgemisches und es beginnt sich ein weißer Niederschlag abzusetzen, welcher nicht mehr in einem Lösemittel aufzunehmen ist. Ist das Lösemittel zur Gänze abkondensiert, beginnt eine Zersetzung dieses Feststoffes und er kann keiner Analyse mehr zugeführt werden. Die über dem Niederschlag stehende Lösung wurde NMR-spektroskopisch vermessen.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	3,05 ppm [s, CH <sub>3</sub> ]
	0,93 ppm / 1,41 ppm / 2,80 ppm Quinuclidine
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	53,0 ppm [CH <sub>3</sub> ]
	20,5 ppm / 25,6 ppm / 47,1 ppm Quinuclidine

### 6.2.16 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Ethanol

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 36 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Ethanol

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,243 g (1,32 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Toluol langsam über einen Tropftrichter 0,08 ml (1,32 mmol) Ethanol aus einer vorgefertigten Lösung (1:10) aus Ethanol und absolutem Benzol. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt. Es kommt zu einer Trübung des Reaktionsgemisches und der Ausbildung eines weißen Niederschlages beim Abkondensieren des Lösemittels. Dieser Feststoff ist nicht mehr löslich, jedoch lässt sich mit einer größeren Menge deuteriertem Chloroform ein Spektrum erreichen.

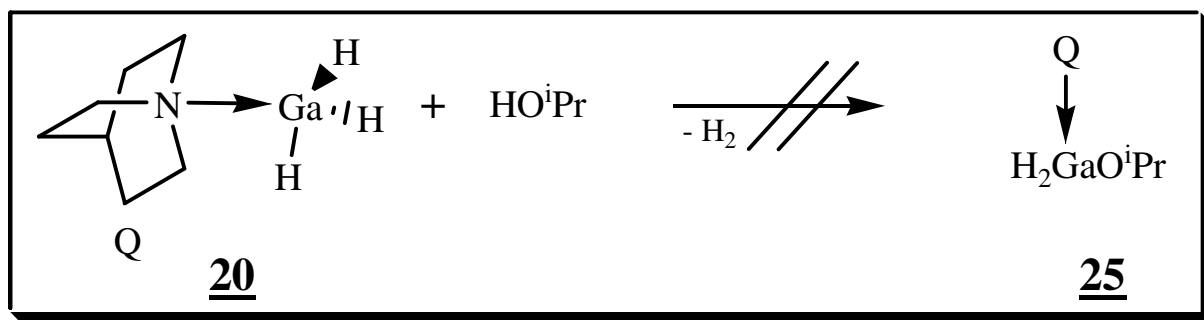
Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: 1,19 ppm [3H, CH<sub>3</sub>]

3,85 ppm [2H, CH<sub>2</sub>]

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: 18,7 ppm [CH<sub>3</sub>]

29,9 ppm [CH<sub>2</sub>]

**6.2.17 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Isopropanol****Reaktionsgleichung**

Gleichung 37 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Isopropanol

**Versuchsdurchführung**

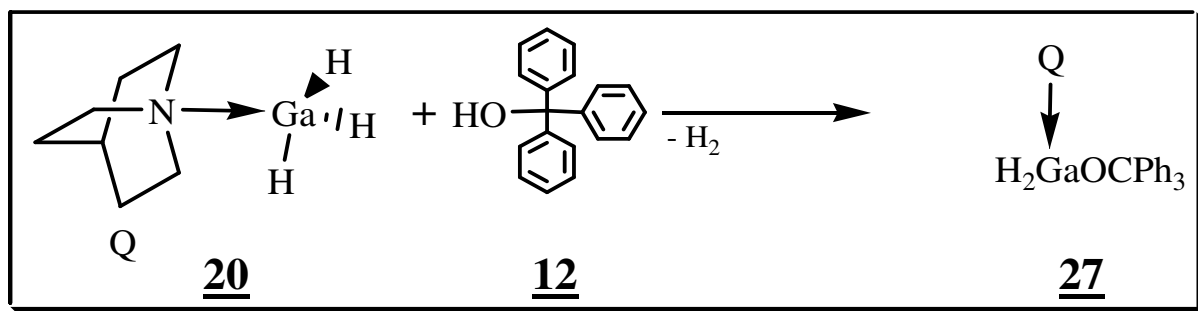
In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,632 g (3,44 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Toluol langsam über einen Tropftrichter 0,263 ml (3,44 mmol) Isopropanol aus einer vorgefertigten Lösung (1:10) aus Isopropanol und absolutem Toluol. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt. Bereits vor dem Abkondensieren des Lösemittels kommt es zu einer Ausbildung eines weißen Niederschlages, der sich nach vollständigem Abzug des Lösemittels verfärbt und nicht mehr in Lösemittel aufgenommen werden kann.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	1,35 ppm / 1,38 ppm [6H, CH <sub>3</sub> ]
	4,19 ppm [1H, CH]
	4,62 ppm [H, GaH]
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	0,85 ppm / 1,05 ppm / 2,48 ppm Quinuclidine
	28,0 ppm [CH <sub>3</sub> ]
	67,0 ppm [CH]
	20,3 ppm / 25,6 ppm / 47,8 ppm Quinuclidine

### 6.2.18 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Triphenylmethanol 12

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 38 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Triphenylmethanol 12

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,548 g (2,98 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Toluol langsam über einen Tropftrichter 0,776 g (2,98 mmol) einer vorgefertigten Lösung aus Triphenylmethanol 12 und absolutem Toluol. Es beginnt sofort eine Gasentwicklung und die Lösung verfärbt sich orange. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt. Nach Abkondensieren des Lösemittels erhält man einen orangefarbenen Feststoff, welcher sich nicht mehr in Lösemittel aufnehmen lässt.

Betrachtung der Reaktionslösung:

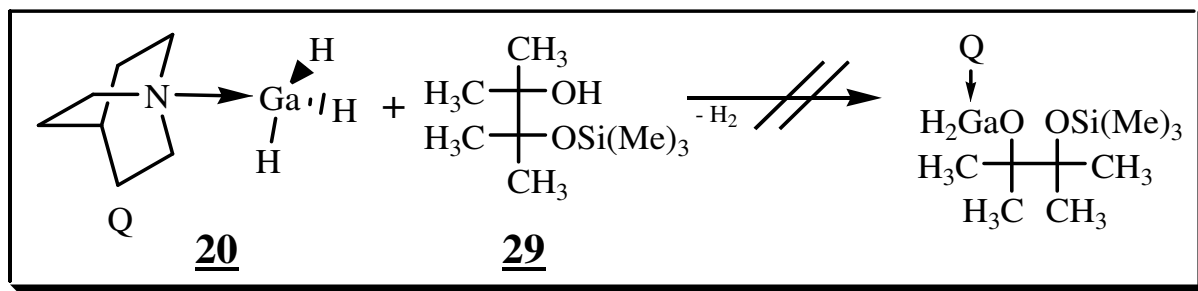
<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	2,75 ppm Triphenylmethanol
	0,94 ppm / 1,15 ppm / 2,53 ppm Quinuclidine
	4,69 ppm [breit, GaH]
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	55,2 ppm [CO] Umsetzungsprodukt
	82,0 ppm [CO] Triphenylmethanol
IR-Daten [IR-Nujol]:	1855 cm <sup>-1</sup> ν <sub>Ga-H</sub> orangefarbener Feststoff



### 6.2.19 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-

#### Butanol **29**

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 39 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol **29**

#### Versuchsdurchführung

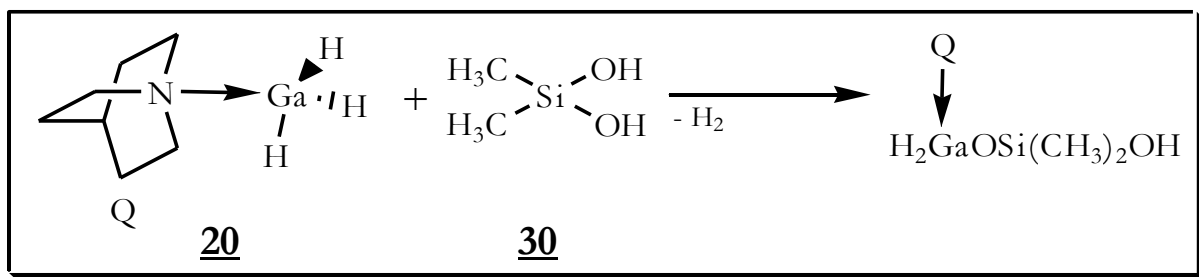
In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,573 g (3,11 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Toluol langsam über einen Tropftrichter 0,593 g (3,11 mmol) einer vorgefertigten Lösung aus 2-Trimethylsiloxy-2,3-Dimethyl-3-Butanol **29** und absolutem Toluol. Es ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Das Gemisch wird für weitere zwei Stunden gerührt und hiernach das Lösemittel abkondensiert. Man erhält einen weißen gelartigen Feststoff, bei dem es sich um das Gemenge der Edukte handelt.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	0,06 ppm [9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
	1,13 ppm / 1,15 ppm [12H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
	2,79 ppm [H, OH]
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	2,4 ppm [3C, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
	25,1 ppm [4C, CH <sub>3</sub> ]
	74,9 ppm [2C, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]

### 6.2.20 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Dimethylsilandiol 30

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 40 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Dimethylsilandiol 30

#### Versuchsdurchführung

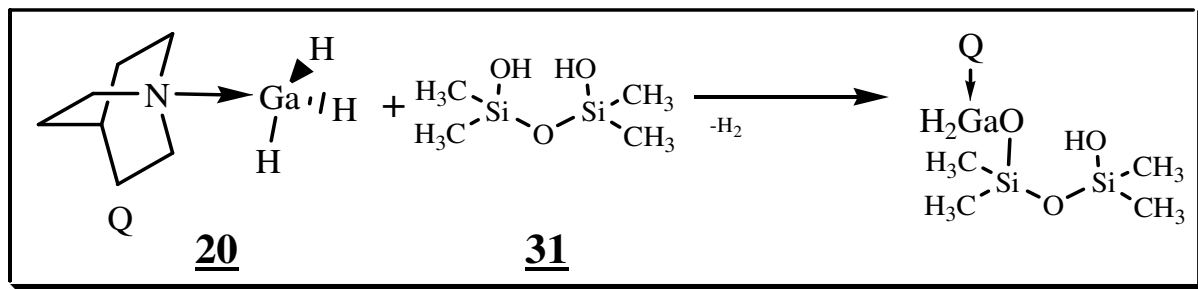
In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,577 g (3,14 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Diethylether langsam über einen Tropftrichter 0,289 g (3,14 mmol) einer Lösung aus Dimethylsilandiol und absolutem Diethylether. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt und hiernach das Lösemittel abkondensiert. Man erhält einen weißen Feststoff, der nicht wieder in Lösemittel aufgenommen werden kann.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	-0,12 ppm bis -0,07 ppm Signale des Dimethylsilandiols 1,15 ppm / 1,34 ppm / 2,77 ppm Quinuclidine
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	1,4 ppm bis 3,9 ppm Signale des Dimethylsilandiols 19,7 ppm / 24,2 ppm / 46,8 ppm Quinuclidine

### 6.2.21 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine)20 mit Dihydroxytetramethyldisiloxan 31

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 41 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Dihydroxytetramethyldisiloxan 31

#### Versuchsdurchführung

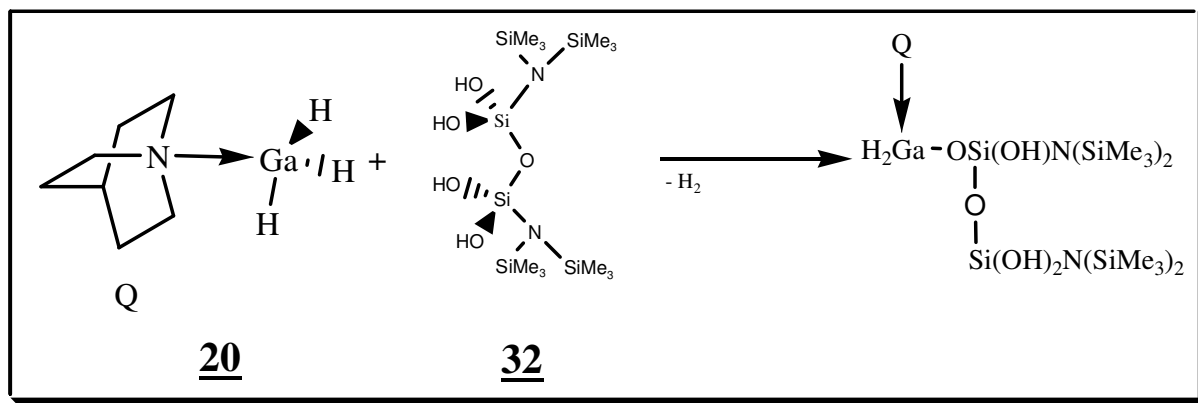
In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,621 g (3,38 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Diethylether langsam über einen Tropftrichter 0,562 g (3,38 mmol) einer Lösung aus Dihydroxytetramethyldisiloxan 31 und absolutem Diethylether. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt und hiernach das Lösemittel abkondensiert. Man erhält einen weißen Feststoff, der nicht wieder in Lösemittel aufgenommen werden kann.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	0,35 ppm / 0,37 ppm Signale der Methylgruppen 1,09 ppm / 1,18 ppm / 2,69 ppm Quinuclidine
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	0,9 ppm / 1,7 ppm Signale der Methylgruppen 21,2 ppm / 26,3 ppm / 47,8 ppm Quinuclidine

### 6.2.22 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O **32**

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 42 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O **32**

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,583 g (3,17 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Diethylether langsam über einen Tropftrichter 1,054 g (3,17 mmol) einer Lösung von [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O **32** in absolutem Diethylether. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt und hiernach das Lösemittel abkondensiert. Man erhält einen weißen Feststoff, der nicht wieder in Lösemittel aufgenommen werden kann.

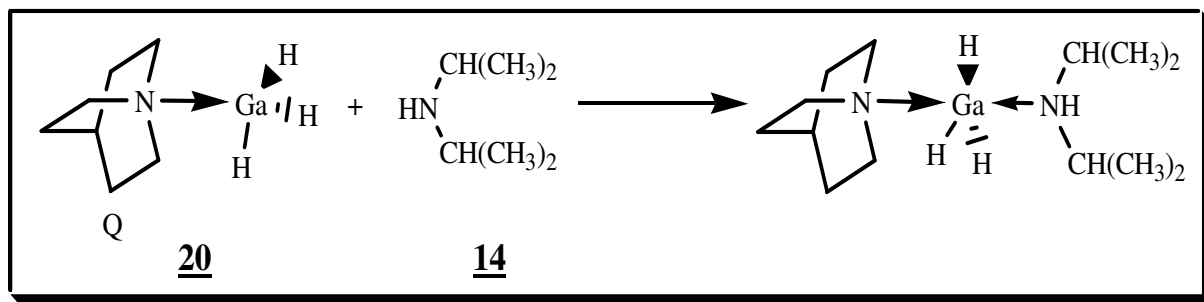
Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: 0,35 ppm bis 0,89 ppm [36H] 5 Signale der Methylgruppen  
1,40 ppm / 1,57 ppm / 3,01 ppm Quinuclidine

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: 2,6 ppm / 6,1 ppm 5 Signale der Methylgruppen  
20,3 ppm / 25,4 ppm / 47,6 ppm Quinuclidine

### 6.2.23 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit Diisopropylamin **14**

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 43 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit Diisopropylamin **14**

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -40°C abgekühlten Lösung von 0,492 g (2,67 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Toluol langsam über einen Tropftrichter 0,38 ml (2,67 mmol) Diisopropylamin **14** aus einer vorgefertigten Lösung (1:10) aus Diisopropylamin und absolutem Toluol. Das Gemisch wird auf 0°C erwärmt und für weitere zwei Stunden gerührt. Nach Abkondensieren des Lösemittels erhält man einen weißen Feststoff, der sich direkt zu zersetzen beginnt.

Betrachtung der Reaktionslösung:

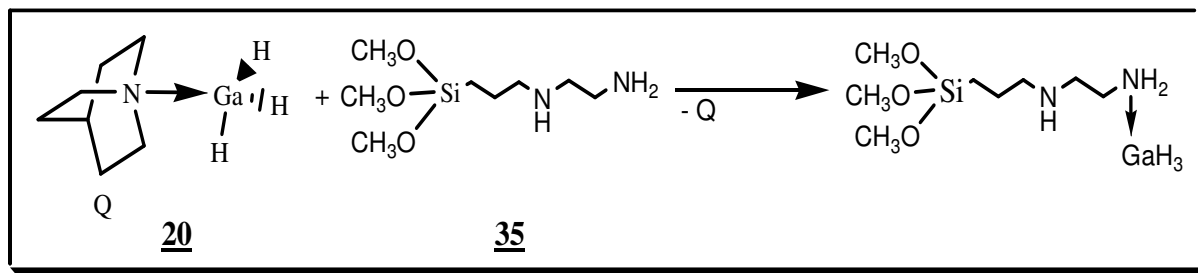
<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	0,95 ppm / 0,98 ppm [d,12H,CH <sub>3</sub> ]
	2,79 ppm [sept.,2H,CH]
	1,22 ppm / 1,43 ppm / 2,79 ppm Quinuclidine
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	26,7 ppm [CH <sub>3</sub> ]
	45,4 ppm [CH]
	21,0 ppm / 23,7 ppm / 48,3 ppm Quinuclidine



<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	3,2 ppm [4C, Si-CH <sub>3</sub> , Edukt]
	0,1 ppm [Si-CH <sub>3</sub> , Umsetzungsprodukt]
	32,2 ppm [6C, CH <sub>3</sub> , Edukt]
	26,2 ppm [CH <sub>3</sub> , Umsetzungsprodukt]
	71,9 ppm [2C, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Edukt]
	63,7 ppm [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Umsetzungsprodukt]
	19,8 ppm / 25,3 ppm / 48,6 ppm Quinuclidine

### 6.2.25 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan 35

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 45 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan 35

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,652 g (3,55 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Benzol langsam über einen Tropftrichter 0,79 g (3,55 mmol) einer vorgefertigten Lösung aus 3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan 35 und absolutem Benzol. Das Gemisch wird für zwei Stunden gerührt und hiernach mit einem Eisbad auf 0°C erwärmt. Während des Abkondensierens des Lösemittels kommt es zu einer Zersetzung der Stoffe.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum:

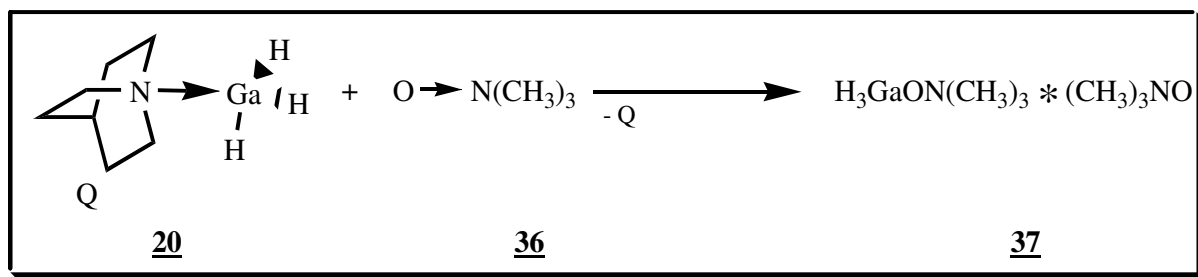
- 0,67 ppm [2H, Si-CH<sub>2</sub>, Edukt]
- 0,74 ppm [Si-CH<sub>2</sub>-, überlagert, Umsetzungsprodukt]
- 1,11 ppm [2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, Edukt]
- 1,46 ppm [2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, Edukt]
- 2,48-2,51 ppm [2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, Edukt]
- 2,55-2,58 ppm [2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, Edukt]
- 3,49 ppm [9H, O-CH<sub>3</sub>, Edukt]
- 3,57 ppm [O-CH<sub>3</sub>, Umsetzungsprodukt]
- 1,26 ppm / 1,61 ppm / 2,71 ppm Quinuclidine



<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	7,2 ppm [1C, Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , Edukt]
	9,2 ppm [1C, Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , Umsetzungsprodukt]
	23,8 ppm [1C, Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , Edukt]
	23,3 ppm [1C, Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , Umsetzungsprodukt]
	42,5 ppm [1C, Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , Edukt]
	35,3 ppm [1C, Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , Edukt]
	50,2 ppm [3C, O-CH <sub>3</sub> , Edukt]
	39,2 ppm [3C, O-CH <sub>3</sub> , Edukt]
	52,8 ppm / 53,00 ppm [2C, N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Edukt]
	45,0 ppm / 45,2 ppm [2C, N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Edukt]
	21,3 ppm / 27,2 ppm / 48,2 ppm [Quinuclidine]

### 6.2.26 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit Trimethyl-N-Oxid **36**

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 46 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit Trimethyl-N-Oxid **36**

#### Versuchsdurchführung

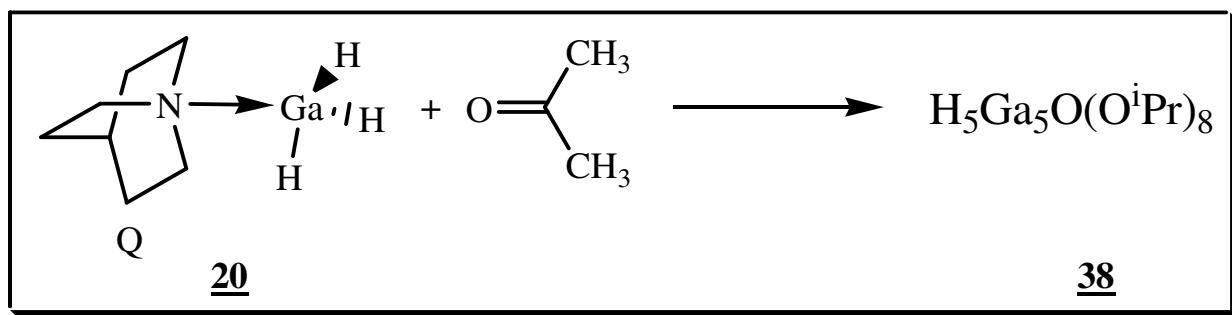
In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,815 g (4,43 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Toluol über einen Tropftrichter 0,333 g (4,43 mmol) einer vorgefertigten Lösung aus Trimethyl-N-Oxid **36** und absolutem Toluol. Das Gemisch wird für vier Stunden gerührt und nachdem keine Gasentwicklung festzustellen ist auf Raumtemperatur erwärmt. Hiernach wird die Reaktionslösung für weitere 2 Stunden gerührt und eingengt. Man erhält C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>GaN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> **37** als farblose Kristalle (92 % d. Th.).

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	2,44 ppm [9H, CH <sub>3</sub> ]
	1,23 ppm / 1,43 ppm / 2,72 ppm Quinuclidine
	5,32 ppm [breit, GaH]
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	57,9 ppm [3C, CH <sub>3</sub> ]
	21,1 ppm / 26,9 ppm / 48,3 ppm Quinuclidine
IR-Kristall:	1973 cm <sup>-1</sup> ν <sub>Ga-H</sub>

### 6.2.27 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Aceton

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 47 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 mit Aceton

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,486 g (2,64 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) 20 (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Toluol langsam über einen Tropftrichter 0,195 ml (2,64 mmol) einer vorgefertigten Lösung (1:10) aus Aceton und absolutem Toluol. Es ist keine Gasentwicklung zu beobachten und man erwärmt das Reaktionsgemisch auf 0°C. Hiernach wird das Lösungsmittel abkondensiert und man erhält einen weißen Feststoff, der sich direkt zersetzt. Eine Wiederaufnahme dieses Feststoffes in Lösemittel ist nicht mehr möglich. Engt man die Lösung nicht zur Gänze ein, kann man nach zwei Tagen unter -15°C Kristalle des Produkts H<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>9</sub> 38 erhalten.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum:

0,93 ppm / 0,96 ppm [d, 6H, CH <sub>3</sub> ]	Isopropyl
2,06 ppm	[Aceton]
3,74 ppm [m, 1H, CH]	Isopropyl
1,31 ppm / 1,49 ppm / 2,60 ppm	Quinuclidine
5,08 ppm [breit, GaH]	

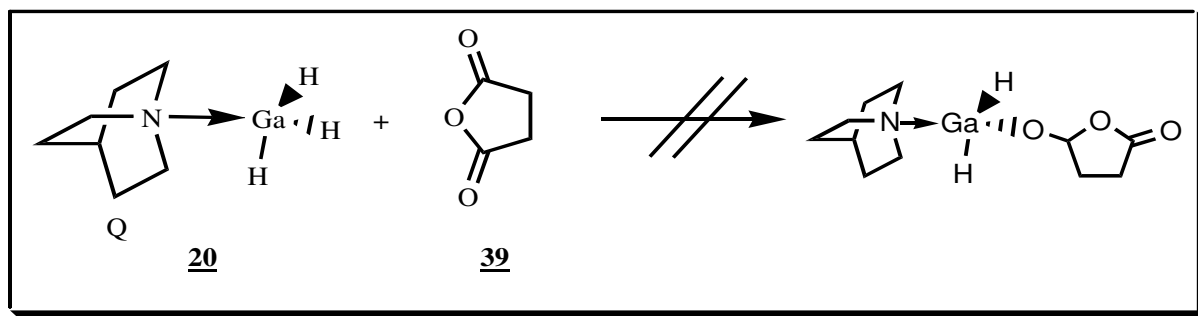
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum:                    25,3 ppm [2C, CH<sub>3</sub>] Isopropyl  
    30,0 ppm [2C, CH<sub>3</sub>] Aceton  
    63,1 ppm [1C, CH] Isopropyl  
    205,0 ppm [1C, C=O] Aceton  
    21,1 ppm / 26,7 ppm / 47,7 ppm Quinuclidine

Aus dem IR-Spektrum ausgewählte

IR-Daten [**IR-Kristall**]:                    1811 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{\text{Ga-H}}$

### 6.2.28 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit Bernsteinsäureanhydrid **39**

#### Reaktionsgleichung



Gleichung 48 Umsetzung von GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** mit Bernsteinsäureanhydrid **39**

#### Versuchsdurchführung

In einen 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossenem Rückflusskühler gibt man zu einer gerührten und auf -78 °C abgekühlten Lösung von 0,469 g (2,55 mmol) GaH<sub>3</sub> (Quinuclidine) **20** (s. Kap.6.2.14) in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran langsam über einen Tropftrichter 0,255 g (2,55 mmol) einer vorgefertigten Lösung aus Bernsteinsäureanhydrid **39** und absolutem Tetrahydrofuran. Es ist keine Reaktion zu erkennen. Nach mehrstündigem Rühren wird das Lösemittel unter dynamischem Vakuum abkondensiert. Man erhält einen weißen Feststoff, der nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen ein Gemenge der Edukte ist.

Betrachtung der Reaktionslösung:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	2,64 ppm [s,4H,CH <sub>2</sub> ]
	1,19 ppm / 1,37 ppm / 2,76 ppm Quinuclidine
<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum:	28,6 ppm [CH <sub>2</sub> ]
	175,1 ppm [C=O]
	20,5 ppm / 25,8 ppm / 48,6 ppm Quinuclidine

### 6.3 Verzeichnis der Verbindungen

- 1** GaCl<sub>3</sub>
- 2** GaH<sub>3</sub>
- 3** Li[GaH<sub>4</sub>]
- 4** GaH<sub>3</sub> \* Et<sub>2</sub>O
- 5** H<sub>2</sub>GaO<sup>i</sup>Pr
- 6** HGa(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>
- 7** H<sub>2</sub>GaOMes
- 8** HGa(OMes)<sub>2</sub>
- 9** 2,4,6 - Trimethylphenol
- 10** H<sub>2</sub>GaOCPh<sub>3</sub>
- 11** HGa(OCPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 12** Triphenylmethanol (-carbinol)
- 13** [HGa(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>
- 14** Diisopropylamin
- 15** Hexamethyldisilazan
- 16** H<sub>2</sub>Ga-N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 17** [LiOCPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub>
- 18** Li<sub>24</sub>H<sub>360</sub>C<sub>456</sub>O<sub>24</sub>
- 19** Cl<sub>2</sub>Ga-OCPh<sub>3</sub>
- 20** H<sub>3</sub>Ga \* Q (Quinuclidine)
- 21** Q \* H<sub>2</sub>GaOMe
- 22** Q \* HGa(OMe)<sub>2</sub>
- 23** Q \* H<sub>2</sub>GaOEt
- 24** Q \* HGa(OEt)<sub>2</sub>

- 25** Q \* H<sub>2</sub>GaO<sup>i</sup>Pr
- 26** Q \* HGa(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>
- 27** Q \* H<sub>2</sub>GaOCPh<sub>3</sub>
- 28** Q \* HGaO(CPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 29** 2 - Trimethylsiloxy - 2,3 - Dimethyl - 3 - Butanol
- 30** Dimethylsilandiol
- 31** Dihydroxytetramethyldisiloxan
- 32** [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O
- 33** 1,3 - Di - tert. - Butoxy - 1,1,3,3 - tetramethyldisilazan
- 34** H<sub>2</sub>Ga-N(SiMe<sub>2</sub>O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>
- 35** 3(2 - Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan
- 36** Trimethylamin - Oxid
- 37** C<sub>6</sub>H<sub>21</sub>GaN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 38** H<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>8</sub>
- 39** Bernsteinsäureanhydrid

## 6.4 Literaturverzeichnis

---

- 1 CD-Römpp, 9. Auflage des Römpp Chemie-Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Hrsg.: J. Falbe und M. Regitz, Stuttgart, New York: Thieme.
- 2 Lecoq de Boisbaudran, P. Compt. Rend. (**1875**), 81, 493; 1100.
- 3 [www.pays-aigre.chez.tiscali.fr/hpa/textes/familles/lecocq](http://www.pays-aigre.chez.tiscali.fr/hpa/textes/familles/lecocq).
- 4 [www.theodoregray.com/PeriodicTable/index6](http://www.theodoregray.com/PeriodicTable/index6).
- 5 M. Taylor, P. Brothers, Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, A. Downs (Editor), Blackie, Glasgow (**1993**) 111.
- 6 Hollemann – Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Berlin, New York de Gruyter (**1985**), 890.
- 7 H. Schmidbaur, W. Findeiss, E. Gast, Angew. Chem. (**1965**), 77, 170; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (**1965**), 4, 152. (s. a. Literaturstelle 27)
- 8 A. Downs, M. Goode, C. Pulham, J. Am. Chem. Soc. (**1989**), 111, 1936-1937.
- 9 C. Pulham, A. Downs, M. Goode, D. Rankin, H. Robertson, J. Am. Chem. Soc. (**1991**), 113, 5149-5162.
- 10 P. Baxter, A. Downs, D. Rankin, H. Robertson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (**1985**), 807-814.
- 11 M. Goode, A. Downs, C. Pulham, D. Rankin, H. Robertson, Chem. Comm. (**1988**), 768-769.



- 
- 12** W. Uhl, L. Cuypers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, Z. Anorg. Allg. Chem. (2001), 627, 607-614.
- 13** C. Jones, G. Koutsantonis, C. Raston, Polyhedron, (1993), 12, 1829.
- 14** M. Gardiner, C. Raston, Coord. Chem. Rev., (1997), 166, 1.
- 15** C. Tang, R. Coxall, A. Downs, T. Greene, L. Kettle, S. Parsons, D. Rankin, H. Robertson, A. Turner, Dalton Trans., (2003), 3526-3533.
- 16** T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, U. Kessler, Organometallics, Vol.22, No.15, (2003), 3134-3142.
- 17** J. L. Atwood, K. Robinson, F. Bennett, F. Elans, G. Koutsantonis, C. Raston, D. Young, Inorg. Chem, Vol. 31, No.13, (1992), 2673-2674.
- 18** D. Shriver, C. Nordman, Inorg. Chem., Vol. 2, No. 6, (1963), 1298-1300.
- 19** A. Cowley, F. Gabbai, H. Isom, A. Decken, J. Organomet. Chem. (1995), 500, 81-88.
- 20** A. Arduengo, R. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc., (1991), 113, 361.
- 21** M. Francis, D. Hibbs, M. Hursthouse, C. Jones, N. Smithies, J. Chem. Soc., Dalton. Trans., (1998), 3249-3254.
- 22** W: Herrmann, C. Köcher, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., (1997), 36, 2162.
- 23** H. Nöth, H. Suchy, Z. Anorg. Allg. Chem. (1968), 358, 44.
- 24** M. Veith, S. Faber, Chem. Ber. (1996), 129, 381-384.

- 
- 25** R. Köster, P. Binger, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.*, Vol. II, S 263 ff, Acad. Press, New York (1965).
- 26** H. C. Brown, *Hydroboraton*, W. A. Benjamin, New York (1962).
- 27** H. Schmidbaur, H.-F. Klein, *Chem. Ber.* 100, 1129-1136, (1967).
- 28** H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Chem. Ber.* 99, 2187 (1966).
- 29** H. Schmidbaur, H. Hussek, F. Schindler, *Chem. Ber.* 97, 255 (1964).
- 30** K. Brandenburg, *Diamond V 2.1d* (2000).
- 31** J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960), 2141.
- 32** D. F. Shriver, A. E. Shirk, *Inorganic Syntheses*, 17, 42 (1977).
- 33** P. L. Baxter, A. J. Downs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985), 807.
- 34** E. Wiberg, A. May, *Z. Naturforsch.* 10b, (1955), 234.
- 35** E. G. Rochow, A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1958) 264.
- 36** S. Cucinella, A. Mazzei, W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 4 (1970).
- 37** J. C. So (1939), 314-317.
- 38** *J. Amer. Chem. Soc.*, (1923), 45, 1965.
- 39** K. Brandenburg, *Diamond V 2.1d* (2000).
- 40** K. Thiele, H. Görls, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 62, 1391-1392, (1998).

- 
- 41** T. Boyle, T. Alam, K. Peters, M. Rodriguez, *Inorg. Chem.* 40, 6281-6286, **(2001)**.
- 42** T. Boyle, D. Pedrotty, T. Alam, S. Vick, M. Rodriguez, *Inorg. Chem.* 39, 5133-5146, **(2000)**.
- 43** D. MacDougall, J. Morris, B. Noll, K. Henderson, *Chem. Commun.*, 456-458, **(2005)**.
- 44** A.-M. Sapse, K. Raghavachari, P. von Rague Schleyer, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 6483-6486, **(1985)**.
- 45** J. Hvoslef, H. Hope, B. Murray, P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1438, **(1983)**.
- 46** G. Beck, P. Hitchcock, M. Lappert, I. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1312, **(1989)**.
- 47** J. L. Atwood, S. G. Bott, *Inorg. Chem.*, 30, 3793 **(1991)**.
- 48** Bing Luo, V.G. Young jun., W.L. Gladfelter, *Chem. Commun.*, 123, **(1999)**.
- 49** Bing Luo, V.G. Young jun., W.L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 39, 1705, **(2000)**.
- 50** L.A. Münea, D.M. Hoffmann, *Polyhedron*, 20, 2425, **(2001)**.
- 51** R.A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625, 1466, **(1999)**.
- 52** Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, **(1991)**, 184.

- 
- 53** Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 13.5, Organo - Silicium - Verbindungen, 4. Auflage, (1980).
- 54** H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 830 (1964).
- 55** Hubert Schmidbaur, Chem. Ber. 96 (1963), 2697.
- 56** Jawwad A. Darr, Simon R. Drake, David J. Williams, Alexandra M. Z. Slawin, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1993), 866.
- 57** H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77 (1965), 206-216.
- 58** Joel Blin, Dissertation, Saarbrücken (2000).
- 59** Hubert Schmidbaur, Fritz Schindler, Chem. Ber. 99 (1966), 2178.
- 60** Patrick Paul Spaniol, Dissertation, Saarbrücken (1999).
- 61** U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem. Ber. 94 (1961), 1540.
- 62** U. Wannagat, K. Behmel, H. Bürger, Chem. Ber. 97 (1964), 2029.
- 63** M. Veith, A. Rammo, Phosphorus, Sulfur and Silicon 123 (1997), 75.
- 64** M. Veith, S. Müller-Becker, A. Lengert, N. Engel, in Organosilicon Chemistry, N. Auner, J. Weis (Editors), VCH - Verlag, Weinheim (1993) 217 ff.
- 65** M. Veith, M. Zimmer, K. Fries, J. Böhnlein, V. Huch, Angew. Chem. 108 (1996) 1647.
- 66** M. Veith, M. Zimmer, K. Fries, J. Böhnlein, V. Huch, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1529.

- 
- 67** Brückner, Reaktionsmechanismen, 2. Auflage, Heidelberg, Spektrum, Akad. Verl., (2003).
- 68** Beyer, Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Auflage, (1991), 166.
- 69** Organikum, 21. Auflage, Wiley Verlag Weinheim, (2001), 283.
- 70** K. Brandenburg, Diamond V 2.1d (2000).
- 71** A. Aimery, G. J. Palenik, E. Goldish, J. Donohue, Acta Cryst. (1964), 17, 102
- 72** A. Stock und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, (1914), 3112.
- 73** A. Stock und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, (1916), 143.
- 74** Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990).
- 75** Programm XPREP in SHELX-TL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., (1989).
- 76** D.F. Shriver and A. E. Shirk, Inorganic Syntheses, 17, 45 (1977).
- 77** D.F. Shriver, op. cit., S. 81.
- 78** H. Flaschka and H. Abdine, Chem. Analyst, 45, 58 (1956).
- 79** M. Veith, S. Faber, Chem. Ber. 129 (1996), 383.
- 80** J. L. Atwood, S. G. Bott, Inorg. Chem., 30, 3792 (1991).

**Eidesstattliche Erklärung:**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den 05.06.2009

**(Uwe Annel)**