

# Guanidinatstabilisierte monomere und dimere Galliumhydride

Synthese und Charakterisierung

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Daniel Thomas Rudolf  
aus Heidelberg

2012



INAUGURAL - DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Daniel Thomas Rudolf  
aus Heidelberg  
-2012-

Tag der mündlichen Prüfung: 11.01.2013



# Guanidinatstabilisierte monomere und dimere Galliumhydride

Synthese und Charakterisierung

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel  
Prof. Dr. Gerald Linti

# Abstract

The aim of this thesis is the development of dinuclear gallium hydride compounds in which the gallium atoms are arranged in such a manner that the distance between them allows bonding interactions. These compounds are investigated with regard to their suitability as substrates of a reversible dehydrogenative coupling under formation of a direct gallium-gallium bond.

The main focus lies on compounds that are derived from reactions between  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  and bicyclic guanidines (hppH, Htbn and Htbo). As electron-rich systems with a tendency to bridging coordination, these ligands are highly suitable for syntheses of dimeric compounds in which the coordinated atoms exhibit a relative flexibility at their coordination sites. The dimer  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  could be synthesized in this fashion.

The compounds that are derived from the reaction of subvalent gallium iodide and acyclic guanidates were synthesized for comparative reasons. They exhibit a terminal substitution of the ligands, which diminishes their suitability with respect to the aim of this thesis.

The reactions with hppH and Htbn led initially to the trinuclear oxygen-containing compounds  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Guan})_2]$  (Guan = hpp<sup>-</sup>, tbn<sup>-</sup>). These compounds form by purposeful addition of water to the reaction mixture. They hold the possibility to substitute two more hydrides by a third bicyclic ligand, which could be shown by two examples. The catalytic application of the iridium compound  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  made it possible to obtain the dimer  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$  and the guanidine-stabilized gallium guanidate  $[\text{H}_2(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$ . Thus the selectivity of these reactions could be improved by catalysis at low temperatures.

While the dehydrogenation of  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  could not be achieved by thermal or catalytic means, the application of the frustrated Lewis pair  $\text{P}^t\text{Bu}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  possibly achieved this aim. The analytic data contains hints to the formation of two dehydrogenation products, possibly  $[\text{HGa}(\mu\text{-tbo})]_2$  and  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})\text{HGa}(\text{P}^t\text{Bu}_3)(\mu\text{-tbo})]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .

# Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung dinuklearer Galliumhydridverbindungen, in denen sich die Galliumatome in einer Entfernung zueinander befinden, die bindende Wechselwirkungen zwischen ihnen erlaubt. Diese Verbindungen sollen auf ihre Eignung als Substrate einer reversiblen Dehydrokupplung unter Bildung einer direkten Gallium-Gallium-Bindung untersucht werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden überwiegend Verbindungen untersucht, die sich von Trimethylamingallan ( $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$ ) und bizyklischen Guanidinen (hppH, Htbn und Htbo) ableiten. Diese Liganden eignen sich als elektronenreiche Systeme mit einer Neigung zu verbrückender Koordination ausgezeichnet zur Synthese dimerer Verbindungen, in denen die koordinierten Atome eine relative Flexibilität an ihren Koordinationsstellen besitzen. Auf diese Weise gelang die Darstellung des Dimers  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$ .

Die zum Vergleich synthetisierten dimeren Verbindungen aus subvalentem Galliumiodid und azyklischen Guanidinen weisen hingegen eine terminale Substitution der Liganden auf, was sie für die Zielsetzung dieser Arbeit weniger geeignet macht.

Aus den Umsetzungen mit hppH und Htbn konnten zunächst nur sauerstoffhaltige Zyklen der Art  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Guan})_2]$  (Guan = hpp<sup>-</sup>, tbn<sup>-</sup>) erhalten werden. Diese entstehen durch gezielte Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung und bergen die Möglichkeit der Substitution von zwei weiteren Hydridatomen durch einen dritten bizyklischen Liganden, was an zwei Beispielen gezeigt werden konnte. Durch den katalytischen Einsatz der Iridiumverbindung  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  konnten das Dimer  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$  und das guanidinstabilisierte Galliumguanidinat  $[\text{H}_2(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$  erhalten werden. Es gelang somit durch Katalyse die Spezifität der Reaktionen bei tiefen Temperaturen zu erhöhen.

Während die Dehydrierung von  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  weder auf thermischen Weg noch durch Katalyse zum gewünschten Ergebnis führte, scheint der Einsatz des frustrierten Lewispaars  $\text{P}^t\text{Bu}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  möglicherweise zum Ziel geführt zu haben. Die analytischen Daten enthalten Hinweise auf die Bildung zweier Dehydrierungsprodukte, möglicherweise  $[\text{HGa}(\mu\text{-tbo})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})\text{HGa}(\text{P}^t\text{Bu}_3)(\mu\text{-tbo})]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .





*"Light thinks it travels faster than anything but it is wrong.  
No matter how fast light travels,  
it finds the darkness has always got there first  
and is waiting for it."*

Terry Pratchett

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis Januar 2013 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für das interessante und abwechslungsreiche Thema meiner Dissertation und ganz besonders für die hervorragende persönliche Betreuung und Unterstützung, die wertvollen Anregungen und die mir stets gewährte Freiheit bei der Ausführung dieser Arbeit danken.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>3</b>
2.1	Gallium . . . . .	3
2.2	Gallium-Gallium-Bindungen . . . . .	5
2.3	Bizyklische Guanidinatliganden zur Stabilisierung subvalen- ter Hauptgruppenelementverbindungen . . . . .	9
2.4	Gruppe 13 Elementhydride und mögliche Anwendungen . . .	14
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>17</b>
3.1	$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$ ( <b>I</b> ) . . . . .	17
3.2	$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$ ( <b>II</b> ) . . . . .	22
3.3	$[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$ ( <b>III</b> ) . . . . .	29
3.4	Trinukleare Galliumguanidinate . . . . .	38
3.5	Dehydrierungsversuche . . . . .	50
3.5.1	DFT-Rechnungen und thermische Dehydrierungsver- suche . . . . .	50
3.5.2	Katalytische Dehydrierungsversuche . . . . .	56
3.5.3	Dehydrierung mit frustrierten Lewispaaren . . . . .	62
3.6	Reaktionen mit azyklischen Guanidinen . . . . .	66
3.7	Guanidinatverbrückte Galliumchloride . . . . .	70
3.8	Guanidinatverbrückte Alkylgalliumverbindungen . . . . .	71
3.9	NHC-stabilisiertes Gallan bzw. Alan als Ausgangsverbindung	71
3.10	Syntheseversuch eines carbenstabilisierten Galliumdimers . .	72
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>74</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>77</b>
5.1	DFT-Rechnungen . . . . .	77

---

5.2	Arbeitstechnik und Geräte . . . . .	77
5.3	Reagenzien und Lösungsmittel . . . . .	78
5.4	Galliumkomplexe bityklischer Guanidinate . . . . .	80
5.4.1	$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$ ( <b>I</b> ) . . . . .	80
5.4.2	$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$ ( <b>II</b> ) . . . . .	82
5.4.3	$[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$ ( <b>III</b> ) . . . . .	84
5.4.4	$[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-tbn})_2]$ ( <b>IV</b> ) . . . . .	86
5.4.5	$[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_2]$ ( <b>V</b> ) . . . . .	88
5.5	Dehydrierungsversuche . . . . .	89
5.5.1	Thermische Dehydrierung . . . . .	89
5.5.2	Katalytische Dehydrierung . . . . .	89
5.5.3	Dehydrierung mit frustrierten Lewispaaren . . . . .	89
5.6	Galliumkomplexe azyklischer Guanidinate . . . . .	90
5.6.1	$[(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{GaI}]_2$ ( <b>VIII</b> ) . . . . .	90
5.6.2	$[(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{NC}(\text{NCy})_2\text{LiOEt}_2]_2$ ( <b>IX</b> ) . . . . .	92
5.6.3	$[(\text{GaI}_2)_2(\mu\text{-O})\{\text{CyN}=\text{C}(\text{NHCy})(\text{N}^i\text{Pr}_2)\}_2]$ ( <b>X</b> ) . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>
	<b>Anhänge</b>	<b>100</b>

## Verwendete Abkürzungen und Konventionen

abs.	absolut
ACN	Acetonitril
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapour Deposition)
Cy	Cyclohexyl
d	Tag(e)
DCM	Dichlormethan
dipp	2,6-Diisopropylphenyl
d. Th.	der Theorie
$\delta$	chemische Verschiebung im NMR in ppm
$\Delta G^\circ$	hier: freie Reaktionsenthalpie bei 1 atm und 298,15 K
$\Delta H^\circ$	hier: Reaktionsenthalpie bei 1 atm
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i> ]pyrimidin
Htbo	1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en
Htbn	1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en
HVPE	Hydridgasphasenepitaxie (engl. hydride vapour phase epitaxy)
<sup><i>i</i></sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
K	Kelvin
k. A.	keine Angabe
<i>J</i>	Kopplungskonstante im NMR in Hz

---

LED	Leuchtdiode (engl. light-emitting diode)
LIFDI	engl. Liquid Injection Field Desorption Ionisation
Lit.	Literaturwert
M	Molarität in mol l <sup>-1</sup>
Me	Methyl
min	Minute(n)
MOCVD	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (engl. metal-organic chemical vapour deposition)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanz(-spektroskopie) (engl. nuclear magnetic resonance)
NHC	N-heterozyklische Carbene
NTf <sub>2</sub>	Bis-(trifluormethansulfonyl)imid
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
ppm	engl. parts per million
Ph	Phenyl
Rt	Raumtemperatur
ρ	Dichte
SSP	engl. single source precursor
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
V	Volumen
vgl.	vergleiche
Z	Formeleinheiten pro Zelle
ZPE	Nullpunktenergie (engl. zero-point-energy)
Äq.	Äquivalente

## 1 Einleitung und Motivation

Galliumhydride sind vom chemischen Standpunkt als schwerere Homologe der Borane, sowie als Vorläuferverbindungen für sogenannte III-V-Verbindungshalbleiter interessant. III-V-Verbindungshalbleiter finden Anwendung in LEDs und Laserdioden, wobei sie Licht sehr geringer Wellenlänge erzeugen können. Sie besitzen den Vorteil, dass es sich bei ihnen um direkte Halbleiter handelt, deren Bandlücke sich über die Zusammensetzung sehr gut einstellen lässt. So basieren die erste kommerziell erhältliche blaue LED sowie der erste blaue Halbleiterlaser auf Galliumnitrid. Galliumnitrid-LEDs besitzen derzeit höchste Wirkungsgrade bei der Umsetzung elektrischer Energie in Licht und werden darin nur noch von Leuchtstoffröhren übertroffen. Zur Herstellung der benötigten monokristallinen GaN-Schichten bedient man sich heute üblicherweise Gasphasenabscheidungsmethoden wie der Hydridgasphasenepitaxie (HVPE) oder der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD). Bei der ersten Methode geht man von flüssigem Gallium aus das bei 600 bis 800 °C mit Chlorwasserstoff zu Galliumchlorid reagiert. Dieses wird bei Temperaturen zwischen 1000 und 1100 °C in die Nähe eines GaN-Kristallkeims gebracht, wo es mit einströmendem Ammoniak unter Freisetzung von Chlorwasserstoff zu kristallinem Galliumnitrid reagiert. In der MOCVD geht man von Trimethylgallium oder Triethylgallium aus, die als flüchtige Verbindungen zusammen mit Ammoniak gasförmig in die Reaktionskammer geleitet werden und dort einen Präkursor-Metallkomplex bilden, der sich an einer aufgeheizten Substratfläche (150 - 300 °C) thermisch zersetzt. Eine weitere zur Zeit erforschte Möglichkeit bietet die Zersetzung mehr oder weniger flüchtiger Verbindungen in denen Gallium und Stickstoff bereits zusammen gebunden vorliegen (sog. single-source precursor) und deren Abscheidung an geeigneten Trägermaterialien. Hierzu gehören z. B. aus stickstoffbasenstabilisierten Galliumhydriden zugängliche Amidverbindungen.

Die Erforschung der Galliumhydride birgt des Weiteren das Potenzial neue experimentelle Techniken und theoretische Konzepte zu eröffnen, ebenso wie es ihre leichteren Homologe, die Borane, getan haben. So wurde, inspiriert durch die Hydroborierung, bereits die häufig regioselektiv verlaufende Addition von Gallium-Wasserstoff-Bindungen an homo- und heteronukleare Doppel- und Dreifachbindungen untersucht (sog. „Hydrogallierung“). Bereits in den 1950er und 1960er Jahren wurden Borane auf ihre Eignung als mögliche Treibstoffe für Raketen und andere Fortbewegungsmittel untersucht. Auch wenn das Konzept der Verwendung der Borane als Treibstoff zur Zeit nicht mehr aktuell ist, stehen sie als Speichersubstanzen für einen andern Energieträger, nämlich elementaren Wasserstoff, weiterhin im Blickpunkt des Interesses. Dies liegt vor allem an den hohen Gewichtsanteilen an chemisch gebundenen Wasserstoff, welche sich allgemein in Aminoboranen und besonders im archetypischen Amminboran  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$  realisieren

lassen. Neben der einfachen Darstellung dieser Verbindungen gelingt auch die Eliminierung von Wasserstoff auf thermischem beziehungsweise katalytischem Weg unter Bildung von BNH-Netzwerken, Borazin oder letztendlich Bornitrid recht problemlos. Allerdings stellt die Regeneration der verbrauchten Speicherverbindungen ein bislang ungelöstes Problem dar. Aus diesem Grund ist die Entwicklung reversibler Dehydrierungsreaktionen und deren theoretische Untersuchung von großem Interesse.

Auf den ersten Blick bieten Galliumhydridverbindungen anwendungstechnisch betrachtet nicht den Vorteil einer hohen Wasserstoffspeicherkapazität wie es die entsprechenden Borverbindungen tun, allerdings eröffnen ihre chemischen Eigenschaften vielversprechende Möglichkeiten der Untersuchung reversibler Dehydrierungsprozesse auf molekularer Ebene. So haben Matrixisolationsexperimente gezeigt, dass die Addition von elementarem Wasserstoff an Galliumdimere nur eine sehr niedrige Reaktionsbarriere aufweist und damit eine Grundbedingung für eine reversible Reaktion erfüllt. Aus diesem Grund stellen Galliumdimere ein vielversprechendes Modellsystem zur näheren Untersuchung derartiger Additions- und Eliminierungsreaktionen dar.

In dieser Arbeit sollte eine nach Möglichkeit reversible Dehydrokupplung zweier Galliumkerne in einem im Labormaßstab darstellbaren Molekül angestrebt werden. Eine unter milden Bedingungen reversible Wasserstoffabgabe würde mit hoher Wahrscheinlichkeit zu neuen Erkenntnissen über derartige Eliminierungs-Kupplungsreaktionen führen, die dabei helfen könnten den Weg in Richtung einer anwendbaren Wasserstoffspeicherverbindung bzw. neuer Wasserstofftransferreagenzien zu ebnen.

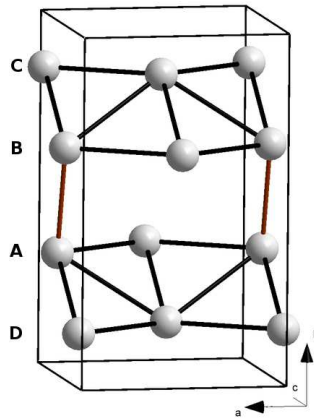
Dazu sollten unter Laborbedingungen zwei hydridtragende Galliumkerne in einem Molekül (idealerweise salzfrei) so fixiert werden, dass ihr Abstand eine Dehydrokupplung zu einem molekülgebundenen Dimer zulässt. Hierzu wurden bityklische Guanidinatligenanden verwendet, da diese zu der gewünschten verbrückenden Substitution in geeignetem Abstand neigen und bereits erfolgreich zur Darstellung von Metall-Metall-Bindungen genutzt wurden. Als Vergleich sollten auch Verbindungen mit azyklischen Guanidinatligenanden dargestellt werden. Durch Variation der Ringgrößen innerhalb der bityklischen Guanidinatsubstituenten sollten die thermodynamischen Eigenschaften der zu erhaltenden dimeren Verbindungen variiert werden. Die Verbindungen sollten vollständig charakterisiert und in Bezug auf thermische wie auch katalytische Dehydrierung und gegebenenfalls Hydrierung untersucht werden.



## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Gallium<sup>[1]</sup>

Gallium ist ein selten vorkommendes, silberweißes, hartes und sprödes Element. Es schmilzt knapp oberhalb Raumtemperatur bei 29,78 °C und siedet bei 2403 °C. Es besitzt zwar eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit ( $5,77 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) wird aber trotzdem aufgrund einer Reihe von anderen Eigenschaften zu den Halbmetallen gezählt. Beim Schmelzen erfolgt eine Volumenkontraktion (Dichte für festes/flüssiges Gallium = 5,907/6,1 g cm<sup>-3</sup>). Gallium zeigt dabei eine große Tendenz zur Unterkühlung und kann längere Zeit bei Raumtemperatur und darunter flüssig bleiben.



**Abbildung 1.** Struktur des  $\alpha$ -Gallium (dimere Einheiten sind durch farbige Bindungen hervorgehoben).<sup>[2]</sup>

Die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste Normaldruckmodifikation stellt das in einer orthorhombischen Schichtstruktur kristallisierende  $\alpha$ -Gallium (Abbildung 1) dar. In dieser Struktur liegen Doppelschichten vom Typ des schwarzen Phosphors versetzt übereinander, wobei jede zweite Doppelschicht die gleiche Lage aufweist (Einzelschichtfolge: A, B, C, D; A, B, C, D). Die Bindungen innerhalb der Schichten A, B, C, D und zwischen den Schichten BC, DA sind schwächer ( $d_{\text{GaGa}}$  ca. 2,74 Å) als zwischen den Schichten AB, CD der Doppelschichten ( $d_{\text{GaGa}} = 2,46 \text{ \AA}$ ). Es liegen sozusagen Ga<sub>2</sub>-Hanteln mit kovalenter Ga-Ga-Bindung vor, wobei jedes Galliumatom einer Hantel an sechs Galliumatome anderer Ga<sub>2</sub>-Hanteln bzw. jede Ga<sub>2</sub>-Einheit an zwölf Galliumatome anderer Ga<sub>2</sub>-Hanteln „metallisch“ gebunden ist. Die Struktur von  $\alpha$ -Gallium lässt sich mit anderen Worten so beschreiben, als läge eine durch Metallbindungen zusammengehaltene Packung von Ga<sub>2</sub>-Supermetallatomen, quasi ein „molekulares Metall“, vor. Auch in der Gasphase liegen neben Galliumatomen noch Ga<sub>2</sub>-Moleküle in geringer Gleichgewichtskonzentration vor.

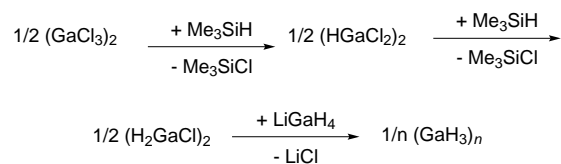
Weitere Normaldruckmodifikationen ( $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Gallium) sind durch Kristallisation unterkühlter Schmelzen zugänglich. Des Weiteren kristallisiert Gallium in mehreren Hochdruckmodifikationen (Gallium-II, Gallium-III und Gallium-IV). Gasförmiges Gallium, das bei erhöhter Temperatur ( $T = 1000 - 1100^\circ\text{C}$ ) im Hochvakuum gebildet wird, besteht aus Atomen die nach Abschrecken (in Argon bei 10 K) als Reaktionspartner für gleichzeitig mit „ausgefrorene“ anorganische oder organische Moleküle dienen können, wobei die Galliumatome in der Matrix di- oder trimerisiert vorliegen.

Gallium tritt als Element der Borgruppe dreiwertig auf und liegt gegenüber elektronegativen Elementen in der Regel in der Oxidationsstufe +3 vor. Ga(I)-Verbindungen sind hoch unbeständig und werden leicht zu den beständigeren Ga(III)-Verbindungen oxidiert. Neben Verbindungen mit ein- und dreiwertigem Gallium existieren auch solche in der formalen Oxidationsstufe +2. Tatsächlich enthalten diese jedoch keine ungepaarten Elektronen, sondern entweder Elementatome, die zur Hälfte ein- und zur anderen Hälfte dreiwertig sind (z. B.  $\text{GaBr}_2 \equiv \text{Ga}^I[\text{Ga}^{III}\text{Br}_4]$ ), so dass ihnen eigentlich die Kationen  $\text{Ga}^+$  und  $\text{Ga}^{3+}$  zugrunde liegen, oder Elementatome, die durch Element-Element-Bindungen miteinander verknüpft sind ( $\text{GaCl}_3^- \equiv [\text{Cl}_3\text{Ga}-\text{GaCl}_3]^{2-}$ ), so dass sie formal aus Kationen der Art  $\text{Ga}_2^{4+}$  bestehen.

Analog dem Borwasserstoff  $(\text{BH}_3)_2$  („*Boran*“) und dem Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_x$  („*Alan*“) sind auch Galliumwasserstoff  $(\text{GaH}_3)_n$  („*Gallan*“) Indiumwasserstoff („*Indan*“) und Thalliumwasserstoff („*Thallan*“) bekannt. Allerdings sinkt die Stabilität hinsichtlich des Zerfalls in die Elemente in dieser Reihe stark ( $\Delta H_f$  für  $\text{BH}_3/\text{AlH}_3/\text{EH}_3 = +100/+150/>>>150 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $E = \text{Ga, In, Tl}$ )). Gallan ist bei tiefen Temperaturen ( $T \leq -20^\circ\text{C}$ ) metastabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur. Stabiler, obgleich ebenfalls metastabil, als die binären Hydride der Gruppe 13 Elemente sind deren Addukte, z. B. mit  $\text{NMe}_3$  und insbesondere mit  $\text{H}^-$ . Neben den Trihydriden  $\text{EH}_3$  kennt man darüber hinaus Monohydride  $\text{EH}$  (*Gallylen*, *Indylen*, *Thallylen*), und Dihydride  $\text{EH}_2$  (*Gallyl*, *Indyl*, *Thallyl*) die allerdings nur in der Gasphase in Form kurzlebiger Spezies oder in der Tieftemperaturmatrix als metastabile Teilchen existieren. Die Hydride der Gruppe 13 Elemente werden in Abschnitt 2.4 ausführlicher behandelt.

Bereits 1952 wurde eine Synthese von polymerem Galliumhydrid veröffentlicht. Dieses  $(\text{GaH}_3)_x$  konnte als weißer, in Ether unlöslicher Feststoff durch Umsetzung von  $\text{GaCl}_3$  mit  $\text{LiGaH}_4$  in Ether erhalten werden.<sup>[3]</sup> 1989 gelang die Synthese von  $(\text{GaH}_3)_n$  (möglicherweise  $n = 4$ ) durch Einwirkung von Lithiumtetrahydridogallat auf Chlorgallan  $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$ , wobei sich letzteres durch Hydrierung von Galliumtrichlorid mit Trimethylsilan über (dimeres) Dichlorogallan  $(\text{HGaCl}_2)_2$  erzeugen lässt (als Nebenprodukte fallen  $\text{Ga}_x$  und  $\text{H}_2$  an) (siehe Abbildung 2). Die Verbindung konnte mittels Infrarotspektroskopie,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Gasphasendiffraktometrie identifiziert werden und liegt in der Gasphase analog dem Diboran als Dimer  $(\text{GaH}_3)_2$  vor.<sup>[4]</sup> Die Struktur des Feststoffs, der bei Temperatu-

ren unter 223 K vorliegt, konnte bislang nicht eindeutig bestimmt werden. Jedoch weisen die Infrarot- und Ramanspektren auf eine oligomere oder wahrscheinlicher sogar polymere Struktur hin, die sich von der des festen Alans  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> darin unterscheidet, dass in ihr nicht nur Ga-H-Ga-Brücken vorliegen, sondern auch endständige Ga-H-Einheiten. Ein mögliches Modell liefert das gemischte Hydrid [BGaH<sub>6</sub>]<sub>n</sub>. Dieses liegt in der Kristallstruktur bei 110 K in Form helikaler Ketten vor, in denen sich pseudotetraedrische GaH<sub>4</sub>- und BH<sub>4</sub>-Fragmente abwechseln.<sup>[5]</sup>

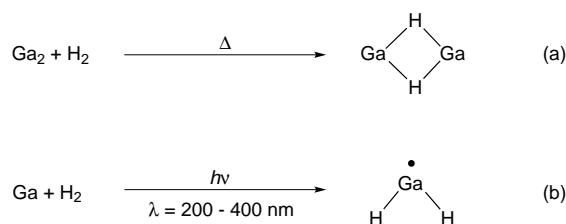


**Abbildung 2.** Gallansynthese nach Downs<sup>[4]</sup>.

Das in fester Form vorliegende, farblose und in Kohlenwasserstoffen lösliche, relativ flüchtige Gallan (GaH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (Dampfdruck bei -63 °C ungefähr 1 mbar) schmilzt bei ca. -50 °C und zerfällt langsam ab ca. -30 °C in elementares Gallium und Wasserstoff. Bei Raumtemperatur (sehr rasch aufgewärmt) stellt (GaH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ein farbloses Öl dar. Dampfförmiges Gallan ist analog zu Boran BH<sub>3</sub> dimer aufgebaut (zwei GaH<sub>4</sub>-Tetraeder mit gemeinsamer Kante; KZ<sub>Ga</sub> = 4; D<sub>2d</sub>-Symmetrie). Entsprechendes gilt für mit Inertgas verdünnte Tieftemperaturkondensate des Gallans. In Lösung sowie in fester bzw. flüssiger Phase liegt Gallan in höheroligomerer Form vor und ist wohl tetramer oder polymer gebaut, wobei Ga die Koordinationszahl 4 beibehält. Matrixisoliertes GaH<sub>3</sub> hat trigonal-planare Struktur (KZ<sub>Ga</sub> = 3).

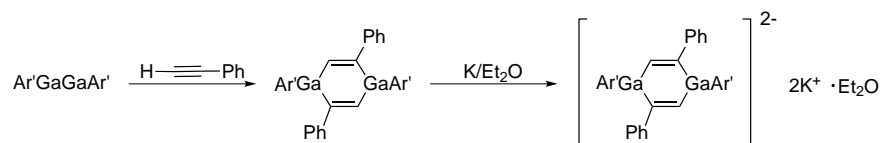
## 2.2 Gallium-Gallium-Bindungen

Das kleinste Molekül mit einer Gallium-Gallium-Bindung stellt das Galliumdimer dar. Dieses Molekül (mit <sup>3</sup>Π-Grundzustand) unterscheidet sich in seiner Reaktivität signifikant von isolierten Galliumatomen, wie Matrixisoliationsstudien, in denen elementares Gallium zusammen mit elementarem Wasserstoff in einer Argonmatrix bei 10 K eingefroren wurde, zeigten. Galliumdimere Ga<sub>2</sub> reagieren unter diesen Bedingungen spontan mit Wasserstoff unter Bildung der doppelt verbrückten D<sub>2h</sub>-symmetrischen dinuklearen Spezies Ga(μ-H)<sub>2</sub>Ga (Abbildung 3 (a)), die mit Hilfe der Infrarot- und Ramanspektroskopie charakterisiert werden konnte. Diese leicht exotherme Reaktion ist nur mit einer kleinen Barriere von ungefähr 30-50 kJ mol<sup>-1</sup> verbunden. Isolierte Galliumatome reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht mit Wasserstoff.<sup>[6,7]</sup> Erst nach photochemischer Aktivierung inserieren sie unter Bildung der Ga(II)-Radikalspezies GaH<sub>2</sub> in die H-H-Bindung (Abbildung 3 (b)).<sup>[8,9]</sup>

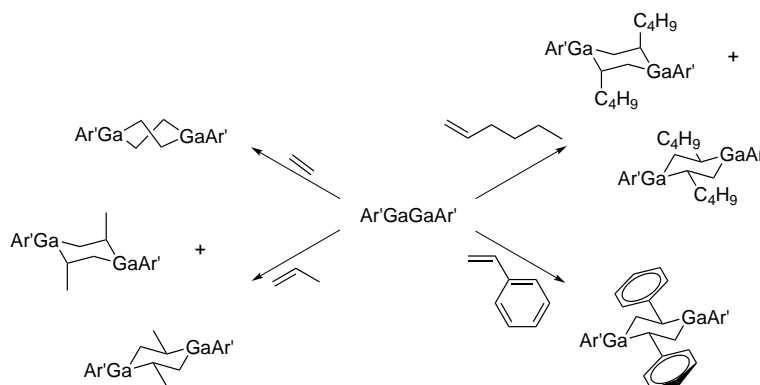


**Abbildung 3.** Reaktionen von Galliumdimeren (a) und -monomeren (b) mit Wasserstoff in der Matrix.

Auch außerhalb einer Inertgasmatrix zeigen Verbindungen, die Gallium-Gallium-Bindungen enthalten, faszinierende chemische Eigenschaften. Zum Beispiel führt die Reaktion von  $\text{Ar}'\text{GaGaAr}'$  ( $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$ ) mit Phenylacetylen zu  $\{\text{Ar}'\text{GaCPhCH}\}_2$  (einem 1,4-Digallatacyclohexadien), welches sich zum Kaliumsalz  $\text{K}_2\{\text{Ar}'\text{GaC(Ph)CH}\}_2\text{OEt}_2$  reduzieren lässt. Olefine lassen sich ebenfalls mit Hilfe dieser niedervalenten Galliumverbindung unter Standardbedingungen aktivieren, wobei sie in die Ga-Ga-Bindung insertieren (Abbildungen 4, 5).<sup>[10,11]</sup>



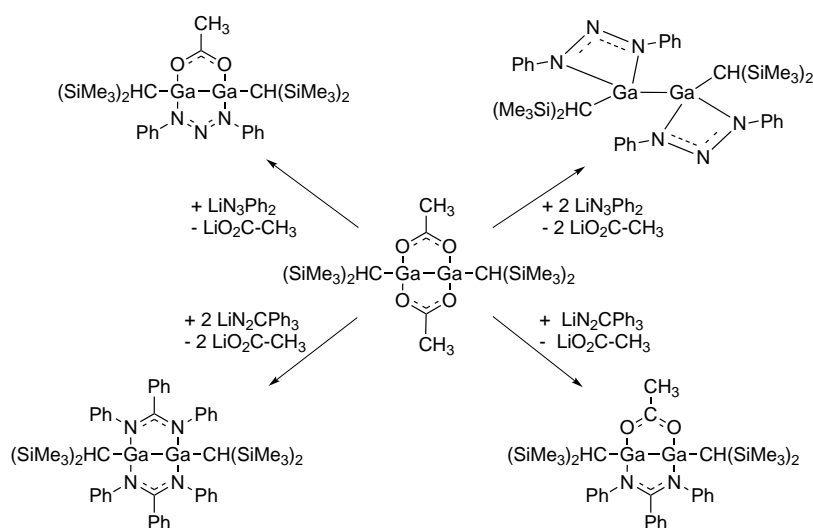
**Abbildung 4.** Reaktion des Digallens  $\text{Ar}'\text{GaGaAr}'$  mit Phenylacetylen.



**Abbildung 5.** Reaktionen von  $\text{Ar}'\text{GaGaAr}'$  mit Alkenen.

Die Digallan(4)-Verbindung  $\text{R}_2\text{Ga-GaR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ )<sup>[12]</sup> lässt sich mit reinem Eisessig zu der verbrückten Verbindung  $\text{Di}(\mu\text{-acetato})\text{dialkylgallium}$  umsetzen, die wiederum eine gute Ausgangsverbindung zur Synthese weiterer Verbindungen mit Ga-Ga-Bindungen darstellt (Abbildung 6).<sup>[13]</sup>

Diese erfolgen in der Regel durch Umsetzung der Verbindung mit Lithiumsalzen in Salzeliminierungsreaktionen. So ist es z. B. möglich durch Einsatz von  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  die Bildungsreaktion umzukehren. Durch Umsetzung der Verbindung mit einem Äquivalent Lithiumdiphenyltriazid  $\text{LiN}_3\text{Ph}_2$  lässt sich eine der Acetatgruppen substituieren, wobei eine Digalliumverbindungen mit zwei verschiedenen chelatisierenden Liganden entsteht. Solche Verbindungen stellen interessante Ausgangsmaterialien zur Synthese weiterer Produkte mit unterschiedlichen Chelatliganden und Galliumatomen in chiraler Umgebung dar. Bei Umsetzung mit zwei Äquivalenten Lithiumdiphenyltriazid werden beide Acetatgruppen ausgetauscht. Die hierbei eingeführten Triazenidoliganden nehmen im Gegensatz zu diesen terminale Positionen an der Ga-Ga-Bindung ein. Vermutlich ergibt sich dieser Unterschied durch den kleineren „Bisswinkel“ der Triazenidogruppen (209 pm) im Vergleich zu den Carboxylatoliganden (224 pm) und der im verbrückten Fall größeren sterischen Abstoßung der Phenylgruppen der Liganden.



**Abbildung 6.** Ligandenaustauschreaktionen ausgehend von Di( $\mu$ -acetato)dialkylgallium. <sup>[13]</sup>

Bei der Umsetzung des oben genannten Di( $\mu$ -acetato)dialkylgallium mit einem oder zwei Äquivalenten des Lithiumamidinats  $\text{LiN}_2\text{CPh}_3$  lassen sich ebenfalls eine beziehungsweise beide Acetatgruppen austauschen, wobei die eingeführten Amidinatliganden in beiden Fällen verbrückende Positionen einnehmen.

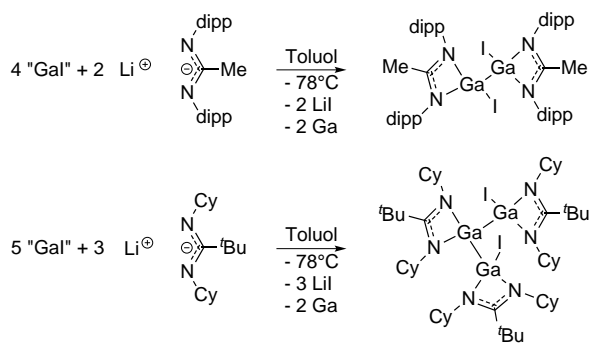
Eine direkte Dehydrokupplung unter Ausbildung einer Ga-Ga-Bindung gelingt ausgehend von Galliumhydridkomplexen des 3,5-Dimethylpyridin. So lassen sich  $(\text{L}')\text{HGaCl}_2$  und  $(\text{L}')_2\text{HGaCl}_2$  durch Umsetzung von Dichlorogallan  $(\text{HGaCl}_2)_2$  mit 3,5-Dimethylpyridin ( $= \text{L}'$ ) im entsprechenden Verhältnis erhalten. Der tetraedrische  $(\text{L}')\text{HGaCl}_2$ -Komplex ist stabil, aber der

näherungsweise trigonal-bipyramidale  $(L')_2HGaCl_2$ -Komplex spaltet in siedendem Toluol Wasserstoff ab, wobei sich in einer Dehydrokupplung zwischen zwei Galliumkernen ein dinukleares Produkt bildet. Dieses kann durch Kristallisation vom überschüssigen Liganden abgetrennt werden. Das farblose Kopplungsprodukt  $(L')Cl_2Ga-GaCl_2(L')$  weist mit einem Schmelzpunkt von  $228^\circ C$  eine hohe thermische Stabilität auf (Schema der Darstellung in Abbildung 7).<sup>[14]</sup>



**Abbildung 7.** Synthese von Galliumhydridkomplexen des 3,5-Dimethylpyridin ( $L'$ ) und Dehydrokupplung von  $(L')GaHCl_2$ .

Ga-Ga-Bindungen enthaltende Galliumamidinate lassen sich auch durch direkte Umsetzung von Lithiumamidinaten mit subvalentem Galliumiodid (sog. Green's Galliumiodid<sup>[15]</sup>, „GaI“) darstellen. Je nach eingesetztem Amidinat sind unterschiedliche Strukturen adressierbar. So nehmen die Liganden bei Umsetzung mit Lithium- $N,N'$ -bis(2,6-diisopropylphenyl)acetamidinat terminale Positionen an der Ga-Ga-Bindung ein. Mit Lithium- $N,N'$ -dicyclohexylneopentylamidinat, das sterisch weniger anspruchsvoll ist, lässt sich ein stabilisiertes Trigallan darstellen (Abbildung 8).<sup>[16]</sup>

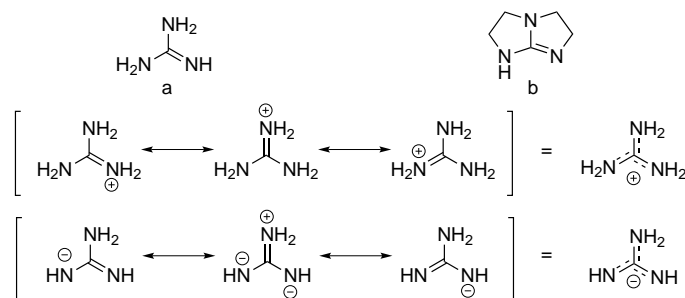


**Abbildung 8.** Di- und Trigallan ausgehend von Amidinaten und Green's Galliumiodid.

## 2.3 Bizyklische Guanidinatliganden zur Stabilisierung subvalenter Hauptgruppenelementverbindungen

Den Amidinen nah verwandt ist die Verbindungsklasse der Guanidine, deren Grundstruktur sich von der namensgebenden organischen Base Guanidin ableitet. Sie gehören zu den stärksten bekannten organischen Basen. Die Basizität ihres einfachsten Vertreters, des oben genannten Guanidins, ist der der Alkalilaugen vergleichbar ( $pK_B = 0,3$ ). Das Guanidinat anion kann seine Ladung ebenso wie das Guanidiniumkation sehr effektiv über das Molekül delokalisieren (Abbildung 9).

Mit Hilfe von Guanidinat substituente n lassen sich subvalente Spezies stabilisieren. So konnte unter Verwendung sterisch anspruchsvoller (azyklischer) Guanidinate die erste stabile dimere Magnesium(I)-Verbindung mit einer direkten Mg-Mg-Bindung dargestellt werden.<sup>[17]</sup> Ebenso eignen sich Guanidinate und Amidinate zur Synthese monomerer Gallium(I)-Komplexe, die sich als Carbenanaloga beschreiben lassen.<sup>[18]</sup>



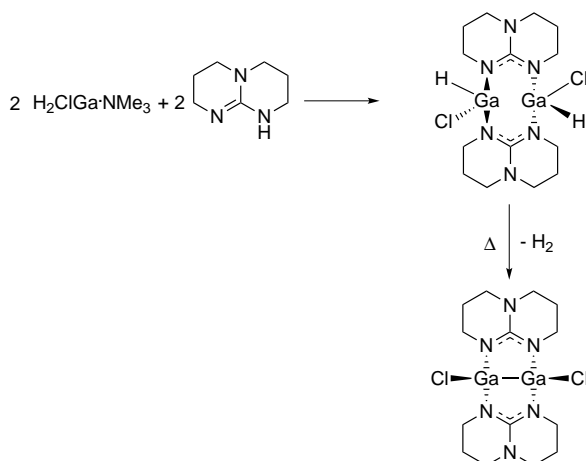
**Abbildung 9.** Oben: Guanidin (a) und das bizyklische Guanidin Htbo (1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en) (b). Darunter: Mesomere Grenzstrukturen des Guanidiniumkations und Guanidinateanions.

In azyklischen Guanidinen spielen in vielen Fällen sterische Wechselwirkungen eine vorherrschende Rolle, was dazu führt, dass die Substituenten am tertiären Stickstoffatom in eine zur Amidinateinheit orthogonale Position gezwungen werden. Dahingegen ist in den bizyklischen Derivaten der Guanidine eine Rotation um die C-N-Bindungen durch das Ringsystem nicht möglich, wodurch sie in einer *E<sub>anti</sub>*-Konformation fixiert sind und eine Isomerisierung der C=N-Doppelbindung nicht stattfinden kann. Eine Folge der konformellen Fixierung ist, dass die freien Elektronenpaare in den bizyklischen Guanidinen in ihrer Ausrichtung relativ fixiert und je nach Ringgröße parallel oder nach außen gerichtet sind.<sup>[19]</sup>

Das bizyklische Guanidin mit der weitesten Verwendung stellt hppH dar. Diese kommerziell erhältliche Verbindung besteht aus zwei Sechsringen und wird unter anderem in der organischen Synthese als Base verwendet. In deprotonierter Form kann es an vielen Metallen als Ligand fungieren. Eine der ersten Anwendungen dieser Spezies erwuchs aus dem Wunsch

robustere Liganden als Amidinate bei der Synthese dinuklearer „paddle-wheel“ Komplexe zur Stabilisierung von Mehrfachbindungen zwischen Metallen einzusetzen.<sup>[20]</sup> Dies war sehr erfolgreich und hat den Zugang zu einer Vielfalt an Verbindungen eröffnet, die mit anderen verbrückenden Liganden nicht erhalten werden konnten. Zu diesen gehören unter anderem die erste Verbindung mit einer Nb≡Nb Dreifachbindung<sup>[21]</sup>, die erste dinukleare Pd(III)-Verbindung<sup>[22]</sup> und der erste strukturell charakterisierte „paddle-wheel“ Komplex mit einem Os<sub>2</sub><sup>7+</sup> Kern.<sup>[23]</sup> Diese Ergebnisse belegen die Fähigkeit des hpp<sup>-</sup> Anions zur Stabilisierung einer M<sub>2</sub><sup>n+</sup> Einheit.

Die Umsetzung von Ga(III)-Verbindungen mit hppH führt zu dimeren hpp-verbrückten Verbindungen. Das erste so erhaltene stabilisierte Galliumhydrid ist [{GaCl(μ-hpp)H}<sub>2</sub>]. In der Struktur dieser Verbindung liegen die zwei CN<sub>3</sub>-Gruppen genau parallel und annähernd koplanar, wobei ein Galliumatom oberhalb und eines unterhalb dieser Ebene liegt. Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von hppH mit Trimethylaminchlorogallan (H<sub>2</sub>GaCl·NMe<sub>3</sub>) bei tiefen Temperaturen und zersetzt sich bei Raumtemperatur unter H<sub>2</sub>-Abspaltung vermutlich zu [{GaCl(μ-hpp)}<sub>2</sub>], wobei das Produkt der Zersetzung nicht isoliert werden konnte (Abbildung 10).<sup>[24]</sup>

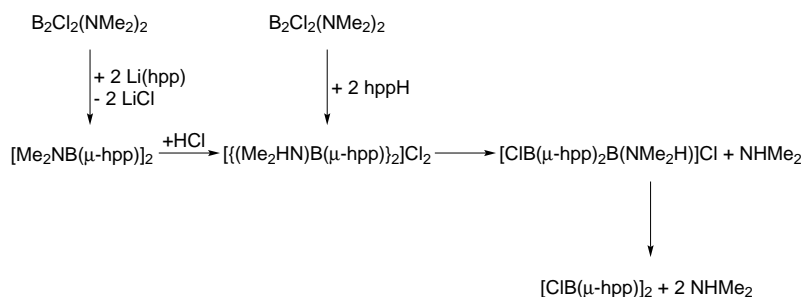


**Abbildung 10.** Das guanidinatstabilisierte Galliumhydrid [{GaCl(μ-hpp)H}<sub>2</sub>].

Bedingt durch die hohe Empfindlichkeit der Galliumhydridverbindungen konzentrierte sich die Forschung im Folgenden auf die analogen Borverbindungen. Eine der ersten hpp-stabilisierten Diboran(4)-Verbindungen die synthetisiert wurden stellt [{(Me<sub>2</sub>HN)B(μ-hpp)}<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> dar, das durch Umsetzung des Diboran(4)-Derivats B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit hppH erhalten werden kann. Durch Einsatz des hpp<sup>-</sup>-Anions ist es gelungen neutrale, di- und monokationische Derivate darzustellen (Abbildung 11).<sup>[25]</sup> In diesen Verbindungen nehmen die direkt miteinander verbundenen zwei Bor- und vier Stickstoffatome eine dachartige Struktur mit B-B-Abständen zwischen 170,6 pm (in [ClB(μ-hpp)<sub>2</sub>B(NMe<sub>2</sub>H)]Cl) und 179,7 pm (in [ClB(μ-hpp)<sub>2</sub>])



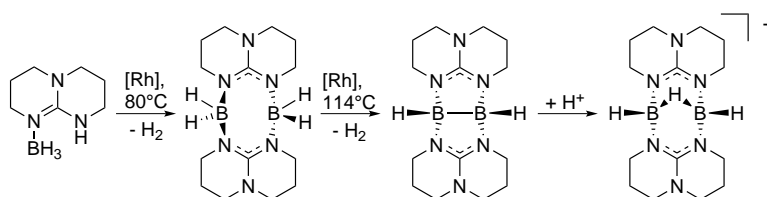
ein.



**Abbildung 11.** Dinukleare B(II)-Verbindungen ausgehend von  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$  und hppH bzw.  $[\text{Li}(\text{hpp})]$ .

Das Addukt  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ , das aus der Umsetzung von Trimethylaminboran  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$  mit hppH erhalten werden kann, lässt sich sowohl thermisch als auch katalytisch dehydrieren. Thermische Dehydrierung bei  $80^\circ\text{C}$  führt dabei zu  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ , das sich kristallisieren lässt und einem zweiten Borhydrid, eventuell  $[(\kappa^2\text{N-hpp})\text{BH}_2]$ . Auch in  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  nehmen die beiden  $\text{BH}_2$  Gruppen die Positionen ober- und unterhalb der näherungsweise Ebene der Guanidinatringe in einer sesselartigen Konformation ein, womit ihre Struktur der des vorher genannten Galliumguanidinats  $\{[\text{GaCl}(\mu\text{-hpp})\text{H}]\}_2$  gleicht.<sup>[26]</sup>

Unter Katalyse mit  $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})\text{Cl}]_2$  als Präkatalysator führt die Dehydrierung bei  $110^\circ\text{C}$  zu  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (siehe Abbildung 12). Bei Verwendung von 10 mol%  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  erfolgt die gleiche Reaktion bereits bei  $60^\circ\text{C}$  in einer Reaktionszeit von 12 Stunden. Auf thermischem Weg gelingt die Dehydrierung zu dieser Diboran(4)-Verbindung dahingegen auch bei höheren Temperaturen nicht.

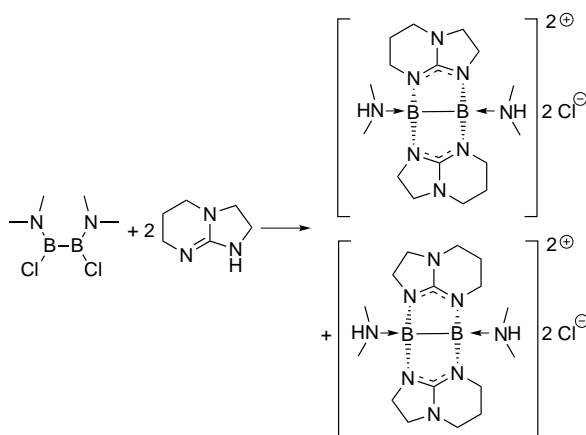


**Abbildung 12.** Schema der Dehydrierung des Boranaddukts  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$  mit anschließender Protonierung des dimeren Produkts.

In folgenden Versuchen ist es gelungen die doppelt basenstabilisierte Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  durch Umsetzung mit Iod in Toluol zu protonieren. Hierbei konnte das  $\text{B}_2\text{H}_5^+$  Analogon  $[\text{B}_2\text{H}_3(\mu\text{-hpp})_2]^+\text{I}^-$  erhalten werden. Der B-B-Abstand in der Verbindung mit Iodidanion beträgt 222,9 pm und ist somit deutlich größer als die für  $\text{B}_2\text{H}_5^+$  berechneten Werte (151,8 pm<sup>[27]</sup> bzw. 150,2 pm).<sup>[28]</sup> Dies wird damit erklärt, dass die

B-H-B-Bindung im  $[B_2H_3(\mu\text{-hpp}_2)]^+$ -Kation, wie die im Diboran  $B_2H_6$ , als Dreizentren-Zweielektronen-Bindung beschrieben werden kann, während die Bindung zwischen den beiden Boratomen und den drei verbrückenden Wasserstoffatomen im  $B_2H_5^+$  alle fünf Zentren umschließt.

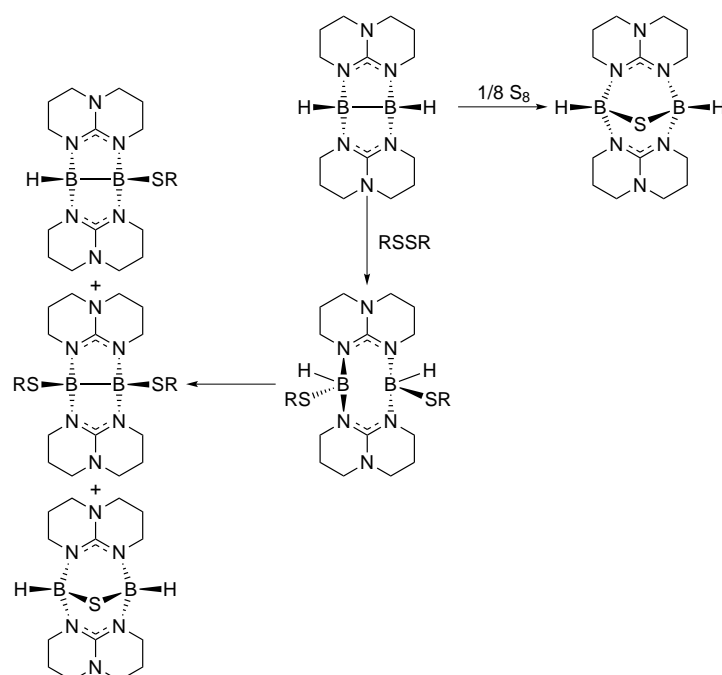
Auch mit den bizyklischen Guanidinen Htbo (1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]-oct-4-en) und Htbn (1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en) wurden bereits Boranaddukte dargestellt und erfolgreich (thermisch) dehydriert. Die entstehenden Dimere  $[H_2B(\mu\text{-tbo})]_2$  und  $[H_2B(\mu\text{-tbn})]_2$  nehmen im Feststoff beide eine bootartige Konformationen ein. Des Weiteren konnte das dinukleare B(II)-Dikation  $\{[HMe_2N]B(\mu\text{-tbn})\}_2\}^{2+}$  durch Reaktion von Htbn mit der Diboran(4)-Verbindung  $B_2Cl_2(NMe_2)_2$  erhalten werden (Abbildung 13). Beide möglichen Isomere werden zu gleichem Anteil gebildet wobei der B-B-Abstand des Isomers in dem ein Borzentrum an beide Fünfringe und das andere an beide Sechsringe gebunden ist mit 180,1 pm länger ist als im hpp-Derivat (174,6 pm).<sup>[29]</sup>



**Abbildung 13.** Darstellung des dinuklearen B(II)-Dikations  $\{[HMe_2N]B(\mu\text{-tbn})\}_2\}^{2+}$ .

Auch die Chemie der Diboran(4)-Verbindung  $[HB(\mu\text{-hpp})]_2$  wurde weiter erschlossen. So reagiert die Verbindung mit elementarem Schwefel unter oxidativer Sulfurierung der B-B-Bindung unter Ausbildung der Spezies  $\{[HB(\mu\text{-hpp})]_2(\mu\text{-S})\}$ . Mit den Disulfiden  $Ph_2S_2$  und  $Bn_2S_2$  entstehen neben dem oxidativen Insertionsprodukt von Schwefel in die B-B-Bindung ( $\{[HB(\mu\text{-hpp})]_2(\mu\text{-S})\}$ ), auch zwei Substitutionsprodukte,  $[HB(\mu\text{-hpp})_2SR]$  und  $[RSB(\mu\text{-hpp})]_2$  (Schema der Sulfurierung siehe Abbildung 14).<sup>[30]</sup> Diese Reaktionen zeigen aufgrund der intermediär entstehenden Polysulfidationen einen interessanten Farbverlauf.

An  $[HB(\mu\text{-hpp})]_2$  konnte auch das erste Beispiel eines Zinkalkylkomplexes und das zweite Beispiel eines Zinkhalogenidkomplexes an einem neutralen Borhydridliganden gezeigt werden. Die Komplexe  $[ZnCl_2\{HB(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ,

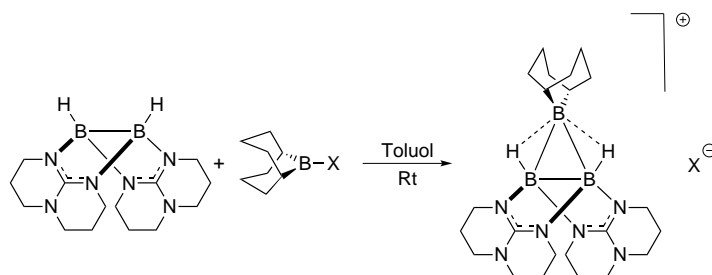


**Abbildung 14.** Reaktionen von  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  mit Schwefel und Disulfiden ( $\text{R} = \text{Ph}$  oder  $\text{Bn}$ ).

$[\text{ZnBr}_2\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$  und  $[\text{ZnMe}_2\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]$  wurden durch Umsetzung des Diboran(4)-Dimers mit Zinkchlorid, Zinkbromid und Dimethylzink erhalten und vollständig charakterisiert. In einer detaillierten Analyse der Bindungsverhältnisse wurden Hinweise darauf gefunden, dass in diesen Verbindungen neben den B-H-Bindungen auch die B-B-Bindung an der komplexen Bindungssituation beteiligt ist.<sup>[31]</sup>

Durch Umsetzung mit *N*-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl (9-BBN) bis-(trifluormethansulfonyl)imid und -trifluormethansulfonat, die als Quellen hoch elektrophiler Boroniumionen genutzt werden, konnte ein drittes Boratom an die B-B-Bindung addiert werden. Die entstandene Verbindung wurde kristallographisch und spektroskopisch (Infrarot und NMR) charakterisiert. Sie kann als doppelt basenstabilisiertes  $\text{B}_3\text{H}_6^+$ -Analogon aufgefasst werden (Abbildung 15). Dieses stellt den isoelektronischen Gegenpart zur kleinsten aromatischen organischen Verbindung, dem  $2\pi$ -System  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , dar.<sup>[32]</sup>

Des Weiteren konnten Übergangsmetallkomplexe mit  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  als Liganden dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Als Metallfragmente dienten hierbei Metalle der Gruppen 6 und 9, wobei Komplexe der allgemeinen Form  $[\text{M}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{CO})_4]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$  oder  $\text{W}$ ) und  $[\text{M}(\text{cod})\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Rh}$  oder  $\text{Ir}$ ) erhalten wurden. Detaillierte Untersuchung der Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen zeigten, dass die Bindungen in den Verbindungen der Gruppe 6 hauptsächlich über die B-



**Abbildung 15.** Reaktion von  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  mit Boroniumionen ( $X = \text{NTf}_2$  oder  $\text{OTf}$ ).

H-Bindungen zustande kommt, während die Metall-Ligand-Wechselwirkung in den Komplexen der Gruppe 9 als eine frühe Stufe der oxidativen Addition der B-B-Bindung unter Ausbildung von Diborylverbindungen aufgefasst werden kann.<sup>[33]</sup>

## 2.4 Gruppe 13 Elementhydride und mögliche Anwendungen<sup>[1,34]</sup>

Allen Gruppe 13 Elementhydriden ist als Elektronenmangelverbindungen die Neigung zur Aggregation und zur Bildung von Donor-Akzeptor-Addukten gemein. In Form monomerer Spezies lassen sie sich allenfalls als Reaktionszwischenprodukte, kurzlebige Spezies in der Gasphase oder metastabile Teilchen in der Tieftemperaturmatrix nachweisen. Die Neigung zur Aggregation führt besonders im Fall der (Poly-)Borane zu einer großen Vielfalt an möglichen Strukturen, deren einfachsten Vertreter das Dimer  $\text{B}_2\text{H}_6$  („Diboran“) darstellt. Der Elektronenmangel wird in diesen Verbindungen nach Lipscomb (Nobelpreis 1976) durch die Bildung von B-H-B- und B-B-B-Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen, neben „klassischen“ B-H- und B-B-Zweielektronen-Zweizentrenbindungen, ausgeglichen.<sup>[35]</sup>

Anders als Bor bildet Aluminium nur eine isolierbare Wasserstoffverbindung der Formel  $\text{AlH}_3$ , die zudem nicht dimer wie  $\text{BH}_3$ , sondern polymer vorliegt, wobei bislang fünf kristalline und einige amorphe Formen bekannt sind. In Form organischer Derivate existieren allerdings auch einige höhere Alane mit Al-Al-Bindungen, in denen das Aluminium gewöhnlicherweise in Oxidationsstufen  $\leq +\text{II}$  vorliegt.

Gallan wurde bereits erwähnt, soll aber hier noch einmal rekapituliert werden. In der Gasphase ist es analog zu Boran  $\text{BH}_3$  dimer gebaut (zwei  $\text{GaH}_4$ -Tetraeder mit gemeinsamer Kante;  $\text{KZ}_{\text{Ga}} = 4$ ;  $\text{D}_{2d}$ -Symmetrie). Entsprechendes gilt für in Inertgas verdünnte Tieftemperaturkondensate. In Lösung sowie in der festen und flüssigen Phase liegt Gallan in höheroligomerer Form vor und ist tetramer oder polymer gebaut, wobei es anders als Aluminium die Koordinationszahl 4 beibehält. Die Struktur ist möglicherweise

der des gemischten Hydrids  $[\text{BGaH}_6]_n$  analog. Die subvalenten Hydride Gallilylen ( $\text{GaH}$ ), Indylen ( $\text{InH}$ ) und Thallylen ( $\text{TlH}$ ) dimerisieren, wie auch Aluminilylen ( $\text{AlH}$ ; in der Tieftemperaturmatrix), zu Verbindungen der Form  $[\text{E}(\mu\text{-H})_2\text{E}]$  ( $\text{E} = \text{Al, Ga, In}$  oder  $\text{Tl}$ ) und nicht wie Borylen zu diradikalischem Diboren  $\text{HB}\div\text{BH}$ . Bei Bestrahlung ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) lassen sich  $(\text{GaH})_2$  und  $(\text{InH})_2$  in energiereichere, nichtlineare und nichtradikalische Dimere der Form  $\text{HE}=\text{EH}$  überführen, die sich wiederum durch Bestrahlung bei niedrigeren Wellenlängen ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) zurück in die Ausgangsverbindungen überführen lassen.

Die Hydride der Oxidationsstufe +II (Gallyl, Indyl und Thallyl;  $[\text{EH}_2]$ ) sind gewinkelt aufgebaut. Ihre Dimere lassen sich als  $\text{E}^+\text{EH}_4^-$  formulieren, wobei diese Beschreibung ebenfalls auf das entsprechende Aluminiumderivat  $(\text{AlH}_2)_2$ , aber nicht auf die Borverbindung  $(\text{BH}_2)_2$  zutrifft (letztere entspricht  $\text{H}_2\text{B}-\text{BH}_2$ ).

Strukturelle Untersuchungen an festen  $\text{MH}_3$ -Einheiten ( $\text{M} = \text{Aluminium}$  oder  $\text{Gallium}$ ) führten in den letzten 15 Jahren zu einer Fülle an Informationen über deren Lewisbaseaddukte und in jüngerer Zeit zur Charakterisierung der Lewisbaseaddukte des  $\text{InH}_3$ .<sup>[36]</sup> Dies erlaubte den systematischen Vergleich derartiger Systeme im Bezug auf das jeweilige Metallzentrum. So ist die im Vergleich zu Aluminium höhere Elektronegativität des Gallium bei ähnlichem Ionenradius als Folge der „*d-Block Kontraktion*“ für die niedrigere Lewisazidität des  $\text{GaH}_3$  im Vergleich zum  $\text{AlH}_3$  und die weniger hydridische Natur der Gallium-Wasserstoff-Bindung verantwortlich.<sup>[37]</sup> Zum Beispiel bevorzugt Gallan in seinen Addukten typischerweise niedrigere Koordinationszahlen als Alan (vier oder fünf, statt fünf bis sechs). Der Vergleich der fünffach koordinierten Bis(trimethylamin)addukte  $(\text{Me}_3\text{N})_2\cdot\text{MH}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}$  oder  $\text{Ga}$ ) zeigt unterschiedliche thermische Stabilitäten. Während der Alan-Komplex bei Raumtemperatur stabil ist, verliert das Gallan bereits bei Temperaturen über  $-23^\circ\text{C}$  Trimethylamin unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ .<sup>[38,39]</sup> Des Weiteren liegt das Metallzentrum in Trimethylamingallan ( $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ ) vierfach koordiniert vor, wohingegen die Aluminiumspezies zu  $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3]_2$  Dimeren aggregiert, in denen die Koordinationsgeometrie durch schwache  $\text{Al}\cdots\text{H}\cdots\text{Al}$  Wechselwirkungen erweitert wird.<sup>[40,41]</sup> Die Tatsache, dass die Elektronegativität des Indiums eher der des Galliums als der des Aluminiums gleicht, legt nahe, dass die Indium-Wasserstoff-Bindungen ebenfalls weniger polar sein sollten als die Aluminium-Wasserstoff-Bindungen. Daneben übt der bedeutend größere Ionenradius des  $\text{In(III)}$  ebenfalls einen hohen Einfluss auf die Koordination aus. Dies zeigt sich deutlich an den Strukturen der  $\text{Cy}_3\text{P}$ -Addukte: Während  $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{GaH}_3$  die erwartete vierfach koordinierte Geometrie einnimmt<sup>[42]</sup> und auch  $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{AlH}_3$ , wohl aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des  $\text{Cy}_3\text{P}$ , ebenfalls in eine vergleichbare Struktur gezwungen wird,<sup>[43]</sup> ist der Indankomplex zur Koordination eines weiteren Moleküls des Phosphins unter Bildung des fünffach koordinierten  $(\text{Cy}_3\text{P})_2\cdot\text{InH}_3$  in der Lage.<sup>[44]</sup>

Grundlegende Forschung auf dem Gebiet der Gruppe 13 Elementhydride hat Auswirkungen auf mehrere Bereiche mit potenziellen Anwendungen. Dazu gehören unter anderem die Transferhydrierung, die Herstellung von Präkursormaterialien in der Keramikherstellung, die Wasserstoffspeicherung und die Synthese von Polymeren, die sich aus Elementen der Gruppen 13 und 15 zusammensetzen und die von besonderem Interesse für die Halbleiterherstellung sind. Diese sogenannten III-V-Verbindungshalbleiter besitzen gegenüber Siliziumhalbleitern den Vorteil, dass sich ihre Bandlücke über die Materialzusammensetzung variieren lässt, wodurch sich ihre elektronischen Eigenschaften gezielt verändern lassen. Des Weiteren besitzen die meisten III-V-Materialien einen direkten Bandübergang, wohingegen Silizium und Germanium indirekte Bandübergänge aufweisen. Dies macht sie für viele elektronische und optoelektronische Anwendungen interessant. Hydridverbindungen der Gruppe 13, deren Strukturen ebenfalls Atome der Gruppe 15 enthalten, besitzen Potenzial als „single-source precursor“ (SSP) in der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) zur Darstellung neuer ungewöhnlicher Kristallstrukturen (Phasen) oder auf anderem Weg schwierig darzustellenden Materialien, Verwendung zu finden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$ (**I**)

$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  (**I**) wird durch Umsetzung einer Lösung von Trimethylamin-gallan  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  in Diethylether mit der Lösung des bicyklischen Guanidins in Toluol bei tiefen Temperaturen dargestellt.

Der Reaktionsverlauf setzt sich vermutlich aus folgenden Schritten zusammen: Zu Beginn erfolgt ein Austausch der Lewisbase, wobei das schwächer gebundene Trimethylamin durch die stärkere Guanidinbase vom Gallan verdrängt wird. Rechnungen<sup>[45]</sup> und experimentelle Ergebnisse<sup>[29]</sup> weisen darauf hin, dass anschließend eine Dehydrierung zu einem instabilen Zwischenprodukt der Form  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbo})]$  erfolgt. Im Gegensatz zu den bereits etablierten Borverbindungen  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{Htbo}$  und  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$  erfolgt die Dehydrierung des Guanidin-Gallan-Addukts bereits bei tiefen Temperaturen vollständig. Anschließend stabilisiert sich die instabile Zwischenstufe durch Dimerisierung. Abbildung 16 zeigt das allgemeine Schema des Reaktionsverlaufs.

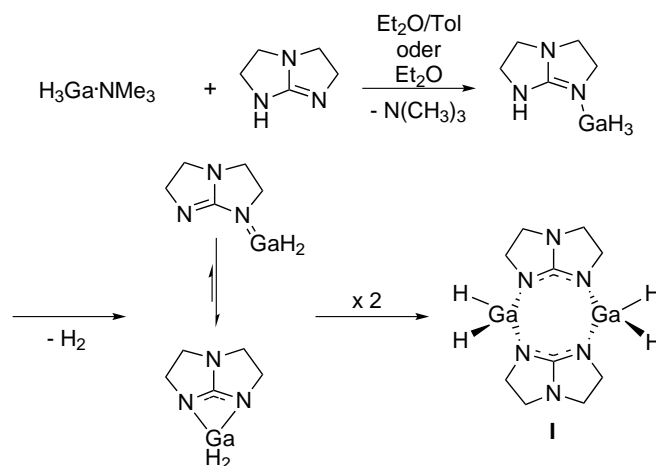
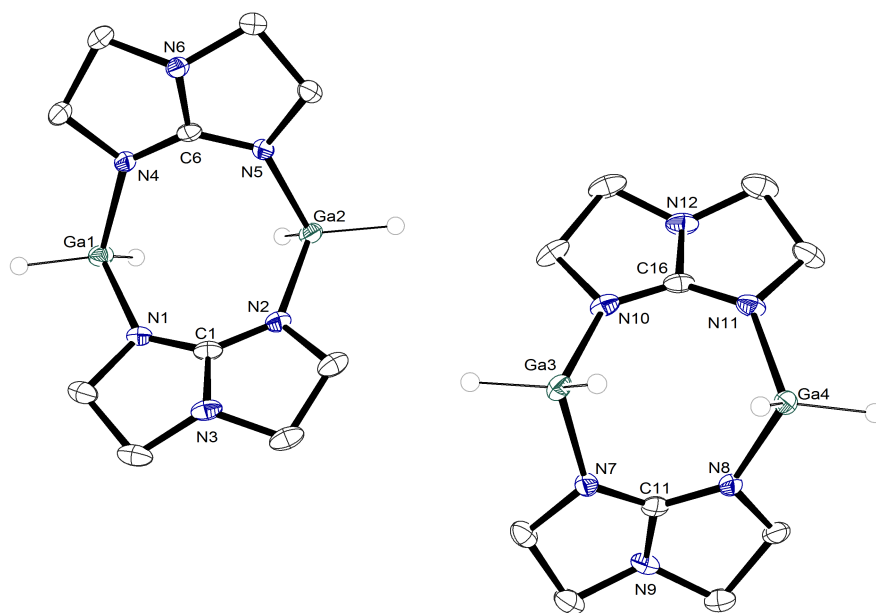


Abbildung 16. Schema der Darstellung von **I**.

Verbindung **I** kann durch entsprechende Wahl des Reaktionsmediums sowohl in kristalliner Form (aus einer Mischung von Toluol und Diethylether), als auch als amorpher Feststoff (aus Diethylether) in mittleren Ausbeuten gewonnen werden, wobei im letzteren Fall die Ausbeute höher (ca. 50 % d. Th.) und die Empfindlichkeit der Substanz geringer ist als im kristallinen Material. In Suspensionen (Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$ , ACN, DCM) ist ab ca.  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  Zersetzung der Substanz unter Wasserstoffentwicklung zu einem schwerlöslichen weißen Feststoff zu beobachten. Die amorphe Verbindung zeigt unter Schutzgasatmosphäre im lösungsmittelfreien Zustand bei Raumtemperatur über mehrere Tage keine Anzeichen von Zersetzung. Bei trockenem Erhitzen ist die Verbindung gegenüber erhöhten Temperaturen bis ca.  $80\text{ }^\circ\text{C}$  über min-

destens einige Stunden beständig. Bedingt durch ihre komplexe Zusammensetzung und ihre geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte die Struktur der Zersetzungsprodukte bislang nicht näher bestimmt werden. Die röntgenographisch erhaltene Struktur von **I** zeigt Abbildung 17. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.



**Abbildung 17.** Molekülstruktur von  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  **I**. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Elementarzelle zeigt zwei leicht unterschiedliche Moleküle, die in einer Bootstruktur vorliegen. Die zwei Galliumatome sind zwischen 373,9(2) und 368,9(3) pm voneinander entfernt. Die Ga-N-Bindungslängen reichen von 187,2(2) (Ga1-N1) bis 195,5(2) (Ga4-N8) pm. Der N-Ga-N-Winkel liegt zwischen 102,50(9) und 105,18(9)°.

Trotz beschränkter Löslichkeit ist es möglich die Verbindung mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie zu untersuchen. Das in Abbildung 18 gezeigte Spektrum wurde bei 200 MHz und  $-40^\circ\text{C}$  in  $d_8$ -Toluol aufgenommen. Es zeigt drei Signale: Zwei Triplets bei 2,16 und 3,58 ppm ( $^3J_{HH} = 7,3$  Hz) mit gleichen Integralen und ein breites Signal bei 5,42 ppm mit ungefähr dem halben Integral eines Triplets. Aufgrund der bekannten Struktur lassen sich die Triplets den Methylenprotonen der Guanidinatliganden zuordnen, die durch die annähernde  $C_{2v}$ -Symmetrie der Verbindung zu zwei Gruppen von jeweils acht Atomen zusammen fallen. Das breite Signal liegt in dem Bereich, in dem man galliumgebundene Wasserstoffkerne erwartet und wird diesen zugeordnet.



**Tabelle 1.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von **I**.

Ga1-N1	187,2(2)	N3-C1	133,1(3)
Ga1-N4	194,9(2)	N4-C6	132,2(3)
Ga2-N2	189,7(2)	N5-C6	131,3(3)
Ga2-N5	192,70(19)	N6-C6	137,5(3)
Ga3-N7	192,5(2)	N7-C11	131,5(3)
Ga3-N10	192,2(2)	N8-C11	132,0(3)
Ga4-N8	195,5(2)	N9-C11	137,3(3)
Ga4-N11	187,5(2)	N10-C16	132,7(3)
N1-C1	130,1(3)	N11-C16	129,6(3)
N2-C1	132,8(3)	N12-C16	134,0(3)
Ga1...Ga2	373,9(2)	Ga3...Ga4	368,9(3)
N1-Ga1-N4	105,18(9)	N1-C1-N2	134,7(2)
N2-Ga2-N5	103,04(9)	N4-C6-N5	133,0(2)
N7-Ga3-N10	102,50(9)	N7-C11-N8	133,0(2)
N8-Ga4-N11	103,55(9)	N10-C16-N11	134,1(2)

Die Schwingungsspektren (IR und Raman) der Verbindung zeigen zwei intensive Absorptionen bei ungefähr 1911 und 1857  $\text{cm}^{-1}$ . Dieser Bereich ist typisch für  $\nu(\text{Ga-H})$ -Schwingungen in Ga(III)-Hydriden; vgl.  $[\text{H}_2\text{GaO}^t\text{Bu}]_2$  (1906  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[46]</sup> und  $[\text{H}_2\text{GaOC}(\text{H})^t\text{Bu}]_2$  (1918  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[47]</sup>. Im Infrarotspektrum erscheint ein weiteres Paar intensiver Banden bei ca. 700/635  $\text{cm}^{-1}$ , die sich  $\delta(\text{GaH}_2)$ -Deformationsschwingungen zuordnen lassen. Die  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung der Guanidinatliganden führt im Infrarotspektrum zu einer starken Absorption bei 1627  $\text{cm}^{-1}$ , die im Ramanspektrum nicht beobachtet wird. Generell zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Spektren mit dem berechneten. Abbildung 19 zeigt einen Vergleich von IR- und Ramanspektrum, Abbildung 20 eine Gegenüberstellung von gemessenem und berechnetem Infrarotspektrum.

Die massenspektrometrische Untersuchung der in Toluol gelösten Substanz mittels LIFDI zeigt ein Signal bei  $m/z = 362$ , das einem Fragment der formalen Zusammensetzung  $[\text{Ga}(\text{tbo})\text{H}]_2$  zugeordnet werden kann.

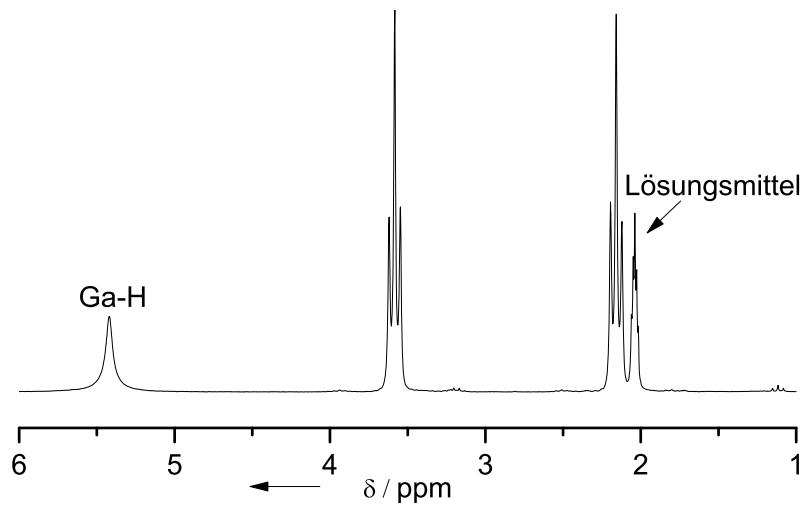


Abbildung 18.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz,  $d_8$ -Toluol, 233 K) von **I**.

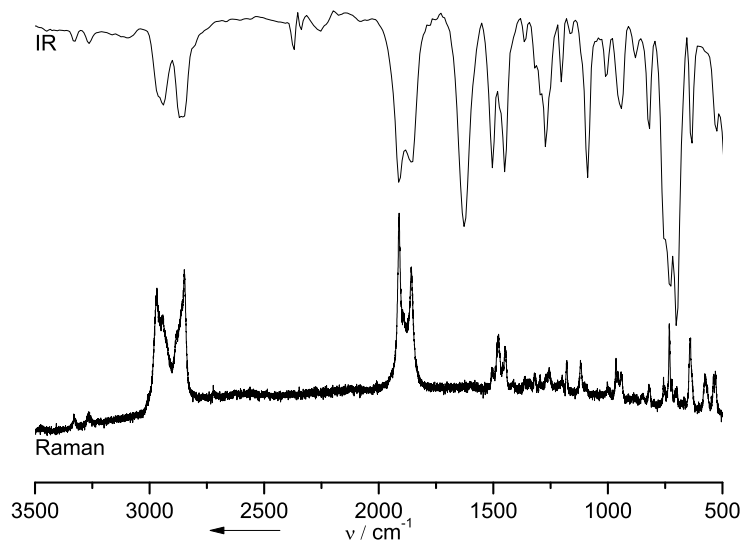
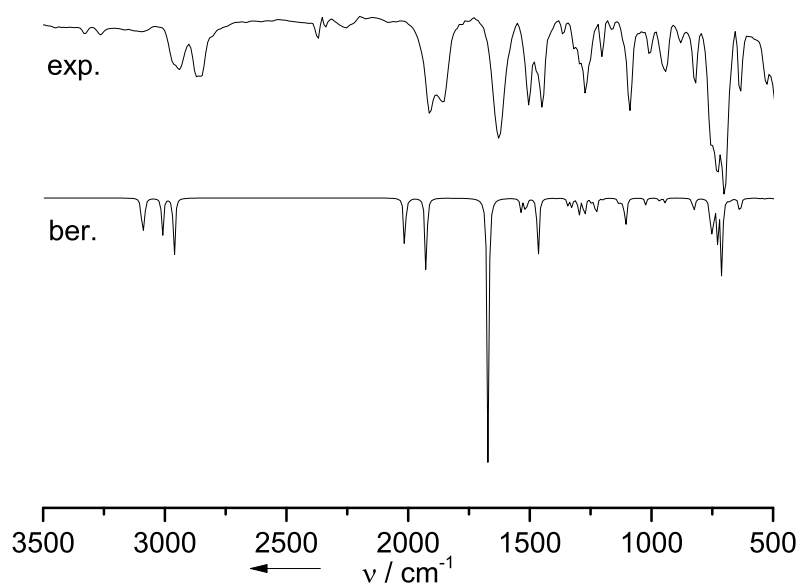


Abbildung 19. Vergleich des Infrarot- (KBr-Pressling) und des Ramanspektrums (Feststoff, Anregung bei 514 nm) von **I**.



**Abbildung 20.** Vergleich des experimentellen und des berechneten (b3lyp/6-311++g(2d, 2p)) Infrarotspektrums von **I**.

### 3.2 $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$ (II)

Im Gegensatz zu der Synthese von **I** ist es nicht möglich **II** durch einfache Umsetzung von Trimethylamingallan mit hppH zu erhalten. Zwar erfolgt auch bei dieser Umsetzung im ersten Schritt ein Austausch der Base Trimethylamin gegen die Guanidinbase am Gallan (hier) zum Addukt  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{hppH}$ , jedoch zersetzt sich dieses bei Temperaturen über  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zu einem bislang undefinierbaren Gemisch temperatur- und feuchtigkeitsempfindlicher Produkte. Da angenommen werden kann, dass selbst bei tiefen Temperaturen ( $T \leq -20\text{ }^\circ\text{C}$ ) mehrere miteinander konkurrierende Reaktionswege vorhanden sind, gilt es eine Möglichkeit zu finden den gewünschten Reaktionsverlauf zu begünstigen. Hierzu erscheint der Einsatz eines bei tiefen Temperaturen aktiven Katalysators eine geeignete Möglichkeit zu bieten.

In der Tieftemperaturchemie wird der Möglichkeit, den Reaktionsverlauf durch den Einsatz eines Katalysators zu beeinflussen, bislang wenig Beachtung geschenkt, da die bei tiefen Temperaturen aktiven Reaktionsmischungen in der Regel keiner weiteren Absenkung der Reaktionsbarriere bedürfen und auch die Selektivität dieser Reaktionen durch thermodynamische Steuerung im Allgemeinen zu den gewünschten Produkten führt. Im vorliegenden Fall gilt es einen Katalysator zu finden, der bei Temperaturen unter  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  die Dehydrierung des  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{hppH}$  zur Zielverbindung begünstigt.

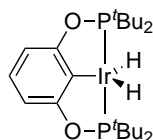
Aufgrund der Zusammensetzung des vorliegenden Edukts soll ein Katalysatorscreening mit Systemen, die Aktivität bei der Dehydrierung von Boranaddukten der Art  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHR}_2$  ( $\text{R} = \text{H}$  oder Alkyl) und/oder guanidinatverbrückten Boranen, wie  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  zeigen, durchgeführt werden. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl in Frage kommender Systeme. Die Eignung dieser Verbindungen zur Dehydrierung der dimeren Galliumguanidinatverbindungen wird an späterer Stelle behandelt. Im vorliegenden System aus hppH und Trimethylamingallan bei Temperaturen unter  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen die meisten der getesteten Systeme keine Aktivität. Dies kann in einigen Fällen damit erklärt werden, dass die eingesetzten Verbindungen Präkursor der eigentlich aktiven Spezies darstellen, die sich erst bei den zur Dehydrierung der Borverbindungen notwendigen Reaktionsbedingungen (v. a. erhöhte Temperatur) in die aktiven Spezies umwandeln. Eine weitere Erklärung bietet die sterische Hinderung des vorliegenden Gallanaddukts, vor allem im Vergleich zum unsubstituierten Amminboran  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ .

Von den untersuchten Verbindungen zeigt lediglich der Brookhartkatalysator  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  (Abbildung 21), der bereits erfolgreich zur Dehydrierung von Alkanen<sup>[54]</sup> und Aminoboranen<sup>[55]</sup> unter milden Bedingungen eingesetzt wurde, bei den vorliegenden tiefen Temperaturen bereits in einer Konzentration von 0,3 mol% Aktivität bei der Dehydrierung des Gallanaddukts. So entfärbt sich die tiefrote toluolische Katalysatorlösung bereits bei Zugabe zu einem Gemisch aus Trimethylamingallan und hppH in Toluol/Diethylether bei Temperaturen von ca.  $-95\text{ }^\circ\text{C}$ . Dies weist auf die oxidative

**Tabelle 2.** Übersicht über die getesteten Dehydrierungskatalysatoren (R = H oder Alkyl).

(Prä-)Katalysator	Substrat
$[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})_2]$	$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHR}_2$ [48]; $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ [28,30]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHR}_2$ [49]; $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ [28,30]
$[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$	$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHR}_2$ [50]
Enders Carben/ $[\text{Ni}(1,5\text{-cod})_2]$	$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHR}_2$ [51]
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ [52]	$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHR}_2$ [53]
$[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ [54]	$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ [55]

Addition von Wasserstoff an den roten Ir(III)-Komplex unter Bildung des farblosen Ir(V)-Komplexes  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_4]$  hin. [54] Dieser ist laut Literatur nur unter Wasserstoffüberdruck stabil und sollte unter den vorliegenden Bedingungen (tiefe Temperatur und gelöster Wasserstoff im Reaktionsgefäß) mit der Ausgangsverbindung in einem Gleichgewicht vorliegen, so dass stets aktiver Katalysator in der Reaktionslösung vorhanden ist.



**Abbildung 21.** Der Iridiumkatalysator  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ .

Aus der Reaktionslösung können bei  $-21\text{ }^\circ\text{C}$  Kristalle gewonnen werden, welche mittels röntgenographischer Untersuchung die Synthese von Verbindung **II** bestätigen. Diese ist empfindlicher als Verbindung **I** und beginnt sich in Lösung bereits ab  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  in zu zersetzen. Auch im lösungsmittelfreien Zustand ist die Substanz temperaturempfindlich und zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre innerhalb kürzester Zeit. Die Zersetzung führt dabei zu einem undefinierbaren Gemisch mehrerer schwerlöslicher Verbindungen. Abbildung 22 zeigt das Reaktionsschema der Darstellung von **II**.

Die Kristallstruktur von Verbindung **II** ist in Abbildung 23 dargestellt, ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Verbindung liegt im Kristall in einer Art Sesselkonformation vor, in der eine  $\text{GaH}_2$ -Gruppe oberhalb und eine unterhalb der allylischen N-C-N-Gruppen (N1-C7-N2) des Guanidinatbicyklus liegen.

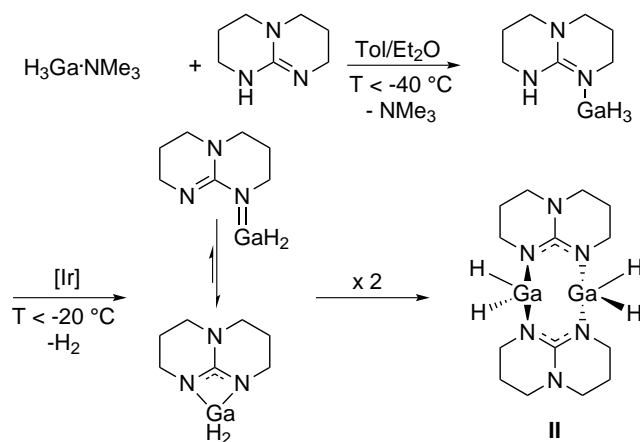


Abbildung 22. Schema der Darstellung von II.

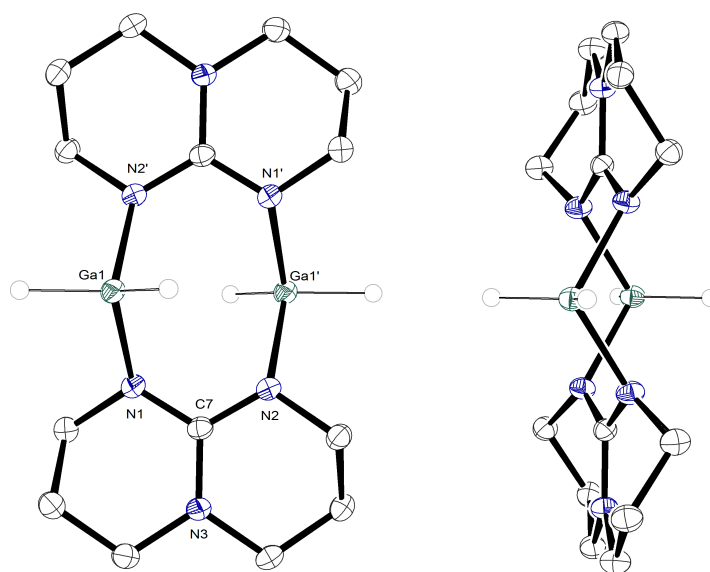


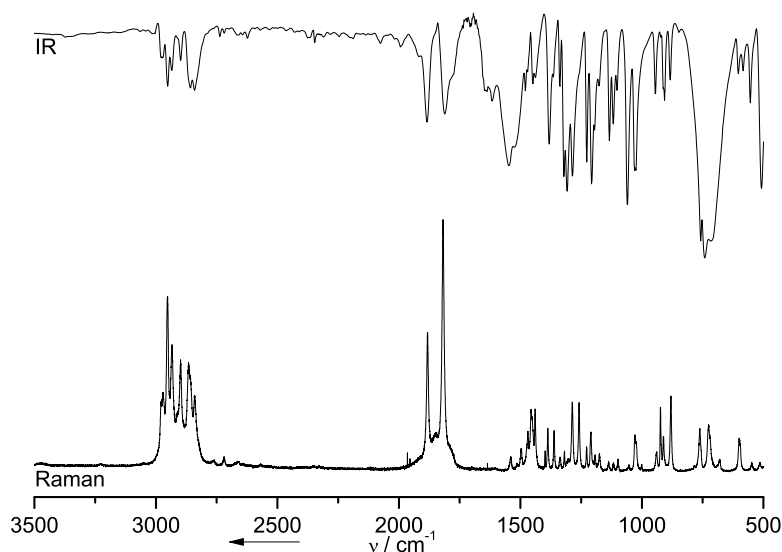
Abbildung 23. Molekülstruktur von  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$  II. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Das Infrarotspektrum weist zwei Banden in der typischen Region der  $\nu(\text{Ga-H})$ -Schwingungen eines Ga(III)-Hydrids auf ( $1884$  und  $1811\text{ cm}^{-1}$ ). Zusätzlich erscheint eine intensive Bande bei  $740\text{ cm}^{-1}$ , die den  $\delta(\text{GaH}_2)$ -Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann. Das Ramanspektrum zeigt zwei intensive Banden durch  $\nu(\text{Ga-H})$ -Schwingungen bei  $1882$  und  $1818\text{ cm}^{-1}$ , nahe den Absorptionsmaxima des entsprechenden Infrarotspektrums.

**Tabelle 3.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von **II**.

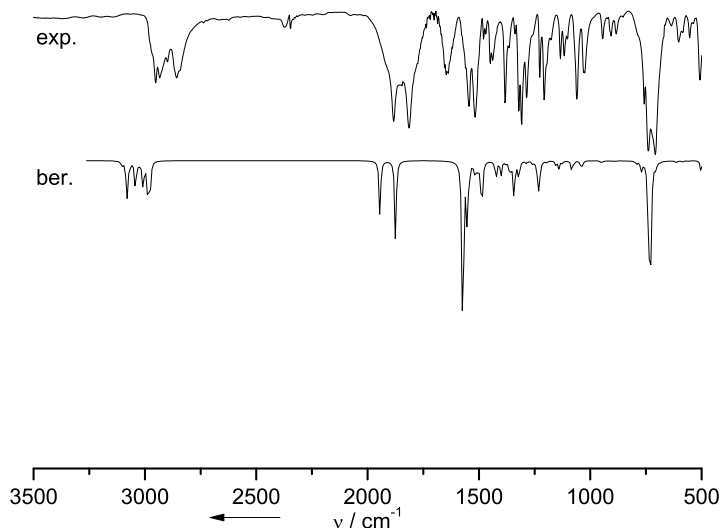
Ga-N1	196,34(16)	N1-Ga-N2'	111,76(7)
Ga-N2'	196,39(15)	H-Ga-H	123,5(16)
N1-C7	135,0(2)	Ga...Ga	345,4(3)
N2-C7	134,4(2)	N1-C7-N2	118,43(15)
N3-C7	136,5(2)		

Abbildung 24 zeigt einen Vergleich von IR- und Ramanspektrum, Abbildung 25 eine Gegenüberstellung von gemessenem und berechnetem Infrarotspektrum. Man erkennt trotz der hohen Empfindlichkeit der Substanz eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum.

**Abbildung 24.** Vergleich des Infrarot- (KBr-Pressling) und des Ramanspektrums (Feststoff, Anregung bei 514 nm) von **II**.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz in  $d_8$ -Toluol zeigt ein breites Signal bei  $\delta = 5,41$  durch die galliumgebundenen Wasserstoffatome und zusätzlich drei Signale bei  $\delta = 2,98$ ,  $2,47$  und  $1,41$ . Diese lassen sich den bizyklischen Guanidinatsubstituenten zuordnen.

Die Wirkung des Katalysators in Bezug auf die Bildung von **II** lässt sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bei variierender Temperatur qualitativ belegen. Abbildung 27 zeigt den spektroskopisch beobachteten Reaktionsverlauf in Mischungen von  $d_8$ -Toluol und  $d_{10}$ -Diethylether im Verhältnis 1:1,



**Abbildung 25.** Vergleich des experimentellen und des berechneten (b3lyp/def2-TZVP) Infrarotspektrums von **II**.

unkatalysiert und bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (0,7 mol% und 10 mol%) im Bereich der Signale der stickstoff- und galliumgebundenen Wasserstoffatome. Die in Klammern hinter der Temperatur aufgeführten Zahlen geben die Gesamtreaktionszeit der Mischung zum Zeitpunkt der Messung in Minuten an.

Im unkatalysierten Fall sind die Signale der NH-Protonen des Guanidinbicyklus zwischen  $\delta = 10$  und 8 und die Signale der galliumgebundenen Wasserstoffatome zwischen  $\delta = 6,5$  und 4,5 zu erkennen. In den Spektren der katalysierten Reaktionen treten die NH-Protonen hingegen nicht auf.

Das Signal im Spektrum der unkatalysierten Probe bei  $T = -40^\circ\text{C}$  um  $\delta = 6,15$  lässt sich zusammen mit dem Signal bei  $\delta = 8,51$  der Verbindung  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{hppH}$  zuordnen. Diese Spezies lässt sich aus einem Ansatz der unter  $-40^\circ\text{C}$  gehalten wird in Form hochempfindlicher Kristalle erhalten.

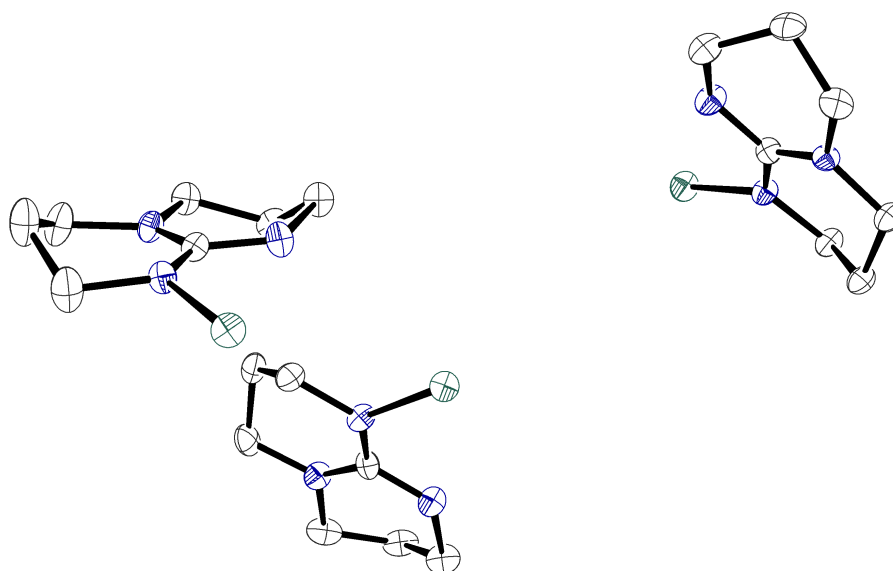
Betrachtet man zum Vergleich die Spektren der katalysierten Proben, so fällt das Fehlen der NH-Protonen bereits bei tiefsten Temperaturen unmittelbar nach dem Auftauen der Probe auf. Bei beiden untersuchten Konzentrationen zeigt sich ein Signal bei  $\delta = 5,88$ . In der Probe mit der höheren Konzentration des Iridiumkatalysators nimmt die Intensität dieses Signals ab sobald die Temperatur über  $-40^\circ\text{C}$  steigt, so dass es bei  $-20^\circ\text{C}$  nicht mehr sichtbar ist. Dabei erscheint ein neues Signal bei  $\delta = 4,97$ . Zusätzlich ist ab dieser Temperatur bei  $\delta = 4,48$  deutlich das Signal des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs in Lösung zu beobachten<sup>[56]</sup>. Da auch das neu erscheinende Signal bei höheren Temperaturen und längerer Reaktionsdauer verschwindet und darüber hinaus eine Spezies aus der NMR-Probe kristallin



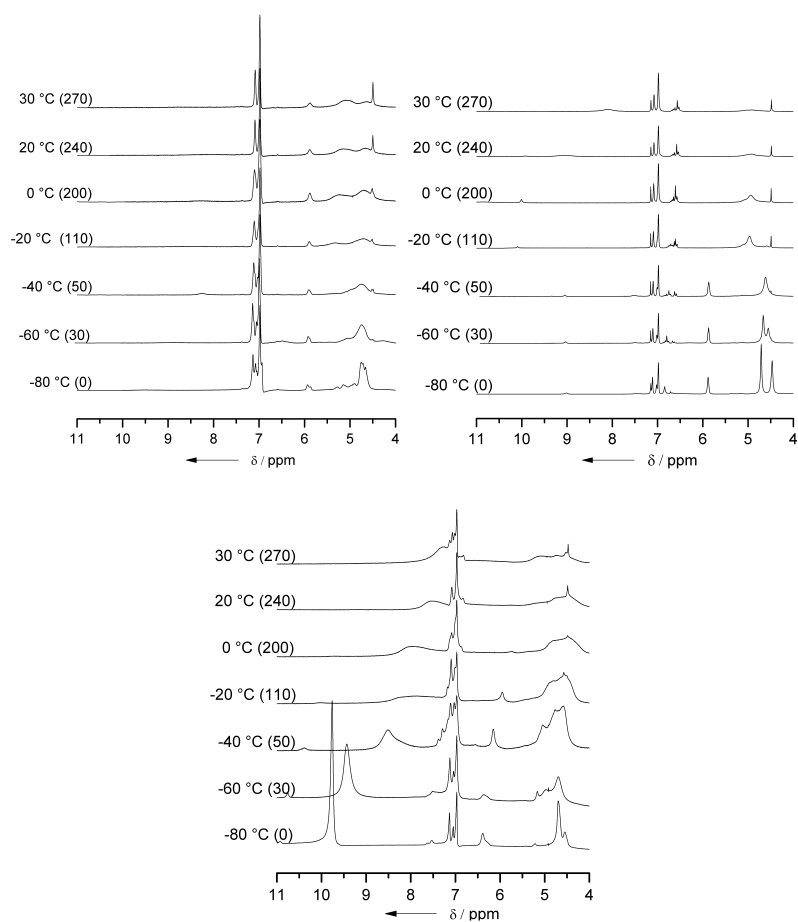
isoliert werden konnte, die keine GaH-Wasserstoffatome mehr enthält, wird davon ausgegangen, dass eine höhere Konzentration des Katalysators eine weitere Dehydrierung des Produkts bewirkt. Diese Spezies (VI) wird weiter in Abschnitt 3.4 behandelt.

Bei niedriger Katalysatorkonzentration bleibt das Signal bei  $\delta = 5,88$  bis zu hohen Temperaturen ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ) bestehen, wobei ab ca.  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  eine Zersetzung der Probe unter sichtbarer Gasentwicklung anhand neu auftretender Signalgruppen in der Nachbarschaft der Guanidinwasserstoffsignale zu beobachten ist. Gleichzeitig mit dem Auftreten dieser Signalgruppen nehmen die Guanidinwasserstoffsignale im Verhältnis in ihrer Intensität ab.

Die NMR-Experimente zeigen eindeutig, dass der Katalysator einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität und den Reaktionsweg der Umsetzung von  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  und hppH ausübt. Das Auftreten eines scharfen Signals in der GaH-Region in der unkatalysierten Reaktionslösung bei Temperaturen  $\leq -40\text{ }^\circ\text{C}$  kann auf die Spezies  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{hppH}$  zurückgeführt werden. Die erhaltenen Strukturinformationen zeigen aufgrund der hohen Empfindlichkeit und geringe Qualität der untersuchten Kristalle (Konglomerate mehrerer verwachsener Kristallite) gewisse Defizite. So weisen der hohe R-Wert, die Restelektronendichte nahe der Galliumatome und die relativ hohe Standardabweichung auf Mängel der Daten hin. Die dennoch erhaltene Struktur ist in Abbildung 26 dargestellt. Es ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich die galliumgebundenen Wasserstoffatome zu lokalisieren.



**Abbildung 26.** Molekülstruktur von  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{hppH}$ . Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die zugrunde liegenden Daten weisen Defizite auf.



**Abbildung 27.** VT-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (200 MHz) der Reaktion zwischen hppH und H<sub>3</sub>Ga·NMe<sub>3</sub> in d<sub>8</sub>-Toluol/d<sub>10</sub>-Diethylether. Katalysiert mit 0,7 mol% [(*p*-HPCP)IrH<sub>2</sub>] (oben links), 10 mol% [(*p*-HPCP)IrH<sub>2</sub>] (oben rechts), unkatalysiert (unten). Das Signal bei δ = 4,48 lässt sich gelöstem Wasserstoff zuordnen.<sup>[56]</sup>

### 3.3 $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$ (**III**)

Es gelingt nicht das Dimer  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbn})]_2$  durch Umsetzung von Htbn mit  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  in Toluol und/oder Diethylether zu erhalten. Die unkatalysierte Reaktion führt in den genannten Lösungsmitteln zu undefinierbaren Gemischen temperatur- und feuchtigkeitsempfindlicher Produkte. Unter Einwirkung katalytischer Mengen  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  entsteht das lewisbasenstabilisierte Galliumguanidinat  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$  (**III**). Monomere Amidogallane wie **III** stellen relativ seltene Verbindungen dar. Häufig lassen sie sich nur in dimerer (z. B.  $[\text{H}_2\text{GaNMe}_2]_2$ )<sup>[57]</sup> oder trimerer (z. B.  $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ )<sup>[58]</sup> Form isolieren. Abbildung 28 zeigt das formale Reaktionsschema der Darstellung von Verbindung **III**.

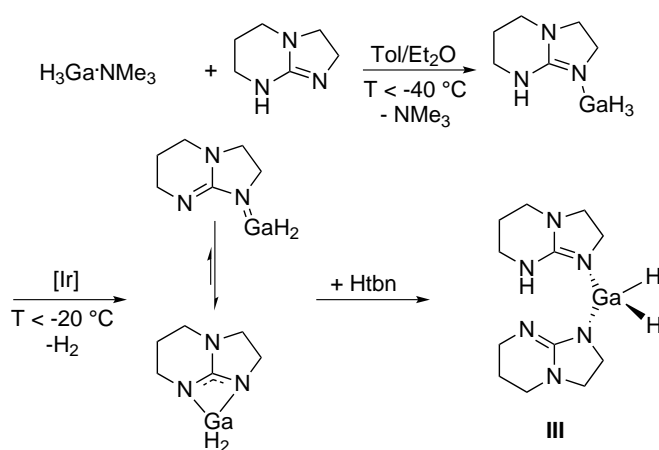
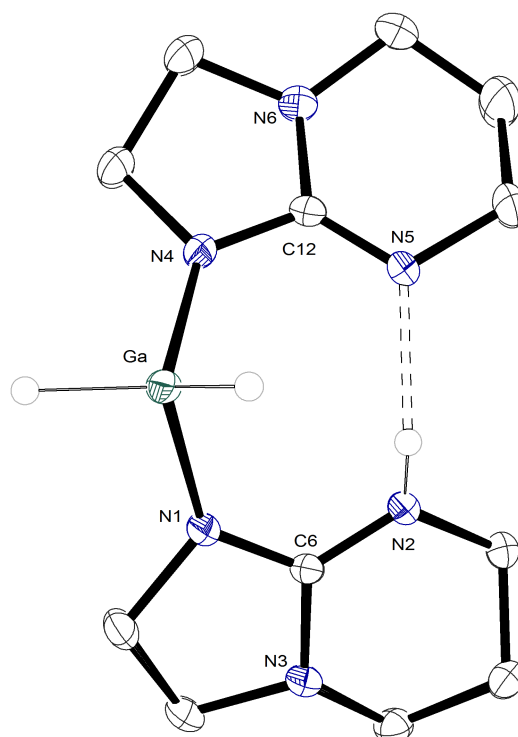


Abbildung 28. Schema der Darstellung von **III**.

Das Produkt kristallisiert nach wenigen Tagen Lagerung bei  $-18^\circ\text{C}$  aus einer Toluol/Diethylethermischung in zwei kristallinen Phasen, die sich nur geringfügig in der molekularen Struktur, aber signifikant in der Packung der molekularen Einheiten unterscheiden. Abbildung 29 zeigt die molekulare Struktur der ersten erhaltenen Phase, Tabelle 4 stellt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der gefundenen Molekülstrukturen beider Phasen einander gegenüber.

Die Länge der Ga-N-Bindung innerhalb der  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})]$  Einheit ist mit  $191,09(2)$  pm kürzer als der Ga-N-Abstand von  $196,42(2)$  zur Htbn-Base.  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$  wird zusätzlich durch eine N-H $\cdots$ N-Brücke stabilisiert.

Alle Signale des gezeigten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in  $d_8$ -Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$  lassen sich der Verbindung **III** oder Lösungsmitteln zuordnen. Die galliumgebundenen Wasserstoffatome ergeben ein Signal bei  $\delta = 5,49$  und das Proton der N-H $\cdots$ N-Brücke ein Signal bei  $\delta = 8,54$  (siehe Abbildung 30). Im Infrarotspektrum der Lösung dieser Verbindung in Diethylether (Abbildung 31) erscheint die Bande der  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung bei ungewöhnlich tiefen



**Abbildung 29.** Molekülstruktur von **III**. Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Wellenzahlen von  $2604\text{ cm}^{-1}$ , was nur leicht von der theoretisch berechneten Bande bei  $2709\text{ cm}^{-1}$  abweicht und darauf hinweist, dass auch in Lösung N-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen bestehen. Die zwei  $\nu(\text{Ga-H})$ -Moden ergeben eine breite Absorption um  $1965\text{ cm}^{-1}$  (berechnet  $1934/1903\text{ cm}^{-1}$ ).

Die Massenspektren der Substanz zeigen Signale mehrerer subvalenter Galliumverbindungen (wie z. B.  $[\text{Ga}_5(\text{tbn})_5]^+$ ), deren genaue Struktur bislang ungeklärt ist. Diese Beobachtung zeigt, dass **III** möglicherweise als Ausgangsverbindung zur Synthese solcher Verbindungen dienen kann.

Analog zu Verbindung **II** lässt sich auch die Reaktion von Htbn und Trimethylamingallan NMR-spektroskopisch betrachten und der Einfluss des Katalysators auf deren Verlauf qualitativ zeigen (siehe Abbildung 32). Hierzu werden drei Ansätze aus je einem Teil Trimethylamingallan und zwei Teilen Htbn in einer  $d_8$ -Toluol/ $d_{10}$ -Diethylethermischung bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen (0 mol%, 0,7 mol%, 20 mol%) und variierender Temperatur NMR-spektroskopisch vermessen.

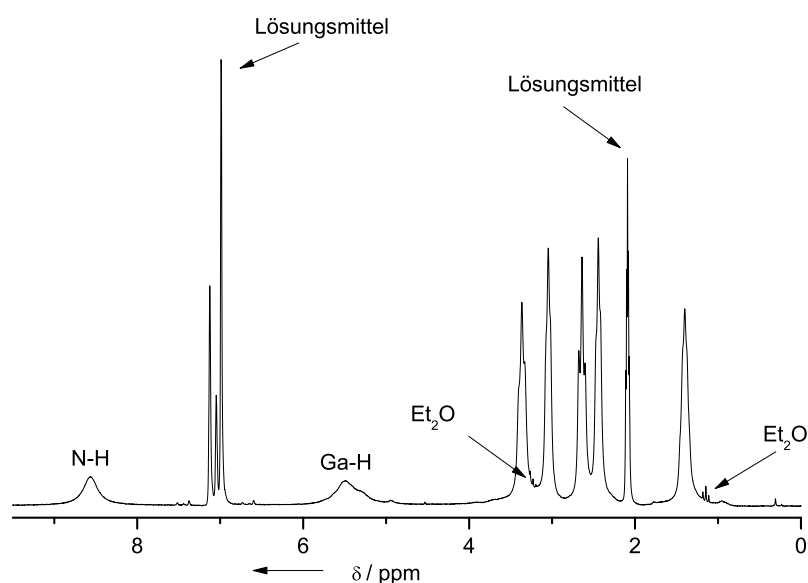
Zu Beginn der Reaktion bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  ist lediglich im unkatalysierten Ansatz das NH-Signal des Guanidins deutlich zu sehen. Bei steigender Temperatur verschwindet dieses, während eine Signalgruppe bestehend aus mindestens

**Tabelle 4.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) der beiden gefundenen Molekülstrukturen von **III**.

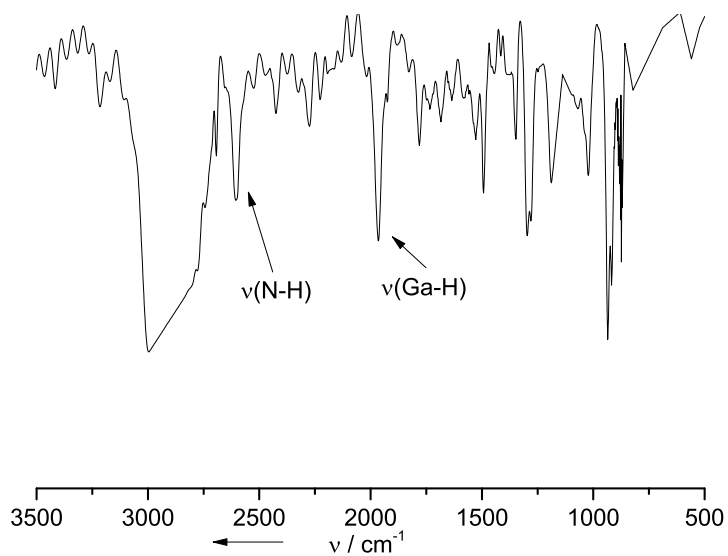
	Phase I	Phase II
Ga-N1	196,4(2)	197,5(3)
Ga-N4	191,1(2)	191,9(2)
N1-C6	133,3(2)	132,7(4)
N2-C6	132,3(2)	133,6(4)
N3-C6	136,5(2)	136,9(4)
N4-C12	135,7(2)	136,0(3)
N5-C12	129,9(2)	131,1(4)
N6-C12	139,7(2)	139,6(4)
N2...N5	277,6(3)	276,47(38)
N1-Ga-N4	110,13(8)	109,25(10)
H-Ga-H	122(2)	127(2)
N1-C6-N2	124,8(2)	124,1(3)
N4-C12-N5	123,6(2)	123,7(3)

einem breiten und zwei schärferen Signalen um  $\delta = 8$  erscheint. Zeitgleich finden sich zwei Signale im GaH-Bereich bei  $\delta = 6,06$  und  $5,32$ . Das tief-feldverschobene GaH-Signal könnte zusammen mit einem NH-Signal der Gruppe aufgrund der zum hppH-Derivat vergleichbaren Verschiebung der Spezies  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{Htbn}$  zugeordnet werden. Eine Bestätigung dieser Annahme durch Kristallisation gelingt im Gegensatz zum hppH-Derivat unter den untersuchten Bedingungen allerdings nicht.

Bei Temperaturen über  $-20^\circ\text{C}$  befinden sich keine Signale mehr im Bereich galliumgebundener Wasserstoffatome und das Signal des sich in Lösung befindenden elementaren Wasserstoffs bei  $\delta = 4,50$  ist deutlich zu erkennen. Gleichzeitig erscheinen zwei neue Signale bei  $\delta = 7,70$  und  $7,50$ , welche bei höherer Temperatur leicht tieffeldverschoben werden. Ab  $20^\circ\text{C}$  erscheint nur noch ein scharfes Signal bei  $\delta = 7,67$  das sich bei Erwärmen auf  $30^\circ\text{C}$  zu  $\delta = 8,69$  verschiebt.



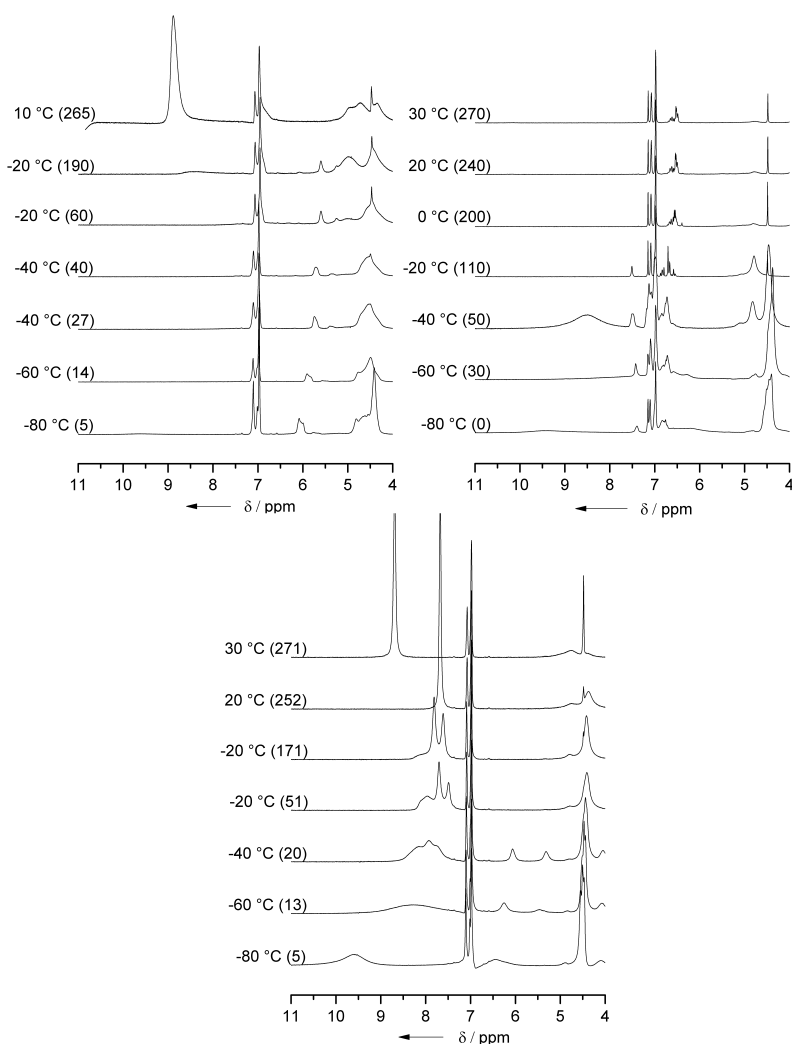
**Abbildung 30.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz,  $d_8$ -Toluol, 253 K) von **III**. Die relativ intensiven Lösungsmittelsignale sind durch die schlechte Löslichkeit der Substanz in Toluol bedingt.



**Abbildung 31.** Infrarotspektrum von **III** in Diethylether.

In den Spektren der katalysierten Proben ist das NH-Signal bereits zu Reaktionsbeginn nur schwach zu erkennen. Das Spektrum mit der niedrigen Katalysatorkonzentration (0,7 mol%) bietet vergleichsweise wenige Informationen. Zwischen  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  ist im Verlauf einer Stunde Reaktionszeit

nur eine geringe Veränderung zu beobachten. Einzig ein breites Signal im GaH-Bereich verschiebt sich von ca.  $\delta = 6,10$  (bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ) nach  $\delta = 5,60$  (bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Erst nach einer Gesamtreaktionszeit von über drei Stunden (zwei Stunden davon bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) erscheinen zwei neue Signale bei ca.  $\delta = 8,5$  und bei  $\delta = 5,0$ , die dem Produkt zugeordnet werden können. Dahingegen zeigen sich im Spektrum der Probe mit der höheren Katalysatorkonzentration (20 mol%) bereits bei einer Temperatur von  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  nach einer Gesamtreaktionszeit von 50 Minuten die gesuchten Signale. In beiden katalysierten Proben ist ab Temperaturen von ca.  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  deutlich das Signal von gelöstem Wasserstoff zu erkennen.



**Abbildung 32.** VT- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (200 MHz) der Reaktion zwischen 2 Htbn und  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  in  $d_8$ -Toluol/ $d_{10}$ -Diethylether. Katalysiert mit 0,7 mol% [ $p$ -HPCP] $\text{IrH}_2$ ] (oben links), 20 mol% [ $p$ -HPCP] $\text{IrH}_2$ ] (oben rechts), unkatalysiert (unten). Das Signal bei  $\delta = 4,48$  lässt sich gelöstem Wasserstoff zuordnen. <sup>[56]</sup>

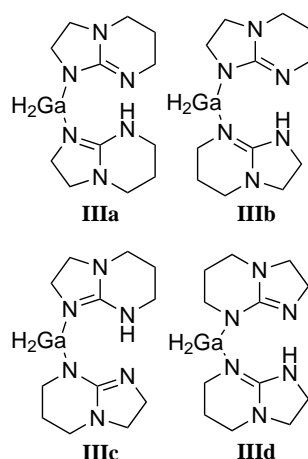


Abbildung 33. Mögliche Isomere von  $\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}$ .

Tabelle 5. Vergleich der berechneten Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$  der betrachteten Isomere von **III** (b3lyp/def2-TZVP) für deren Bildung aus den Edukten.

	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta E_{ZPE,RT}$	$\Delta E_{ZPE}$	$\Delta E$
<b>IIIa</b>	-92	-109	-109	-116	-95
<b>IIIb</b>	-86	-104	-114	-111	-90
<b>IIIc</b>	-85	-102	-102	-110	-88
<b>III d</b>	-82	-100	-100	-107	-86

Von den vier vorstellbaren Isomeren der Verbindung **III** (siehe Abbildung 33) tritt im Kristall ausschließlich Isomer **IIIa** auf. In diesem verbindet die  $\text{GaH}_2$ -Gruppe die Bizeklen über die Fünfringe, während sich das stickstoffgebundene Proton an einem der Sechsringe befindet. Quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass es sich hierbei um das stabilste der untersuchten Isomere handelt. Die Ergebnisse der Rechnungen für die Bildung der vier Isomere aus Htbn und Trimethylamingallan sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

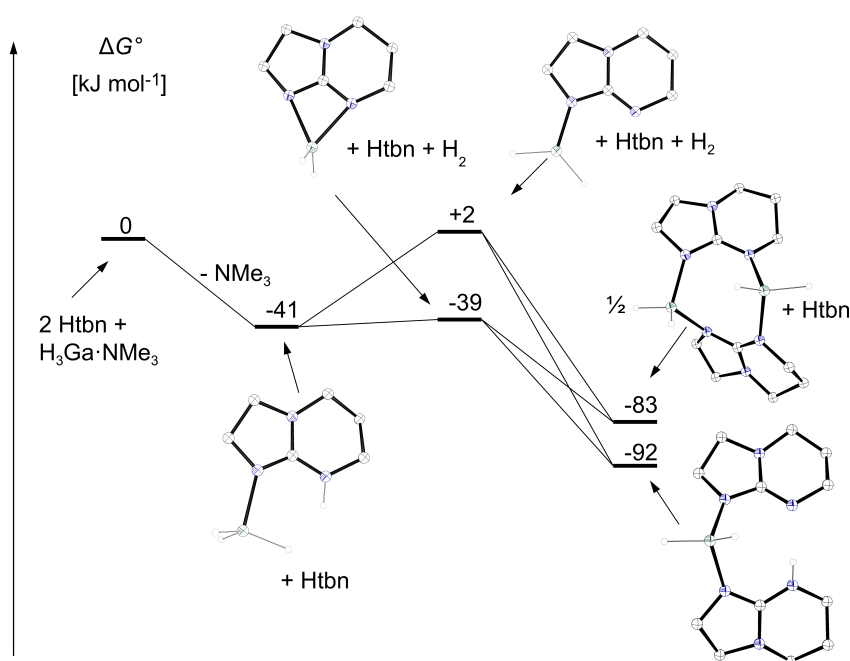
Die Ergebnisse der Berechnung des Reaktionspfades für das experimentell gefundene Isomer **IIIa** unter Berücksichtigung möglicher Zwischenstufen sind in Abbildung 34 dargestellt.

Wie bereits erwähnt leitet ein Basenaustausch unter Bildung des Guanidin-Gallan-Addukts  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{Htbn}$  die Reaktion ein. Da Htbn eine stärkere Lewisbase als  $\text{NMe}_3$  darstellt, verläuft dieser Schritt exergonisch. Die intramolekulare Dehydrierung von  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{Htbn}$  führt daraufhin zu einer Zwi-



schenstufe der Form  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})]$ . Für diese wurden zwei energetische Minimumsstrukturen gefunden, von denen die eine einen viergliedrigen Ring und die andere eine dienartige Struktur enthält. Die Struktur mit dem viergliedrigen Ring ist energetisch um  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber der dienartigen Struktur bevorzugt. Im folgenden Schritt kann sich die Zwischenstufe durch die Addition eines Äquivalents der Guanidinbase (hier Htbn) oder durch Dimerisierung zu  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbn})]_2$  stabilisieren. Beide Möglichkeiten unterscheiden sich kaum in Bezug auf die  $\Delta G^\circ$  Werte. Dennoch beobachtet man im Experiment ausschließlich die Bildung von  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$ , auch wenn nur ein Äquivalent Htbn eingesetzt wird. Eine naheliegende Erklärung ist, dass bei Temperaturen unter  $-18^\circ\text{C}$  die Barriere des Reaktionsweges der zur Dimerisierung führt höher ist als der der zum Baseaddukt führt.

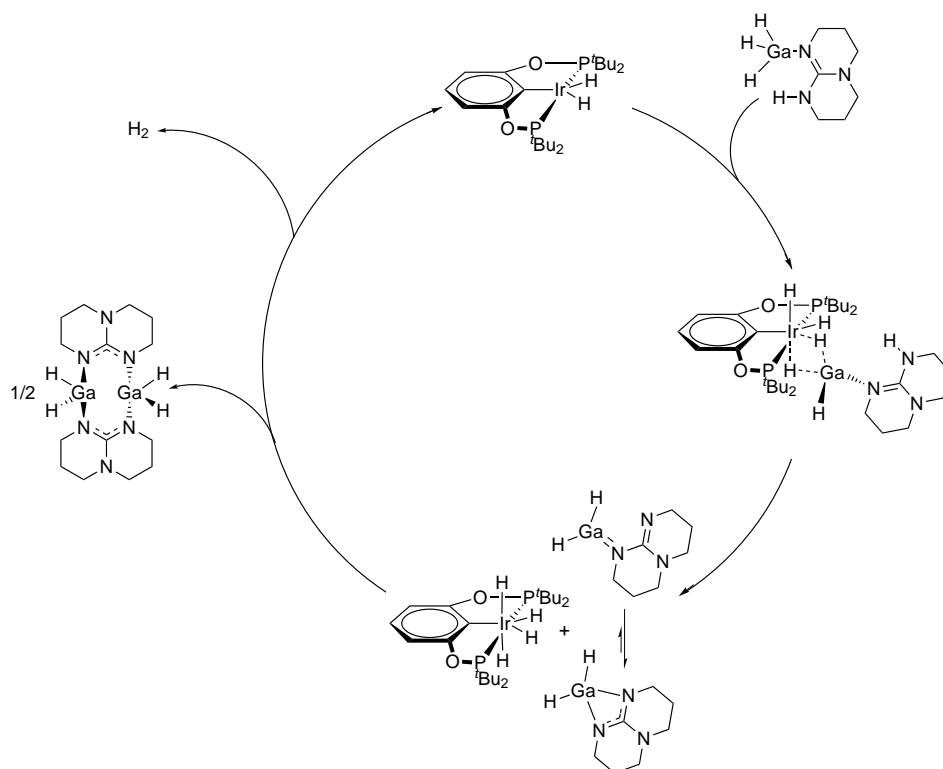
Die Rechnungen ergaben für die Energiebarriere zur Tunnelung des stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms der Guanidinbase (hier Htbn) zum Guanidinat in **IIIa** einen Wert von  $\Delta G^\ddagger = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



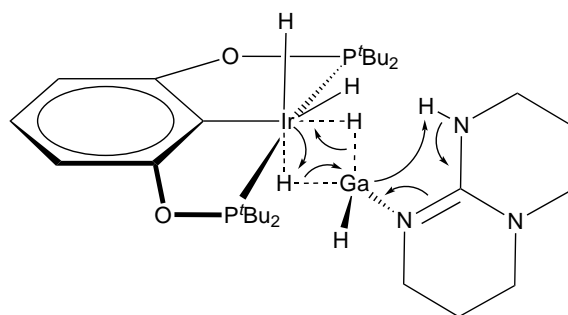
**Abbildung 34.** Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen (b3lyp/def2-TZVP) des möglichen Reaktionspfades der Dehydrierung von  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  und Htbn.

Abschließend soll ein möglicher Katalysezyklus der Dehydrierung von  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{hppH}$  unter Einwirkung von  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  aufgestellt werden (Abbildung 35; Katalysezyklus ausgehend von  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{Htbn}$  grundsätzlich analog). Goldberg *et al.* beobachteten bei der Dehydrierung von Amminboran, dass der eingesetzte Katalysator direkt nach Zugabe des Substrats durch entstehenden Wasserstoff zur Ir(V)-Verbindung  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_4]$  umgesetzt wird,<sup>[55]</sup> welche unter Wasserstoffüberdruck stabil ist. Des Weiteren beobachteten sie nach längerer Reaktionszeit die Bildung einer katalytisch inaktiven Spezies, in der Boran an das Iridiumzentrum des Katalysators gebunden ist. Aus dieser Verbindung lässt sich die aktive Spezies durch Zugabe von Wasserstoff effizient wiederherstellen.

Im hier untersuchten Fall könnte der Katalysator im ersten Schritt über zwei Hydridsubstituenten an das Substrat koordinieren. Aus dieser Spezies könnte dann die Dehydrierung folgendermaßen stattfinden: Einer der Hydridsubstituenten wird vom Galliumatom auf das Iridiumzentrum übertragen. Gleichzeitig wird der andere unter Ausbildung des Ir(V)-Komplexes oxidativ addiert, wobei das Galliumatom formal zu Ga(I) reduziert wird. Daraufhin addiert das Galliumatom oxidativ das NH-Proton des Guanidins unter Ausbildung des bereits genannten Zwischenprodukts. Dieses stabilisiert sich im Folgenden durch Dimerisierung zu  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$ . Im analogen Fall der tbn-Verbindung erfolgt die Stabilisierung durch ein weiteres Äquivalent Base (Htbn). Da der Ir(V)-Komplex  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_4]$  nur unter Wasserstoffüberdruck längere Zeit stabil ist (bei Raumtemperatur eliminiert die Verbindung innerhalb weniger Sekunden reduktiv Wasserstoff)<sup>[54]</sup>, ergeben sich für den weiteren Verlauf der Katalyse zwei Möglichkeiten. Entweder eliminiert ein kleiner Anteil dieses Komplexes auch bei tiefen Temperaturen reduktiv Wasserstoff, so dass in der Reaktionslösung stets ein Teil der eingesetzten Ir(III)-Verbindung vorliegt, oder das Guanidin-Gallan-Addukt verdrängt diesen (reduktiv) unter Ausbildung des postulierten aktivierten Komplexes. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die zweite Möglichkeit in der Abbildung nicht aufgeführt. In dieser Arbeit wurden keine Versuche unternommen, den hier dargestellten hypothetischen Katalysezyklus experimentell aufzuklären. Eine einfacher erster Versuch wäre die Umsetzung N-deuterierten Guanidins in dieser Reaktion, da sich das Deuterium bei dem hier dargestellten Reaktionsmechanismus ausschließlich an den Galliumatomen des Produkts ( $\Rightarrow [\text{HGaD}(\mu\text{-hpp})]_2$ ) befinden sollte.



**Abbildung 35.** Hypothetischer Katalysezyklus der Dehydrierung der guanidinstabilisierten Gallane mit  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ .

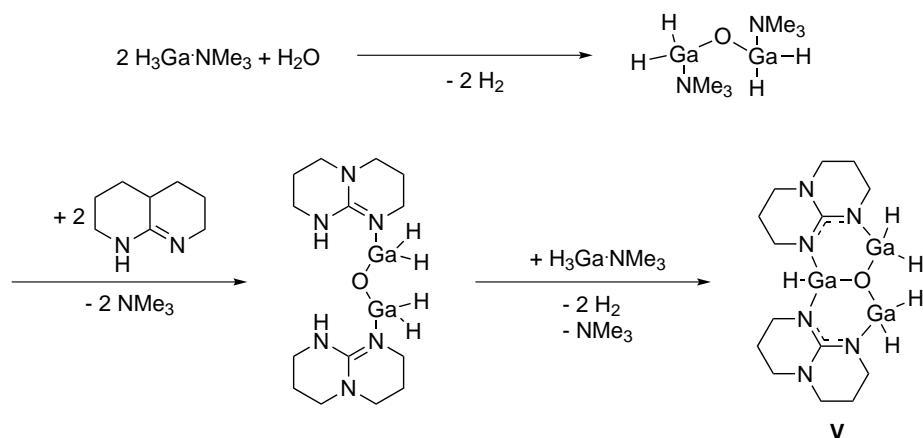


**Abbildung 36.** Möglicher Dehydrierungsmechanismus.

### 3.4 Trinukleare Galliumguanidinate

Die Verbindungen  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-tbn})_2]$  (**IV**) und  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_2]$  (**V**) stellen stabilere Verbindungen dar als die oben genannten Dimere. Es handelt sich bei ihnen um Hydrolyseprodukte der Reaktion zwischen Trimethylamingallan und Htbn bzw. hppH. Sie werden aus den Edukten hergestellt indem man die Reaktion bei tiefen Temperaturen in mit Wasser gesättigtem Toluol durchführt. **IV** entsteht in guten Ausbeuten in kristalliner Form und ist bei Ausschluss von Feuchtigkeit sowohl als Feststoff als auch in Lösung bei Erwärmen bis mindestens  $110^\circ\text{C}$  stabil. Verbindung **V** lässt sich aufgrund ihrer höheren Empfindlichkeit im Vergleich zu **IV** nur in geringen Mengen darstellen.

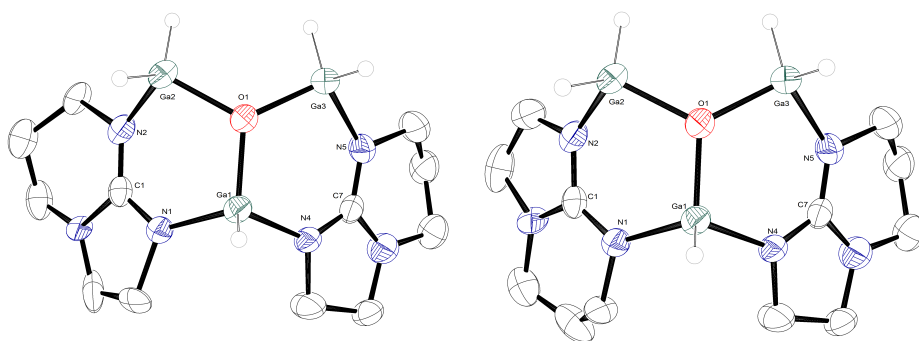
Für die Reaktion, die zur Bildung von **IV** bzw. **V** führt, sind mehrere Verläufe vorstellbar. Im ersten Schritt könnten zwei Äquivalente  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  mit Wasser unter Wasserstoffabspaltung zu  $[(\text{H}_2\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3)_2(\mu\text{-O})]$  reagieren. Daraufhin könnte das Trimethylamin durch das Guanidin unter Bildung von  $[(\text{H}_2\text{Ga}\cdot\text{Guanidin})_2(\mu\text{-O})]$  ausgetauscht werden. An dieses Teilchen könnte nun ein weiteres Äquivalent Trimethylamingallan unter Abspaltung zweier Äquivalente Wasserstoffs und Verdrängung des Trimethylamins durch den Sauerstoff angreifen, wobei die trinukleare Verbindung entsteht. Vorstellbar wäre auch, dass die Reaktion mit einem Basenaustausch am Gallan beginnt, bei dem das Trimethylamin durch das Guanidin ersetzt wird. Der weitere Reaktionsverlauf wäre in diesem Fall gleich dem bereits genannten. Abbildung 37 zeigt den ersten der möglichen Reaktionsverläufe.



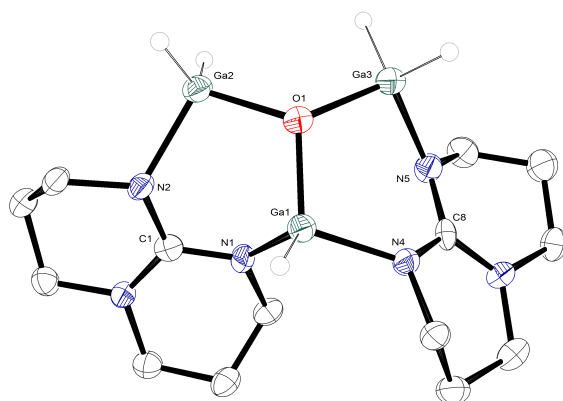
**Abbildung 37.** Hypothetischer Reaktionsverlauf der Bildung der trinuklearen Galliumguanidinate am Beispiel der Verbindung **V**.

Bei der Darstellung der Verbindungen ist darauf zu achten so wenig Wasser wie möglich einzusetzen. Als beste Methode hat es sich bewährt das in der Reaktion eingesetzte Toluol in einem Scheidetrichter mit destilliertem Wasser auszuschütteln, durch Argoneinleitung über eine Kanüle zu entgasen und

auf  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorzukühlen. Versuche das benötigte Wasser in stöchiometrischer Menge zuzusetzen, führten unter weitergehender Hydrolyse zu nicht identifizierbaren Produkten, von denen vermutlich ein großer Teil Galliumhydroxide darstellen. Es hat sich gezeigt, dass es gewünschten Reaktionsführung notwendig ist, die Wassermenge so gering und die Anfangstemperatur so niedrig wie möglich zu halten. Bei der Darstellung von **IV** entsteht als Nebenprodukt  $[\text{H}_2\text{tbn}]^+$  in Mengen von 3 bis 12 % der theoretischen Ausbeute.



**Abbildung 38.** Molekülstruktur von  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-tbn})_2]$  (**IV**) (beide Isomere). Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.



**Abbildung 39.** Molekülstruktur von  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_2]$  (**V**). Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen die röntgenographisch erhaltenen Molekülstrukturen der Verbindungen **IV** und **V**. Ausgewählte strukturelle Parameter sind in den Tabellen 6 und 7 aufgeführt. Zwei der für Verbindung **IV** möglichen drei Isomere kristallisieren zusammen. Aufgrund des relativ geringen Unterschied in Bezug auf Form und physikalische Eigenschaften

**Tabelle 6.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von **IV**.

Ga1-N1	194,4(4)	N2-C1	132,4(6)
Ga1-N4	192,7(4)	N4-C7	133,1(6)
Ga1-O1	184,6(3)	N5-C7	131,1(6)
Ga2-N2	195,1(4)	N1-Ga1-N4	107,29(16)
Ga2-O1	188,3(3)	O1-Ga1-N1	104,20(15)
Ga3-N5	196,2(4)	O1-Ga1-N4	103,97(14)
Ga3-O1	188,7(3)	O1-Ga2-N2	100,67(15)
N1-C1	134,0(6)	O1-Ga3-N5	102,39(15)

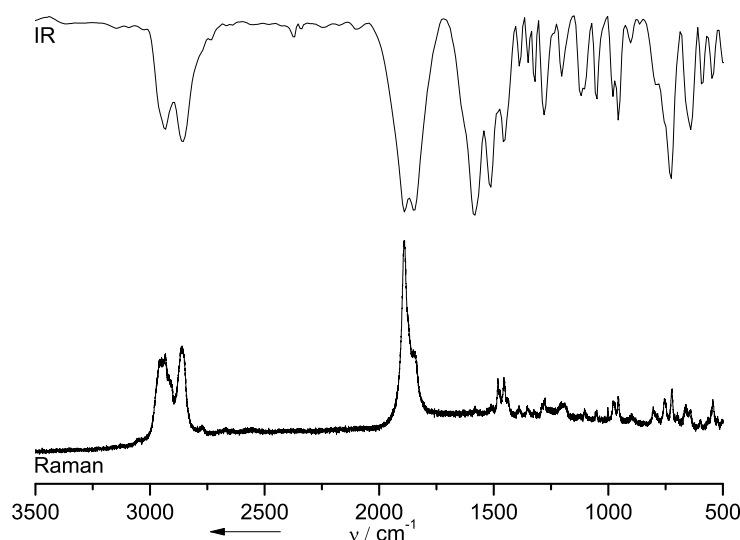
**Tabelle 7.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von **V**.

Ga1-N1	193,3(4)	N2-C1	135,5(5)
Ga1-N4	192,3(4)	N4-C8	134,9(6)
Ga1-O1	185,8(3)	N5-C8	133,7(6)
Ga2-N2	197,2(4)	N1-Ga1-N4	107,28(15)
Ga2-O1	189,5(3)	O1-Ga1-N1	101,59(15)
Ga3-N5	196,4(4)	O1-Ga1-N4	108,64(15)
Ga3-O1	188,8(3)	O1-Ga2-N2	103,11(14)
N1-C1	133,8(6)	O1-Ga3-N5	102,66(15)

zwischen diesen Isomeren sind beide statistisch über alle Gitterplätze des Kristalles in äquimolarer Menge verteilt. Das Isomer, in dem die zwei Sechsringe der bicyklischen Liganden an das gleiche Galliumatom gebunden sind, entsteht vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs nicht. Diese Beobachtung korreliert mit der vergleichsweise höheren Empfindlichkeit der analogen hpp-Verbindung **IV**.

Abbildung 40 zeigt das Infrarot- und das Ramanspektrum von Verbindung **IV**. Man erkennt die intensiven Banden der  $\nu(\text{Ga-H})$ -Streckschwingungen bei ungefähr  $1889/1848 \text{ cm}^{-1}$ . Im Ramanspektrum erscheinen ebenfalls zwei intensive Maxima für die  $\nu(\text{Ga-H})$ -Schwingungen bei gleichen Wellen-

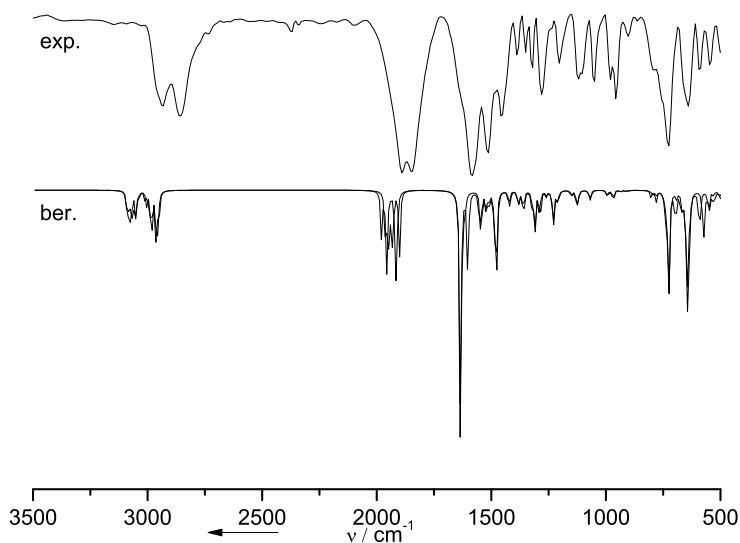
zahlen, die sich in ihrer relativen Intensität von denen im Infrarotspektrum unterscheiden. Des Weiteren sind im Infrarotspektrum intensive Banden bei  $1577\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ),  $728\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{GaH}_2)$ ) und  $641\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{Ga}-\text{H})$ ) zu beobachten. Das experimentelle Infrarotspektrum von Verbindung **IV** weist eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Schwingungsspektren für beide Isomere der Verbindung auf (Abbildung 41). Die intensivste Bande des IR-Spektrums stellt die  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung dar, die im gemessenen Spektrum bei  $1584\text{ cm}^{-1}$  und im berechneten bei  $1636\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Im Ramanspektrum weist diese Bande dahingegen nur eine sehr schwache Intensität auf.



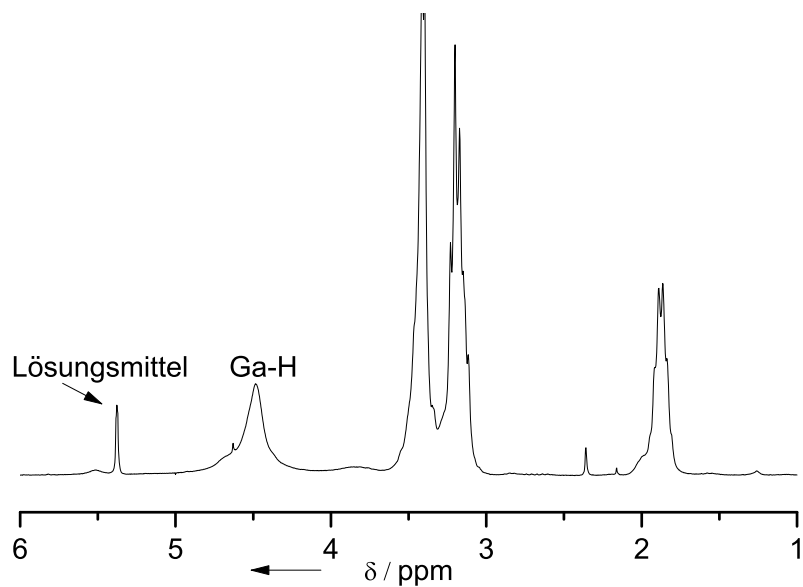
**Abbildung 40.** Vergleich des Infrarot- (KBr-Pressling) und des Ramanspektrums (Feststoff, Anregung bei 514 nm) von **IV**.

Das NMR Spektrum von **IV** (Abbildung 42) wurde in  $\text{d}_2$ -Dichlormethan aufgenommen. Ein breites Signal bei  $\delta = 4,51$  lässt sich den GaH-Protonen zuordnen. Die Signale der Wasserstoffatome der Guanidinatliganden erscheinen als Multipletts bei  $\delta = 3,38$ ,  $3,18$  und  $1,86$ .

Die Strukturen von **IV** und **V** bergen die Möglichkeit unter weiterer Wasserstoffabspaltung neue Trigallazyklen zu synthetisieren. Ein erster Ansatz wäre die Addition eines dritten Bicyklus, was zum Beispiel durch eine Reaktion der Verbindungen mit  $[\text{H}_2\text{tbn}]^+$ , bzw.  $[\text{hppH}_2]^+$ -Salzen geschehen könnte. Da Verbindung **V** sehr empfindlich und schwierig darzustellen ist, sollte diese Umsetzung an Verbindung **IV** untersucht werden. Die Edukte sind in apolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Deshalb wurden die Versuche in Dichlormethan, Diethylether und Acetonitril durchgeführt. Allerdings gelang die Umsetzung von **IV** zur kationischen Spezies  $[\text{GaH}(\mu\text{-tbn})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  weder mit den  $\text{PF}_6^-$ - noch mit den  $\text{BF}_4^-$ -Salzen des  $[\text{H}_2\text{tbn}]^+$ .



**Abbildung 41.** Vergleich des experimentellen und der kombinierten berechneten (b3lyp/def2-TZVP) Infrarotspektren für beide Isomere von **IV**.



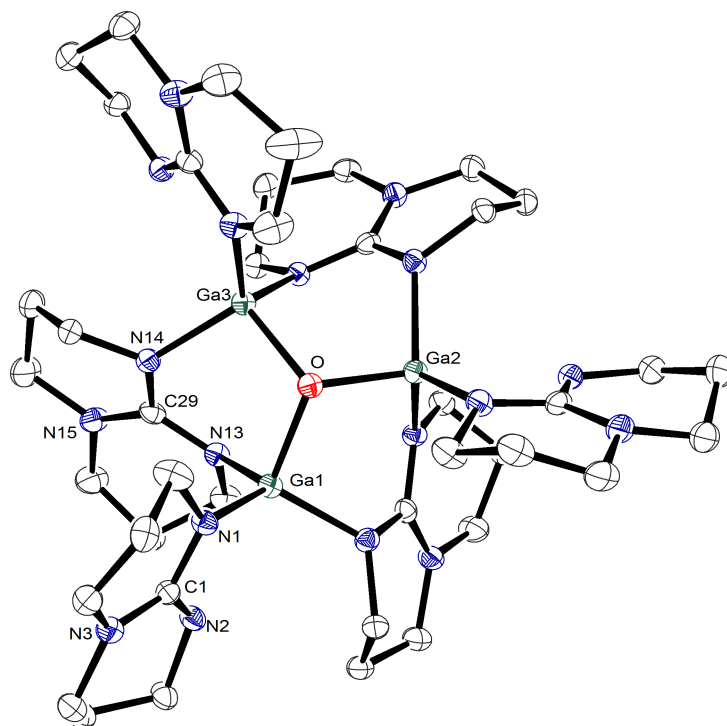
**Abbildung 42.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz, 303 K) von **IV** in  $\text{d}_2\text{-DCM}$ .

Bislang konnte ein neuer Trigallazyklus ausgehend von hppH, Trimethylamingallan und dem Brookhartkatalysator  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  (10 mol%) in Anwesenheit von Wasserspuren in deuteriertem Toluol erhalten werden. Aus der Reaktionslösung konnten wenige Kristalle der trinuklearen Verbindung  $[\{\text{Ga}(\text{hpp})(\mu\text{-hpp})\}_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**VI**) isoliert werden. In dieser ver-



brücken drei  $\text{hpp}^-$ -Liganden die drei an das Sauerstoffatom gebundenen Galliumatome, deren vierte Koordinationsstelle von je einem weiteren  $\text{hpp}^-$ -Liganden besetzt wird. Abbildung 43 zeigt die röntgenographisch ermittelte Struktur des kationischen Teils der Verbindung. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 8 aufgeführt. Das gefundene Anion leitet sich vom Katalysatormolekül ab und stellt aufgrund der Elektronendichteverteilung möglicherweise einen oktaedrischen Iridium(III)-Komplex der Form  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_3]^-$  oder einen quadratisch-planaren Iridium(I)-Komplex der Form  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}]^-$  dar. Aufgrund der hohen Elektronendichte am Iridiumzentrum war eine genaue Bestimmung des Anions nicht möglich.

Eine zweite, bisher ebenfalls einmalig synthetisierte, trinukleare Verbindung ist  $[(\text{Ga}^t\text{Bu})_2\text{MgCl}(\mu\text{-hpp})_3(\mu_3\text{-O})]$  (**VII**). Diese entsteht bei der Tieftemperaturreaktion ( $-60 \leq T \leq 0^\circ\text{C}$ ) von  $[\text{Li}(\text{hpp})]$ ,  $^t\text{BuGaCl}_2$  und entweder  $^t\text{BuMgCl}$  oder  $\text{MgCl}_2$  in Toluol/Diethylethermischung mit Spuren von Wasser. Wie die röntgenographisch erhaltene Molekülstruktur (Abbildung 44) zeigt verbrücken drei  $\text{hpp}^-$ -Liganden ein Magnesium- und zwei Galliumatome. Die vierte Koordinationsstelle am Magnesium besetzt ein Chloridion und an den Galliumatomen je ein *tert*-Butylrest. Tabelle 9 zeigt ausgewählte Bindungsparameter von **VII**.



**Abbildung 43.** Molekülstruktur von  $[\{\text{Ga}(\text{hpp})(\mu\text{-hpp})\}_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (Kation von **VI**). Ellipsoide bei 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

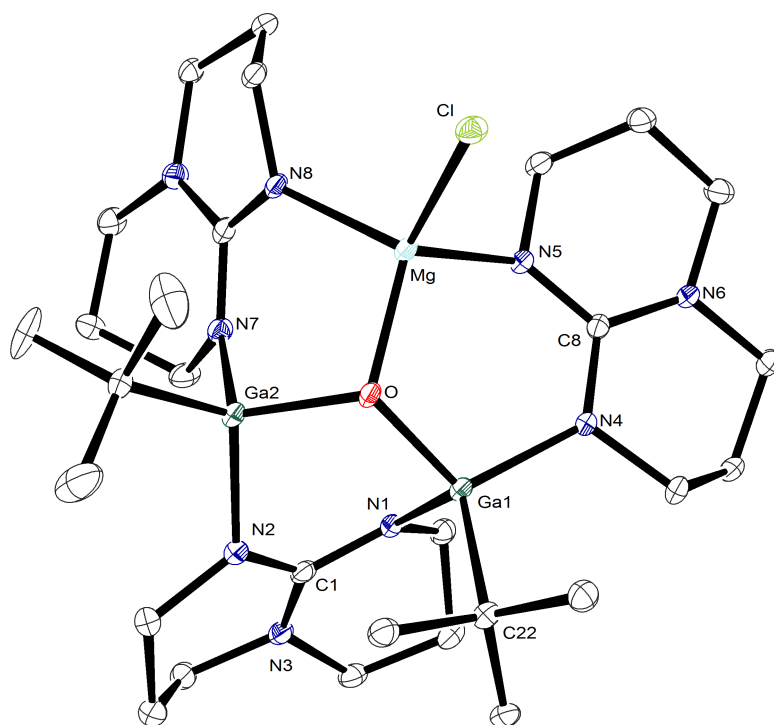
**Tabelle 8.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) des Kations von **VI**.

Ga1-N1	189,0(4)	N13-C29	134,3(6)
Ga1-N13	194,3(4)	N14-C29	134,6(6)
Ga1-O	190,3(3)	N15-C29	133,3(6)
Ga2-O	186,9(3)	N1-Ga1-N13	117,17(18)
Ga3-O	188,4(3)	O-Ga1-N1	102,61(16)
N1-C1	135,2(7)	O-Ga1-N13	101,55(16)
N2-C1	131,3(6)	Ga1...N2	257,43(11)
N3-C1	137,3(6)		

**Tabelle 9.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von **VII**.

Ga1-N1	196,2(2)	N3-C1	137,0(4)
Ga1-N4	195,3(2)	N4-C8	134,6(4)
Ga1-C22	202,2(3)	N5-C8	132,9(4)
Ga1-O	184,4(2)	N6-C8	137,1(4)
Ga2-O	186,23(19)	N1-Ga1-N4	104,27(10)
Mg-N5	204,0(3)	N1-Ga1-O	103,05(9)
Mg-N8	205,5(3)	N4-Ga1-O	112,18(9)
Mg-C1	232,91(12)	N5-Mg-N8	113,19(11)
Mg-O	193,0(2)	N5-Mg-O	103,24(10)
N1-C1	133,6(4)	N8-Mg-O	105,21(10)
N2-C1	133,9(4)		

Da die Verbindungen **VI** und **VII** Zufallsfunde darstellen, sollte im Folgenden versucht werden, sie gezielt herzustellen. Bei **VII** ist unklar, ob das Magnesium aus Eduktresten ( $^t\text{BuMgCl}$ ) oder dem Koppelprodukt ( $\text{MgCl}_2$ ) der Synthese der Galliumverbindung  $^t\text{BuGaCl}_2$  stammt. Durch die gerin-



**Abbildung 44.** Molekülstruktur von  $[(\text{Ga}^t\text{Bu})_2\text{MgCl}(\mu\text{-hpp})_3(\mu_3\text{-O})]$  (**VII**). Ellipsoide bei 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

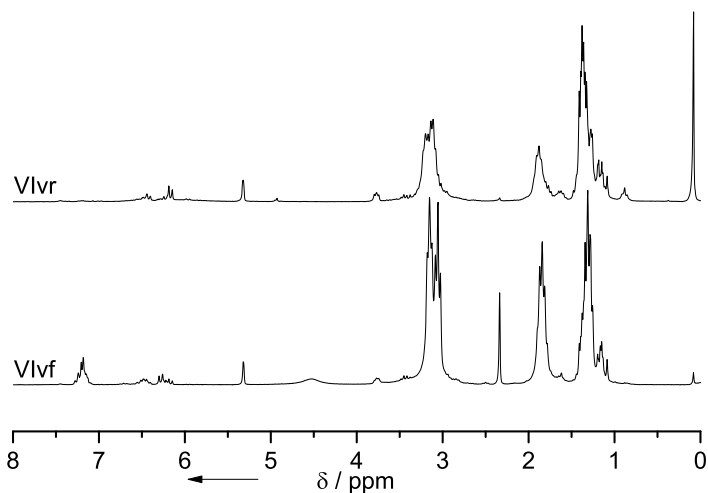
ge Löslichkeit des Magnesiumsalzes im Reaktionsmedium scheinen jedoch Reste der Grignardverbindung als Edukt plausibler. Ein Problem stellt die Wasserempfindlichkeit sämtlicher eingesetzter Verbindungen dar. In den ursprünglichen Reaktionsansätzen aus denen die Verbindungen isoliert werden konnten wurde kein Wasser zugesetzt. Es ist anzunehmen, dass die Wasser Spuren, die zu den trinuklearen Verbindungen **VI** und **VII** führten, im ersten Fall durch Spuren im Lösungsmittel ( $d_{10}$ -Diethylether) und im zweiten Fall durch Einkondensieren von Feuchtigkeit in das Schlenkrohr über mehrere Wochen in der Tiefkühltruhe ( $-21\text{ }^\circ\text{C}$ ) herkommen.

In den folgenden Versuchen wurden die jeweiligen Edukte im durch die gewünschten Produkte vorgegebenen Verhältnis bei tiefen Temperaturen umgesetzt und analog zur Synthese von **IV** nach kurzen Erwärmen mit gekühltem wassergesättigtem Toluol versetzt. Da es nicht gelang Kristalle aus diesen Reaktionsansätzen zu gewinnen wurden die Lösungen durch Filtration von den ausgefallenen Feststoffen getrennt und die Rückstände und Filtrate nach Entfernung der Lösungsmittel spektroskopisch (Infrarot und  $^1\text{H-NMR}$ ) und massenspektrometrisch untersucht. Die berechneten Schwingungsspektren der optimierten Strukturen von **VI** und **VII** dienen im Fol-

genden als Vergleich (*Turbomole*, b3lyp/def2-TZVP). Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine Reaktionsprodukte durch Extraktion oder Sublimation isoliert werden.

Daher wurde versucht Verbindung **VI** durch eine Umsetzung von Trimethylamingallan, hppH und [(*p*-HPCP)IrH<sub>2</sub>] im Verhältnis 3 zu 6 zu 1 gezielt darzustellen. Hierzu wurde das Gallan bei -70 °C in Diethylether gelöst und ebenfalls bei -70 °C zu den beiden als Feststoffe eingesetzten weiteren Edukten gegeben. Zu dieser Lösung wurden 10 ml wassergesättigtes gekühltes (-85 °C) Toluol zugefügt. Nach siebenstündigem Rühren und Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung über eine Filterkanüle von einem festen weißen Niederschlag getrennt. Sowohl das Filtrat (**VIvf**) als auch der Niederschlag (**VIvr**) der Reaktionsmischung wurden analysiert.

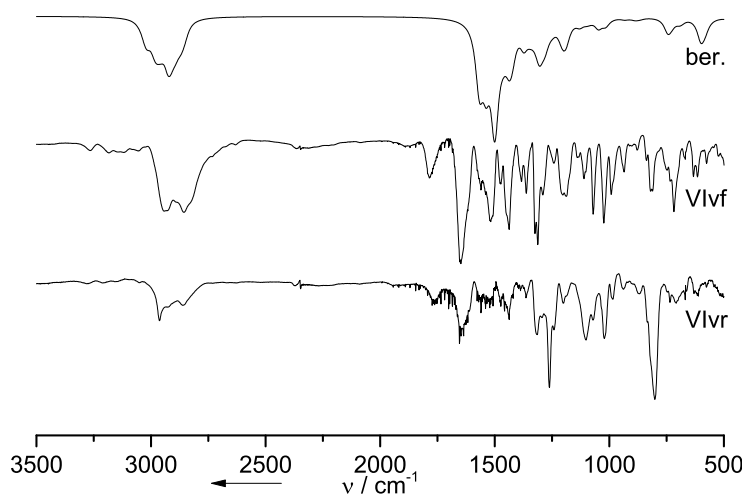
Die Massenspektren (EI und ESI) zeigen keine Fragmente, die sich dem gewünschten Produkt eindeutig zuordnen lassen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bieten aufgrund der relativen Ähnlichkeit der Guanidinatringer wenige Anhaltspunkte darauf ob **VI** reproduziert werden konnte (Abbildung 45). Es zeigt sich aber, dass das Filtrat die erfolversprechendere Fraktion dieses Versuchs darstellt, da die Guanidinatwasserstoffsignale hier schärfer und intensiver und in einem passenderen Integralverhältnis zueinander auftreten.



**Abbildung 45.** <sup>1</sup>H-NMR Spektren (200 MHz, d<sub>2</sub>-Dichlormethan, 303 K) eines Versuchs **VI** gezielt darzustellen. **VIvf** bezieht sich auf das Filtrat der Reaktionslösung und **VIvr** auf den festen Rückstand.

Das berechnete Infrarotspektrum des Kations ist durch die annähernde C<sub>3</sub>-Symmetrie relativ einfach aufgebaut (Abbildung 46). Da die Struktur des Anions nicht genau bekannt ist, konnte dessen Beitrag zum Schwingungsspektrum nicht berechnet werden. Analog zu den NMR-Spektren zeigt sich

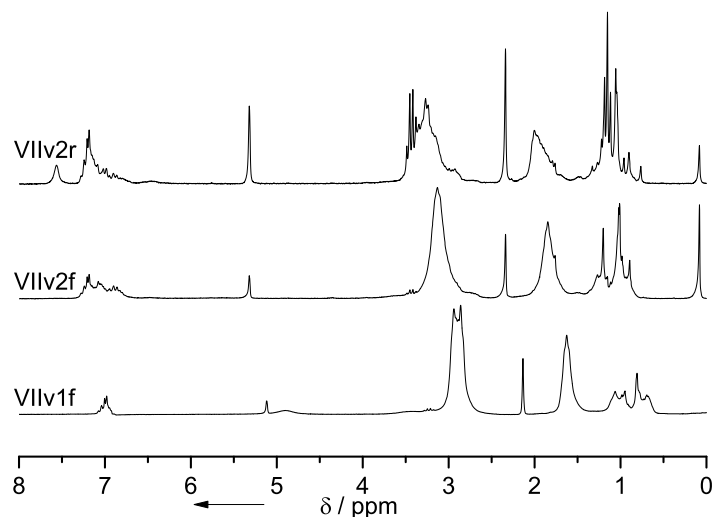
hier auch das Filtrat der Reaktionslösung als wahrscheinliche Produktfraktion. Das Spektrum enthält Hinweise darauf, dass sich **VI** auf die oben genannte Weise reproduzieren lässt. Allerdings bleibt diese Aussage ohne Vergleichsmöglichkeit mit dem reinen Produkt lediglich Spekulation, da es nicht gelang einzelne Bestandteile des Produktgemisches zu isolieren.



**Abbildung 46.** Infrarotspektren eines Versuchs **VI** gezielt darzustellen. Oben: Berechnetes Spektrum (b3lyp/def2-TZVP), darunter Spektrum des Filtrats (**VIvf**) und des festen Rückstands (**VIvr**) als KBr-Presslinge.

Es wurde versucht **VII** durch Umsetzung von [Li(hpp)] mit  $t\text{BuGaCl}_2$  und  $t\text{BuMgCl}$  bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) in Toluol unter anschließender Zugabe wassergesättigten Lösungsmittels zu reproduzieren. Die Reaktion erfolgt in einem Versuch (**VIIv1**) bei Raumtemperatur und in einem anderen (**VIIv2**) bei Temperaturen unter  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Der feste Rückstand des einen Versuchs (**VIIv2r**) sowie die Filtrate (**VIIv1f** und **VIIv2f**) beider Versuche wurden anschließend analysiert.

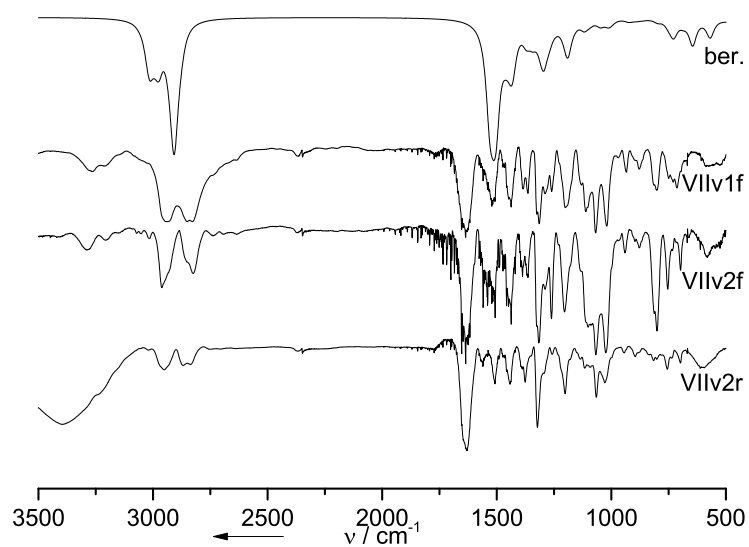
In den Massenspektren finden sich auch hier keine eindeutigen Hinweise darauf, ob die Reaktionen in der gewünschten Weise stattfanden. Es lassen sich lediglich kleinere Fragmente, die Gallium, Guanidin(at) und/oder Chloratome enthalten, bestimmen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind ebenfalls wenig aufschlussreich, wobei in diesem Versuch der untersuchte Niederschlag (**VIIv2r**) im Gegensatz zu den Filtraten schärfere Signale enthält (Abbildung 47). In Anbetracht der bereits bekannten Spektren der Verbindungen **IV** und **V** erwartet man allerdings eher breite wenig aufgelöste Signale für die Guanidintringe. Da die Spektren der beiden Versuche in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden, lassen sich die Filtrate nicht quantitativ miteinander vergleichen.



**Abbildung 47.**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (200 MHz,  $d_8$ -Toluol (**VIIv1f**) oder  $d_2$ -DCM (**VIIv2f/r**), 303 K) zweier Versuche **VII** gezielt darzustellen. **VIIv1f** und **VIIv2f** beziehen sich auf die Filtrate der Reaktionslösungen zweier Versuche und **VIIv2r** auf den festen Rückstand des einen.

Die relativ komplexen Infrarotspektren der Rohprodukte zeigen beim Vergleich mit den berechneten Schwingungen in allen drei Fällen Signale, die im Rahmen der Rechengenauigkeit mit der gesuchten Verbindung übereinstimmen könnten (Abbildung 48). Allerdings gilt auch hier, dass es ohne Vergleichsspektren der reinen Verbindung unmöglich ist, eine genaue Aussage über Erfolg oder Misserfolg des Versuches zu treffen.

Die in diesem Abschnitt behandelten trinuklearen sauerstoffhaltigen Verbindungen **IV** bis **VII** lassen sich der Substanzklasse der sogenannten inversen Kronenether zuordnen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass in ihnen ein positiv geladener auf Metallen des s-Blocks basierender Ring ein sauerstoff-, kohlenstoff- oder wasserstoffbasiertes Anion in seinem Zentrum koordiniert. Materialien dieser Art sind für synthetisch arbeitende Chemiker von großem Interesse, da sie in der Lage sind eine Reihe organischer Substrate selektiv und häufig mehrfach zu deprotonieren. Zu diesen Substraten gehören unter anderem Metallocene und Arene. Bei Abwesenheit entsprechender Substrate fungieren inverse Kronenether als effiziente Sauerstoffradikalfänger.<sup>[59,60]</sup>

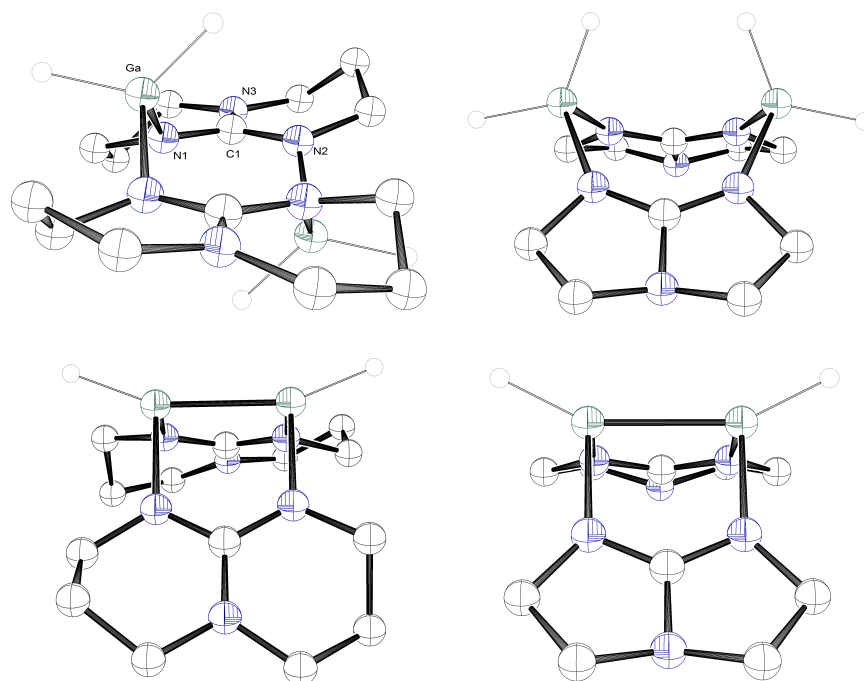


**Abbildung 48.** Infrarotspektren der Versuche **VII** gezielt darzustellen. Oben: Berechnetes Spektrum (b3lyp/def2-TZVP), darunter Spektren der Filtrate zweier Versuche (**VIIv1f** und **VIIv2f**), unten Spektrum des festen Rückstands eines Versuchs (**VIIv2r**) als KBr-Presslinge.

### 3.5 Dehydrierungsversuche

#### 3.5.1 DFT-Rechnungen und thermische Dehydrierungsversuche

Die dimeren Galliumguanidinatverbindungen **I** und **II** sollen auf ihre Eignung als Substrate einer reduktiven Dehydrokupplung zu Verbindungen der Art  $[\text{HGa}(\mu\text{-Guanidinat})]_2$  untersucht werden. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen (b3lyp/def2-TZVP) wurden die Strukturen der möglichen Produkte optimiert und energetisch mit den ebenfalls berechneten Strukturen der Edukte verglichen. Die optimierten Geometrien zeigen erwartungsgemäß eine Bootstruktur für die dehydrierten Produkte. Die berechneten Strukturen der Edukte entsprechen den experimentell erhaltenen, wobei die Verbindung  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  eine Bootstruktur und  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$  eine Sesselstruktur besitzt (siehe Abbildung 49). Tabelle 10 listet die strukturellen Parameter der berechneten annähernd  $C_{2v}$ -symmetrischen Verbindungen im Vergleich zu den experimentell erhaltenen Strukturen auf.



**Abbildung 49.** Berechnete Strukturen (b3lyp/def2-TZVP) der Verbindungen  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$ ,  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$ ,  $[\text{HGa}(\mu\text{-hpp})]_2$  und  $[\text{HGa}(\mu\text{-tbo})]_2$  (von links oben nach rechts unten).

Die optimierte Eduktstruktur des hpp-Dimers weist in ihren Bindungsparametern eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen auf. Während die Gallium-Stickstoff-Bindungen um ca. 6 pm zu lang geschätzt werden, liegen die übrigen aufgeführten Bindungen alle im Bereich



**Tabelle 10.** Strukturelle Parameter der optimierten (b3lyp/def2-TZVP) Strukturen  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-Guanidinat})]_2$  und  $[\text{HGa}(\mu\text{-Guanidinat})]_2$  (Guanidinat = tbo<sup>-</sup> und hpp<sup>-</sup>)(Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in °).

	$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$	$[\text{HGa}(\mu\text{-tbo})]_2$	$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$	$[\text{HGa}(\mu\text{-hpp})]_2$
Ga ··· Ga	380,8	248,2	352,4	237,9
Ga-N1	199,7	203,1	200,2	203,4/203,8
N1-C1	132,2	132,1	133,9	134,1
N3-C1	138,8	138,2	137,1	138,1
N1-Ga1	199,7	203,1	200,2	203,8
N1-C1-N2	133,7	130,9	119,0/118,6	120,1
N1-Ga-N2	104,1/104,0	102,9	110,8	102,3
H-Ga-H	122,5	–	122,2	–

einer Abweichung von ca.  $\pm 1$  pm. Auch die aufgeführten Winkel entsprechen den experimentell bestimmten mit einer Abweichung von ungefähr  $\pm 1^\circ$ . Der Gallium-Gallium-Abstand wird um ca. 7 pm zu lang geschätzt.

Im Fall des tbo-Dimers, das experimentell in zwei leicht unterschiedlichen Molekülen in der Elementarzelle vorliegt, ergeben sich etwas größere Abweichungen. Hier übertrifft die Länge der berechneten Gallium-Stickstoff-Bindungen die beobachteten Abstände um ungefähr 4 und 12 pm. Die meisten der berechneten Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen stimmen mit Abweichungen um  $\pm 2$  pm recht gut mit den experimentellen Werten überein. Ebenfalls gut ist die Übereinstimmung der Winkel ( $\pm 2^\circ$ ). Die Gallium-Gallium-Abstände werden um 6, bzw. 12 pm zu lang geschätzt.

Der Vergleich der berechneten Edukt- und Produktstrukturen zeigt nur geringe Abweichungen in den Guanidinatbrücken. Die Ga-Ga-Bindung des dehydrierten hpp-Dimers ist im Vergleich zum tbo-Dimer um ca. 10 pm verkürzt. Bereits in den Eduktstrukturen liegen die Galliumzentren im hpp-Dimer um ca. 30 pm näher beieinander als im tbo-Dimer.

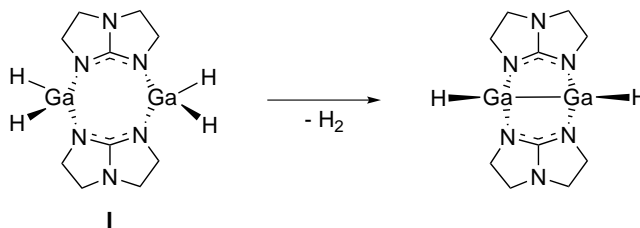
Tabelle 11 zeigt die mittels DFT-Rechnungen erhaltenen theoretischen Reaktionsenthalpien für die Dehydrierung der Dimere, unter zusätzlicher Berücksichtigung des experimentell nicht erhaltenen Dimers  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbn})]_2$ .

Die erhaltenen  $\Delta G^\circ$  Werte zeigen, dass die Reaktion bei Standardbedingungen im Fall des tbo-Dimers schwach und im Fall der anderen beiden Dimere stärker exergonisch sein sollten. Dies korreliert mit den kürzeren berechneten Gallium-Gallium-Abständen des hpp-Dimers.

**Tabelle 11.** Berechnete Energien (b3lyp/def2-TZVP) in  $\text{kJ mol}^{-1}$  für die Dehydrokupplungen  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-Guanidinat})]_2 \rightarrow [\text{HGa}(\mu\text{-Guanidinat})]_2 + \text{H}_2$  (Guanidinat = tbo<sup>-</sup>, tbn<sup>-</sup> und hpp<sup>-</sup>).

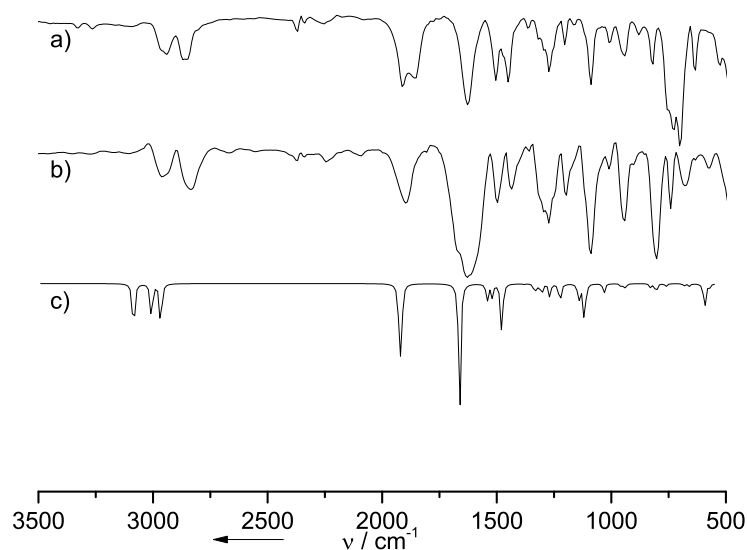
Verbindung	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$
$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$	-5	25
$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbn})]_2$	-34	1
$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$	-41	-4

Die analoge Borverbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  lässt sich katalytische dehydrieren. Allerdings sind dazu verhältnismäßig drastische Methoden nötig, wenn man die Stabilität der Galliumverbindungen betrachtet. Aus diesem Grund wurde die verhältnismäßig stabile tbo-Verbindung **I**, die sich darüber hinaus in größeren Mengen definiert darstellen lässt, als Ausgangsverbindung für die Versuche zur Dehydrokupplung verwendet.

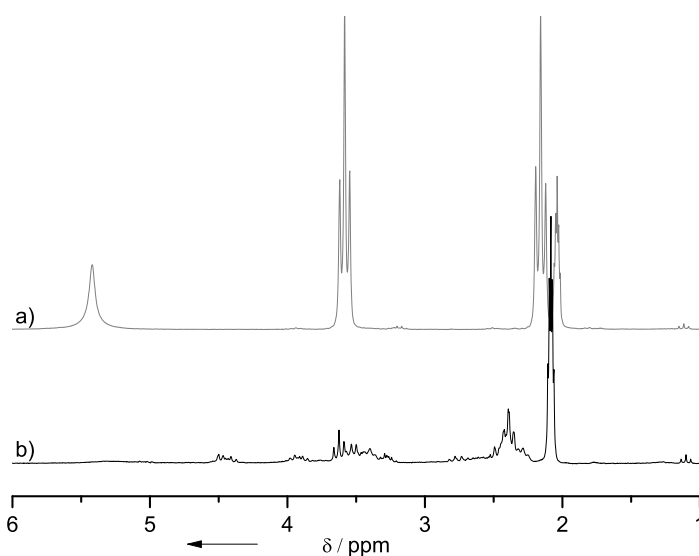


**Abbildung 50.** Allgemeines Schema der Dehydrierung am Beispiel von **I**.

Als erstes wurde die thermische Variante untersucht. Hierzu wurde eine Lösung der Verbindung **I** in  $d_8$ -Toluol für eine Stunde auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Daneben fand keine weitere sichtbare Umwandlung des Edukts statt. Das Infrarotspektrum des nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels erhaltenen weißen Feststoffs zeigt Abbildung 51 (b). Zum Vergleich sind ebenfalls das Infrarotspektrum des Edukts (a) und das berechnete Schwingungsspektrum der Verbindung  $[\text{HGa}(\mu\text{-tbo})]_2$  (c) mitaufgeführt. Abbildung 52 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der erhaltenen Verbindung (b) neben dem experimentellen Spektrum des Edukts (a).

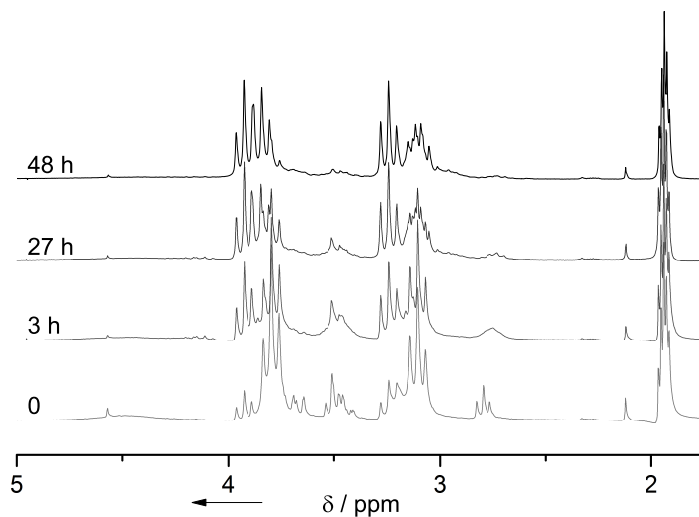


**Abbildung 51.** Infrarotspektrum des thermischen Dehydrierungsversuchs von **I** in  $d_8$ -Toluol. a) Edukt, b) Produkt, c) Berechnetes Spektrum (b3lyp/def2-TZVP).



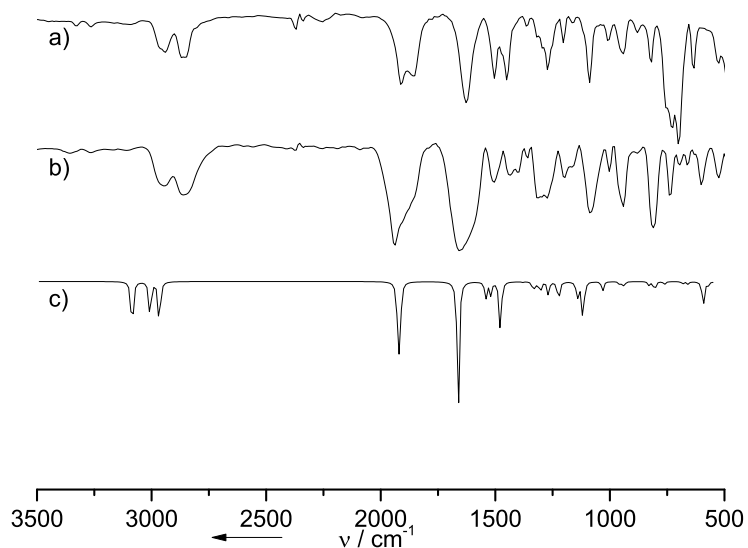
**Abbildung 52.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz, 303 K) des thermischen Dehydrierungsversuchs von **I** in  $d_8$ -Toluol. a) Edukt, b) Produkt.

Ein weiterer thermischer Dehydrierungsversuch wurde bei  $80^\circ\text{C}$  in  $d_3$ -Acetonitril durchgeführt. Abbildung 53 zeigt die erhaltenen Spektren. Das Infrarotspektrum dieser Reaktion entspricht dem des Dehydrierungsversuchs in  $d_8$ -Toluol (Abbildung 51 (b)) und wird nicht aufgeführt.



**Abbildung 53.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (200 MHz, 303 K) des thermischen Dehydrierungsversuchs von **I** in  $\text{d}_3$ -Acetonitril.

Des Weiteren wurde die Möglichkeit der direkten Dehydrierung des lösungsmittelfreien Feststoffs durch Erhitzen untersucht. Abbildung 54 ist entsprechend Abbildung 51 aufgebaut und zeigt das erhaltene Spektrum nach einstündigem Erhitzen von **I** auf  $90^\circ\text{C}$ .

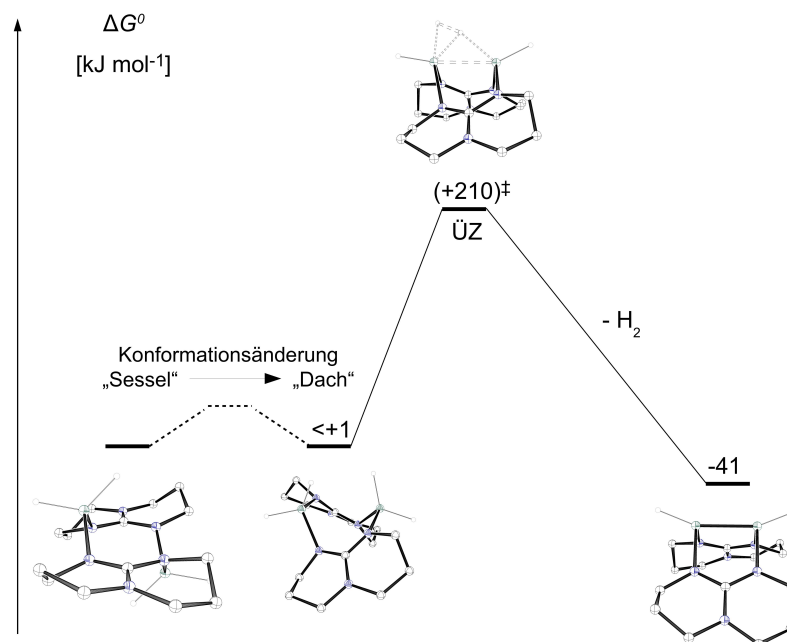


**Abbildung 54.** IR-Spektrum (KBr) des lösungsmittelfreien thermischen Dehydrierungsversuchs von **I**. a) Edukt, b) Produkt, c) berechnet (b3lyp/def2-TZVP).

Es ist unklar, ob eine thermische Dehydrierung unter Ausbildung des gewünschten Produkts möglich ist. Die Spektren deuten auf eine unselektive Zersetzung unter Ausbildung eines komplexen Produktgemischs hin. Eine begrenzte Ausnahme stellt der Versuch in Acetonitril dar, da hier nach längerem Erhitzen zwei neue Guanidinatsignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum etwas tieffeldverschoben zu den Eduktsignalen auftreten. Allerdings ist auch in den Spektren dieses Versuchs die Zersetzung des Edukts zu beobachten. Das Guanidinatsignal des Edukts bei  $\delta = 3,10$  wird mit zunehmender Reaktionsdauer von anderen Signalen überlagert. Da bereits das GaH-Signal des Edukts in Acetonitril sehr breit und kaum zu erkennen ist, bietet dieses keinen Anhaltspunkt darüber zu welchen Verbindungen die Zersetzung führt. Eine Isolierung einzelner Bestandteile aus der Reaktionsmischung ist bislang nicht gelungen.

Zum tiefer gehenden Verständnis der Dehydrierung wurden quantenchemische Rechnungen (DFT, b3lyp/def2-TZVP, qst2 und qst3) unter Verwendung der optimierten Edukt- und Produktstrukturen durchgeführt, um den möglichen Übergangszustand der Dehydrokupplung strukturell und energetisch zu quantifizieren. Abbildung 55 zeigt die Ergebnisse für das hpp-Dimer.

Der berechnete Übergangszustand zeigt, dass das Wasserstoffmolekül am Punkt der höchsten Energie bereits annähernd vollständig ausgebildet ist. Des Weiteren erkennt man, wie erwartet, einen heterolytischen Ablauf der Dehydrierung, in dem ein Wasserstoffatom als Hydrid und eines als Proton fungiert. Durch die rechnerisch ermittelte hohe Barriere von  $210 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Dehydrierung von  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$  und  $244 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Dehydrierung von  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  erscheint die Dehydrokupplung aufgrund der Empfindlichkeit der Galliumverbindungen auf thermischen Weg nicht sehr aussichtsreich. Deshalb werden im Folgenden verschiedene Katalysatorsysteme getestet, die bereits erfolgreich zur Dehydrierung von verschiedenen Boranverbindungen verwendet wurden.



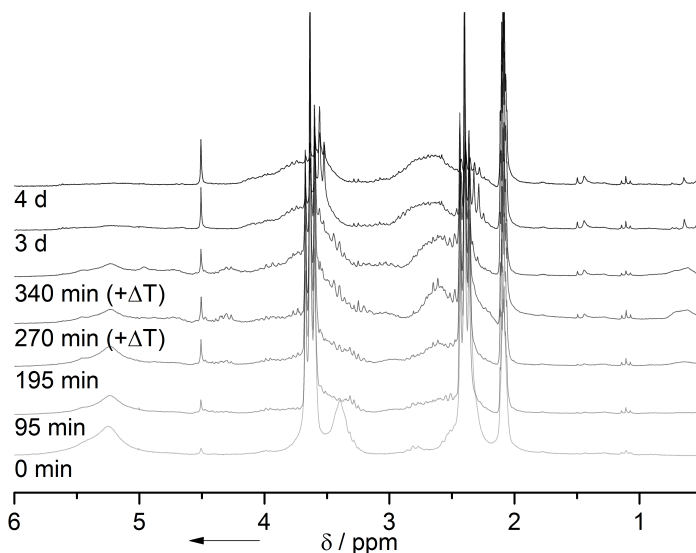
**Abbildung 55.** Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen des Reaktionspfads der Dehydrierung von  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$ .

### 3.5.2 Katalytische Dehydrierungsversuche

Als erstes wurde die Dehydrierung von **I** mit 2 mol%  $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})]_2$  in Toluol untersucht. Diese Verbindung katalysiert die Dehydrierung der verwandten Borverbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  zu  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  bei mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluss in Toluol.<sup>[30]</sup> In Anbetracht der Temperaturempfindlichkeit des Substrats wurde der Versuch bei Raumtemperatur begonnen. Nach drei Stunden wurde für eineinhalb Stunden auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei im Anschluss die Temperatur für eine dreiviertel Stunde auf  $80^\circ\text{C}$  erhöht wurde. Während dieser Zeit wurde der Reaktionsverlauf  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach drei bzw. vier weiteren Tagen bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung erneut spektroskopisch untersucht. Abbildung 56 zeigt die aufgenommenen Spektren im Vergleich.

Zu Reaktionsbeginn sind noch deutlich die Eduktssignale der galliumgebundenen Wasserstoffatome bei  $\delta = 5,25$  und der Guanidinatwasserstoffatome bei  $\delta = 3,64$  und  $2,30$  zu sehen. Mit der Zeit nimmt die Intensität des GaH-Signals kontinuierlich ab, während das Signal des in der Lösung vorhandenen Wasserstoffs bei  $\delta = 4,50$  an Intensität gewinnt. Bereits nach eineinhalb Stunden treten eine Vielzahl neuer Signale auf, die aufgrund ihrer An-

zahl, geringen Intensität, Überlagerung und Verteilung keine Rückschlüsse auf die entstehenden Verbindungen zulassen. Nach drei Tagen ist das GaH-Signal fast vollständig verschwunden. Gleichzeitig sind in direkter Nachbarschaft der Guanidinatwasserstoffsignale zwei neue hochfeldverschobene Multipletts (Triplets) zu erkennen, die im Reaktionsverlauf auf ungefähr die halbe Intensität der Eduktsignale anwachsen und nach einem weiteren Reaktionstag wieder weitestgehend verschwunden sind. Im Hybridbereich des Spektrums zwischen  $\delta = 4,5$  und  $6,0$  ist kein neues Signal zu erkennen. Weder durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, *n*-Hexan, Et<sub>2</sub>O, DCM, Acetonitril) noch durch Vakuumsublimation ist es gelungen einzelne Bestandteile des Produktgemischs zu isolieren.

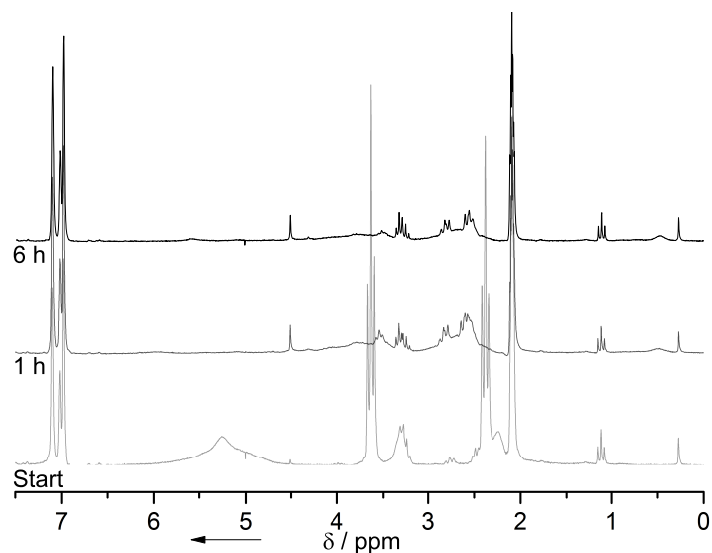


**Abbildung 56.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz, 303 K) des Dehydrierungsversuchs von **I** mit [Rh(1,5-cod)(μ-Cl)]<sub>2</sub> in d<sub>8</sub>-Toluol.

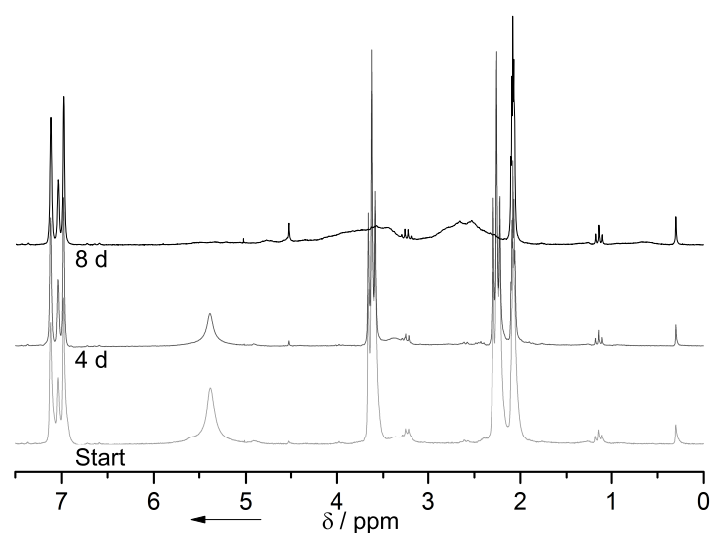
Als nächstes wurde die Dehydrierung mittels 10 mol% Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> betrachtet. Diese Carbonylverbindung dehydriert die oben genannte Diboran-(6)-Verbindung schneller und bei mildereren Bedingungen (zwölf Stunden bei 60 °C in Toluol, bzw. sieben Stunden bei 80 °C in Toluol) als [Rh(1,5-cod)(μ-Cl)]<sub>2</sub>.<sup>[30]</sup> Die Versuche wurden ebenfalls im NMR-Maßstab durchgeführt und die Reaktion spektroskopisch verfolgt. Der erste Versuch fand bei Raumtemperatur statt, wobei die Lösung im Ultraschallbad bei 30 °C behandelt wurde. Der zweite Versuch wurde bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Da sich nach drei Tagen bei -18 °C keine Umsetzung zeigte wurde am vierten Tag auf -5 °C erwärmt. Abbildung 57 und 58 zeigen die erhaltenen Spektren.

Man erkennt anhand des rasch verschwindenden GaH-Signals, des Auftretens mehrerer neuer Signale und der Entstehung von Wasserstoff, dass eine Reaktion stattfindet. Allerdings erlaubt das Spektrum keine Rückschlüsse

auf die entstehenden Produkte und zeigt darüber hinaus eine im Vergleich zum Eduktspektrum stark verringerte Intensität. Auch in diesem Fall gelang keine Isolierung einzelner Bestandteile durch Extraktion oder Sublimation.



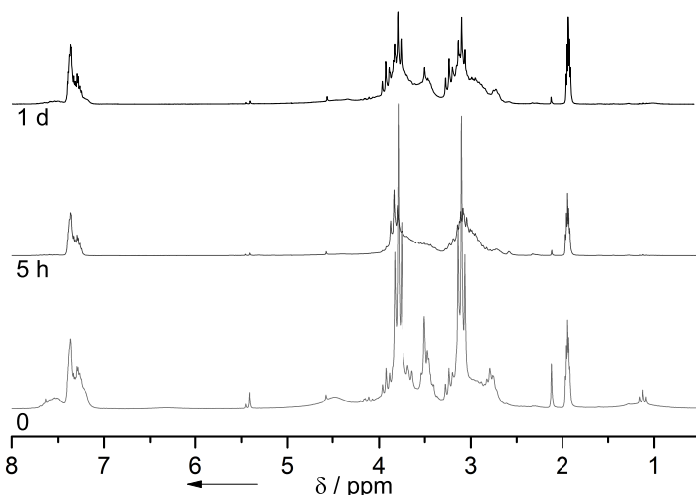
**Abbildung 57.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, 303 K) des Dehydrierungsversuchs von **I** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in  $d_8$ -Toluol im Ultraschallbad bei Raumtemperatur ( $30^\circ\text{C}$ ).



**Abbildung 58.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, 303 K) des Dehydrierungsversuchs von **I** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in  $d_8$ -Toluol bei tiefen Temperaturen ( $-18^\circ\text{C}$ , nach drei Tagen bei  $-5^\circ\text{C}$ ).



In einem weiteren Versuch wurden 10 mol%  $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$  in  $d_3$ -Acetonitril bei Raumtemperatur eingesetzt. Direkt nach Vereinigung der Reaktionspartner war eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Abbildung 59 zeigt die während des Versuchs aufgenommenen  $^1H$ -NMR-Spektren.

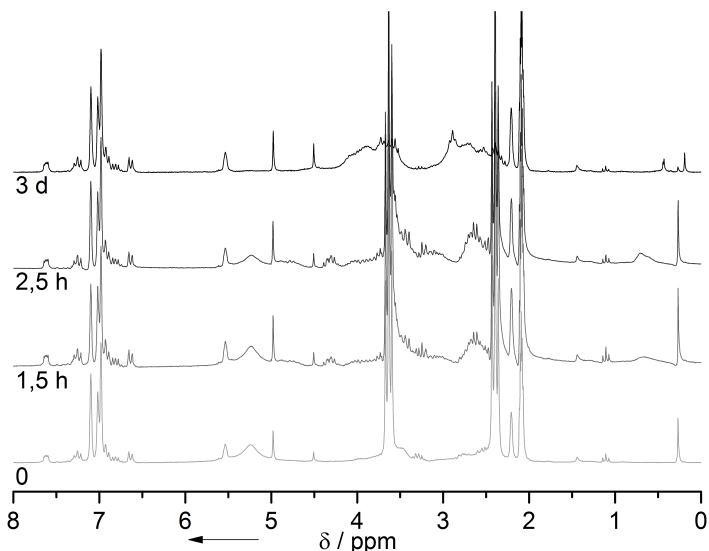


**Abbildung 59.**  $^1H$ -NMR-Spektrum (200 MHz, 303 K) des Dehydrierungsversuchs von **I** mit  $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$  in  $d_3$ -Acetonitril.

Die zu beobachtende Abnahme der Intensität des GaH-Signals bis zum Verschwinden zeigt, dass auch in diesem Fall eine Dehydrierung stattfindet. Neben den zwei Guanidinatwasserstoffsignalen des Edukts sind etwas tieffeldverschoben bereits ab der ersten Messung zwei Signale gleicher Multiplizität zu erkennen, die allerdings im weiteren Reaktionsverlauf keine merkliche Intensitätsänderung erfahren. Wieder ist es nicht möglich einzelne Bestandteile des Produktgemischs durch Extraktion oder Sublimation zu isolieren.

Des Weiteren wurde die Dehydrierung von **I** mit 5 mol% eines Gemisches aus zwei Teilen Enders' Carben (1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden) und einem Teil  $[Ni(1,5-cod)_2]$  in Toluol untersucht. Hierzu wurde das Katalysatorgemisch bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Verbindung **I** gegeben und für eineinhalb Stunden auf  $40^\circ C$  erwärmt, anschließend für eine Stunde auf  $70^\circ C$  und dann für knapp drei Tage auf  $100^\circ C$ . Abbildung 60 zeigt die erhaltenen  $^1H$ -NMR-Spektren. Darin zeigt sich innerhalb der ersten zweieinhalb Stunden eine langsame Abnahme der Intensität des GaH-Signals und das Erscheinen mehrerer komplexer Signale zwischen  $\delta = 2,5$  und  $4,5$ . Die Galliumwasserstoffsignale sind bis zweieinhalb Stunden nach Reaktionsbeginn deutlich und intensiv zu sehen. Die Edukt-

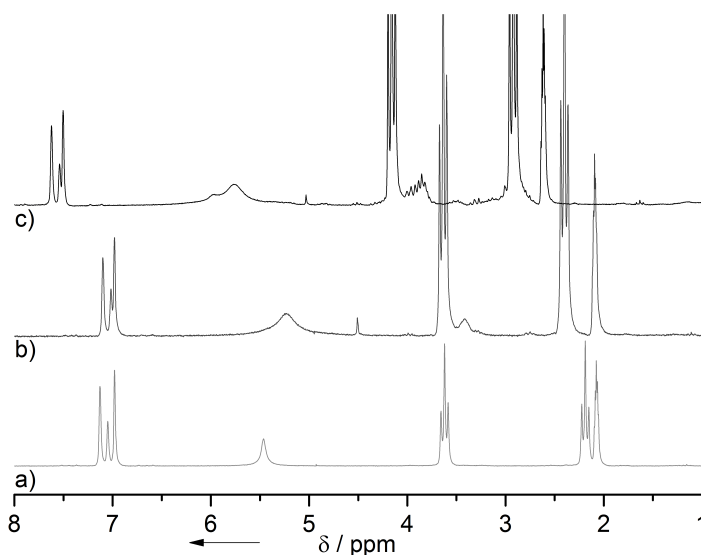
signale nehmen im Verlauf der Reaktion immer mehr an Intensität ab, bis sie nach längerem Erhitzen auf 100 °C mit Ausnahme einiger kleiner Reste fast vollständig verschwunden sind.



**Abbildung 60.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz, 303 K) des Dehydrierungsversuchs von **I** mit [Ni(1,5-cod)<sub>2</sub>] / 2 Enders' NHC in d<sub>8</sub>-Toluol.

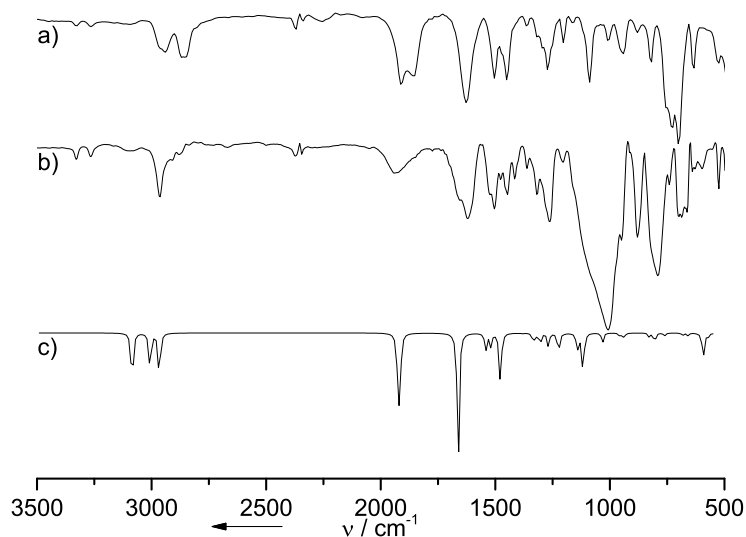
Keines der getesteten Systeme führt zu befriedigenden Ergebnissen. Da sich das Edukt in Lösung bereits bei Raumtemperatur unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, müsste ein geeigneter Katalysator die Dehydrierung bei tieferen Temperaturen sehr rasch und selektiv unterstützen. Einen möglichen Ausweg, der bereits bei der Synthese der Verbindungen **II** und **III** Anwendung findet, stellt die Tieftemperaturkatalyse dar. Bislang ist es nur gelungen einen Katalysator zu finden, der dem Anspruch bei Temperaturen unter -20 °C in akzeptabler Reaktionsdauer wirksam zu sein, genügt. Dies ist der bereits erwähnte Brookhartkatalysator [(*p*-HPCP)IrH<sub>2</sub>]. Obgleich Verbindung **II** unter Einwirkung dieser Verbindung nicht weiter dehydriert, wird die Möglichkeit der Dehydrierung von **I** unter Einwirkung des Iridiumkomplexes untersucht. Hierzu wurde **I** in Diethylether durch Reaktion von Trimethylamingallan mit Htbo dargestellt. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionslösung auf -20 °C erwärmt und 0,3 mol% des Katalysators zugegeben. Die Mischung wurde anschließend sieben Stunden bei maximal -10 °C gerührt. Die folgenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen das entstehende Produkt. Beide Spektren zeigen lediglich Verbindung **I**. Bei Aufnahme bei 303 K erkennt man das Signal gelösten Wasserstoffs, was durch die Temperaturempfindlichkeit der Substanz erklärt werden kann. Um zweifelsfrei zu belegen, dass der Katalysator keinen signifikanten Einfluss auf **I** hat wurde noch ein <sup>1</sup>H-NMR Spektrum einer Lösung des Edukts nach 18 stündiger Lagerung

bei Raumtemperatur gemessen. Dieses stimmt im Gesamtbild und den Verschiebungen genau mit dem Spektrum der katalysatorhaltigen Lösung bei 303 K überein. Es ist somit eindeutig, dass die erhaltenen NMR-Spektren keinen Hinweis auf die Entstehung eines Dehydrierungsprodukts zeigen.



**Abbildung 61.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) des Dehydrierungsversuchs von **I** mit  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  in  $d_8$ -Toluol. Unteres Spektrum bei 233 K, mittleres bei 303 K. Zum Vergleich: oberes Spektrum zeigt **I** nach 18 Stunden bei Raumtemperatur und wurde zur besseren Übersichtlichkeit versetzt.

Das Infrarotspektrum (Abbildung 62) zeigt eine komplexe Signalverteilung. Die  $\nu(\text{Ga-H})$ -Schwingung ist im Vergleich zum Edukt auf  $1940\text{ cm}^{-1}$  verschoben und entspricht somit eher dem berechneten Wert für die dehydrierte Verbindung ( $1920\text{ cm}^{-1}$ ). Auch in diesem Fall ließen sich keine Produktbestandteile isolieren.



**Abbildung 62.** Infrarotspektrum (KBr-Pressling) des Dehydrierungsversuchs von **I** mit  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ . a) Edukt, b) Produkt, c) Berechnetes Spektrum (b3lyp/def2-TZVP).

### 3.5.3 Dehydrierung mit frustrierten Lewispaaren

Unter Verwendung des frustrierten Lewisäure/-basepaars  $\text{P}^t\text{Bu}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gelingt es die Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  unter sehr milden Bedingungen zu dehydrieren. Die Reaktion verläuft in toluolischer Lösung innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur und soll im Folgenden auf ihre Eignung zur Dehydrierung von **I** getestet werden. In Anbetracht der höheren Empfindlichkeit der Galliumverbindung wurde eine tiefere Temperatur als Ausgangspunkt gewählt und die Lösung nicht über  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Hierbei wurde zu einer toluolischen Lösung, bestehend aus dem Edukt **I** und  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ , eine Lösung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Toluol zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden gerührt, wobei sie sich auf  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte. Das Ergebnis der Umsetzung wurde mit IR- und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$ ; alle in  $d_6$ -Benzol) und Massenspektrometrie untersucht.

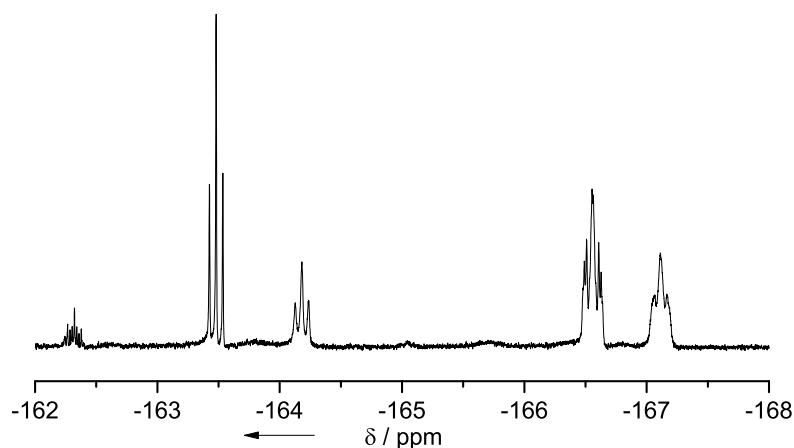
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des Produktgemischs erscheint ein Dublett bei  $\delta = -24,53$  mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{\text{BH}} = 91\text{ Hz}$ , welches dem literaturbekannten Wert für das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  entspricht. Des Weiteren findet sich ein Singulett bei  $\delta = -1,153$ , dessen Zuordnung unsicher ist (Vierfach koordinierte Hydroxoborate wie  $[\text{HO-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  erscheinen laut Literatur bei ungefähr  $\delta = -4,0$ )<sup>[61]</sup>.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum sind die Signale des Edukts nicht mehr zu beobachten. Dafür finden sich zwei Gruppen von je drei zusammengehörigen Signalen bei  $\delta = -132,66$  (t,  $6\text{F}^{\text{ortho}}$ ),  $-163,48$  (t,  $3\text{F}^{\text{para}}$ ),  $-166,60$  (dt,  $6\text{F}^{\text{meta}}$ )

und bei  $\delta = -133,05$  (t,  $6F^{ortho}$ ),  $-164,18$  (t,  $3F^{para}$ ),  $-167,11$  (dt,  $6F^{meta}$ ) im Verhältnis von 10 zu 7. Die Differenz der Verschiebung zwischen den meta- und den para-Fluoratomen  $\Delta_{m,p}$  von 3,1, bzw. 2,9 spricht für vierfach koordinierte anionische Borzentren (Lit.  $\Delta_{m,p} = 2,8$ ).<sup>[62]</sup> Die ermittelten Verschiebungen beider Signalgruppen entsprechen eher den bekannten Werten für das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als denen des Hydroxoboratanions  $[\text{HO-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .<sup>[61]</sup> Zum besseren Vergleich siehe Tabelle 12.

**Tabelle 12.** Verschiebungen der Fluoratome der experimentellen Spektren im Vergleich zu den literaturbekannten Werten.

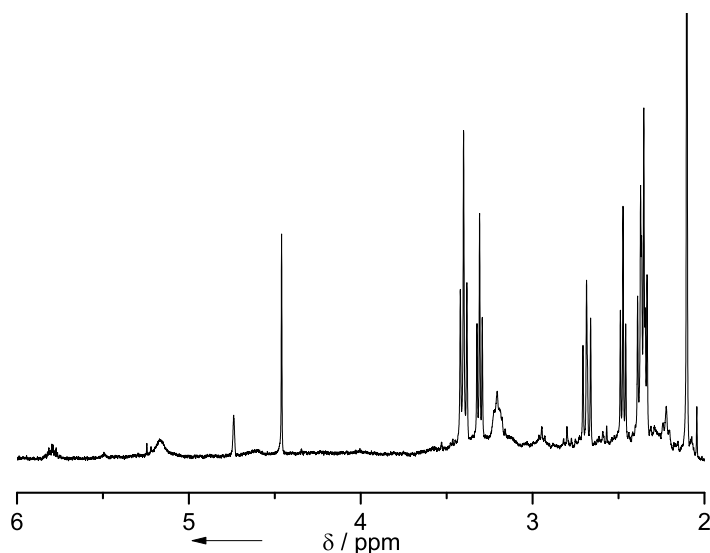
	Exp.	$[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ <sup>[63]</sup>	$[\text{HO-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ <sup>[61]</sup>
$\delta^{ortho}$	-132,7/-133,1	-132,8/-132,5	-132,4
$\delta^{para}$	-163,5/-164,2	-163,7/-162,8	-160,8
$\delta^{meta}$	-166,6/-167,1	-166,7/-165,9	-166,2
$\Delta_{m,p}$	3,1/2,9	3,0/3,1	5,4



**Abbildung 63.** Ausschnitt aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376 MHz,  $d_6$ -Benzol, 297 K) des Dehydrierungsversuchs mit  $\text{P}^t\text{Bu}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Die Befunde deuten darauf hin, dass im Produktgemisch das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  mit zwei verschiedenen Gegenionen im ungefähren Verhältnis 10 zu 7 vorliegt. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum wird diese Vermutung durch zwei

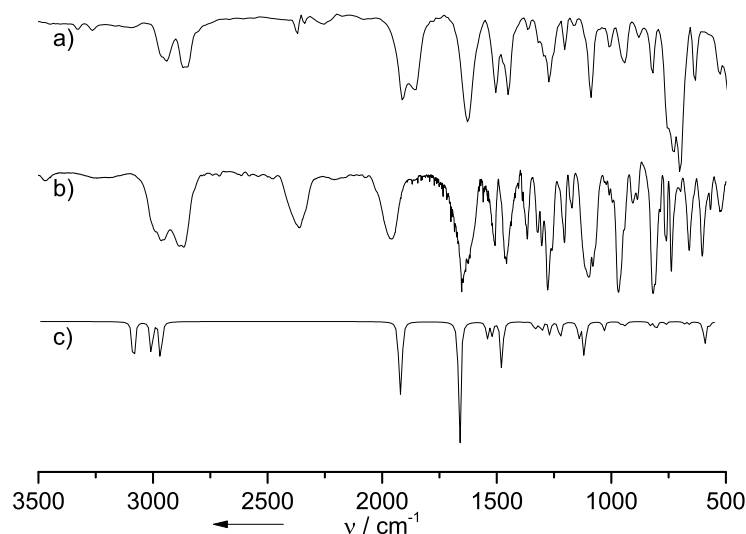
Signalsätze in der Region der Guanidinatprotonen im Verhältnis 5 zu 4 bekräftigt. Die erhaltenen Signale sprechen für ein Produkt, in dem die  $C_{2v}$ -Symmetrie des Edukts erhalten ist (Zwei Triplets:  $\delta = 3,40$  (8H,  ${}^3J_{HH} = 7,6$  Hz),  $2,35$  (8H,  ${}^3J_{HH} = 7,6$  Hz)) und ein Produkt in dem diese zu  $C_s$  erniedrigt ist (Vier Triplets:  $\delta = 3,31$  (4H,  ${}^3J_{HH} = 6,7$  Hz),  $2,69$  (4H,  ${}^3J_{HH} = 8,8$  Hz),  $2,47$  (4H,  ${}^3J_{HH} = 6,7$  Hz),  $2,37$  (4H,  ${}^3J_{HH} = 8,8$  Hz)). In der Region der Galliumhydridsignale befinden sich ca. drei bis vier breite Signale bzw. Multipletts. Ein Signal bei  $\delta = 5,17$  passt von der Intensität zu zwei der  $C_{2v}$ -symmetrischen Verbindung zugehörigen Hydridatomen. Die anderen Signale dieser Region sind wenig intensiv und nicht eindeutig zuzuordnen.



**Abbildung 64.** Ausschnitt aus dem  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $d_6$ -Benzol, 297 K) des Dehydrierungsversuchs mit  $\text{P}^t\text{Bu}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Sowohl das  ${}^1\text{H}$ - als auch das  ${}^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum werden von den Signalen des Phosphans  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  beherrscht. Dies lässt sich durch die sehr gute Löslichkeit des Phosphans und die augenscheinlich geringe Löslichkeit der Produkte im verwendeten  $d_6$ -Benzol erklären. Im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum erscheint neben dem Eduktsignal ( $\delta = 61,97$ , Dezett,  ${}^3J_{PH} = 9,7$  Hz) ein weiteres weniger intensives Multiplett ( $\delta = 61,27$ , (Dezett),  ${}^3J_{PH} = 14,0$  Hz). Neben dem Signal des eingesetzten Phosphans erscheinen im  ${}^1\text{H}$ -NMR Spektrum einige weitere Signale zwischen  $\delta = 0,6$  und  $1,3$ . Durch den Vergleich der Kopplungskonstanten und der relativen Intensität der vorhandenen Signale im Vergleich zum Eduktsignal lässt sich die Auswahl an Signalen, die zur zweiten im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum beobachteten Phosphorspezies gehören könnte, auf zwei Dubletts eingrenzen: Ein breites bei  $\delta = 0,68$  ( ${}^3J_{HP} = 13,92$  Hz) und eines bei  $\delta = 1,154$  ( ${}^3J_{HP} = 13,98$  Hz).

Das Infrarotspektrum enthält Signale, die auf die Übertragung von Hydridionen auf die Borverbindung unter Bildung einer neuen Galliumhydridspezies hinweisen. Die Signale der  $\nu(\text{Ga-H})$ -Valenzschwingung des Edukts bei  $1906/1857\text{ cm}^{-1}$  sind im Produkt nicht mehr vorhanden. Dafür erscheint ein neues Signal bei  $1960\text{ cm}^{-1}$ . Ein weiteres intensives Signal bei  $2364\text{ cm}^{-1}$  liegt in dem Bereich der für  $\nu(\text{B-H})$ -Valenzschwingungen charakteristisch ist und weist auf die Bildung von  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $\nu(\text{B-H})_{\text{ber.}} = 2480\text{ cm}^{-1}$ ) hin. Beides spricht für die Übertragung eines Hydrids von Gallium zu Bor.

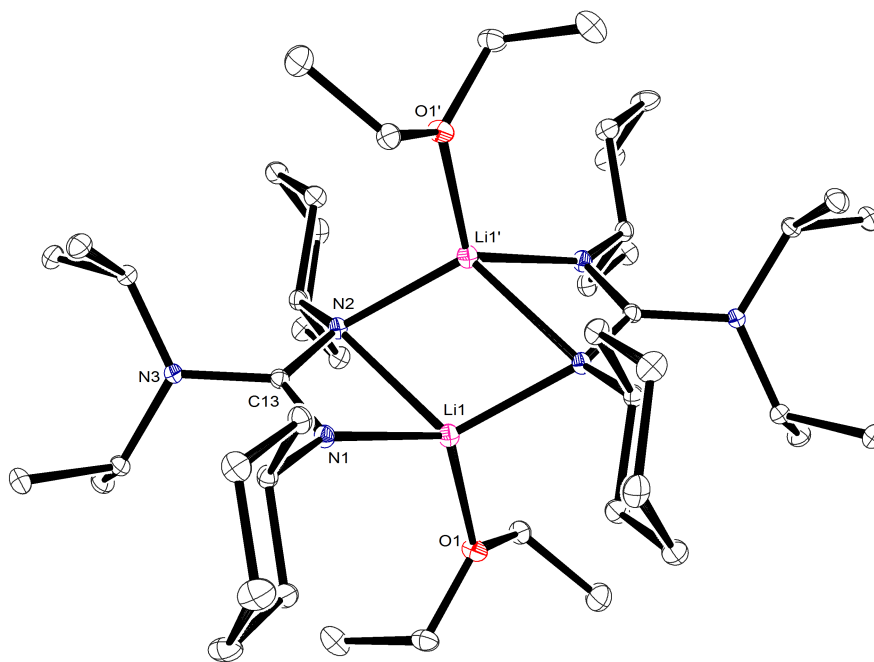


**Abbildung 65.** Infrarotspektrum (KBr-Pressling) des Dehydrierungsversuchs von **I** mit  $\text{P}^t\text{Bu}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . a) Edukt, b) Produkt, c) Berechnetes Spektrum (b3lyp/def2-TZVP).

Die vorliegenden Ergebnisse erlauben die Vermutung, dass die Dehydrierung mit diesem System möglicherweise zu zwei Produkten geführt hat. Die Analytik wäre dabei mit folgenden Verbindungen vereinbar:  $[\text{HGa}(\mu\text{-tbo})]_2$  ( $\text{C}_{2v}$ ) und  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})\text{HGa}(\text{P}^t\text{Bu}_3)(\mu\text{-tbo})]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (Kation  $\text{C}_s$ ).

### 3.6 Reaktionen mit azyklischen Guanidinen

Für die Synthese azyklischer Guanidinate wird von „GaI“ Lösungen ausgegangen, die wie in der Literatur beschrieben ausgehend von Galliummetall und elementarem Iod dargestellt werden.<sup>[15]</sup> Diese Lösungen bestehen aus einer Mischung verschiedener subvalenter Galliumiodide, hauptsächlich  $[\text{Ga}_2][\text{Ga}_2\text{I}_6]$ .<sup>[64]</sup> Die genaue Zusammensetzung und das Ausmaß der Aggregation dieser Verbindungen ist allerdings bislang ungeklärt. Sie können als Quelle für Ga(I) und Ga(II) betrachtet werden, wobei letzteres aus partieller Disproportionierung von Ga(I) entsteht. Die zwei azyklischen Guanidinate  $(i\text{-Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})$  und  $(i\text{-Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{NCy})(\text{NHCy})$  wurden in Diethylether mit *n*-BuLi deprotoniert und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das Lithiumguanidinatsalz  $[(i\text{-Pr})_2\text{NC}(\text{NCy})_2\text{LiOEt}_2]_2$  (**IX**) lässt sich in kristalliner Form aus der entsprechenden Lösung erhalten:



**Abbildung 66.** Molekülstruktur der Lithiumguanidinatsverbindung **IX**. Ellipsoide bei 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

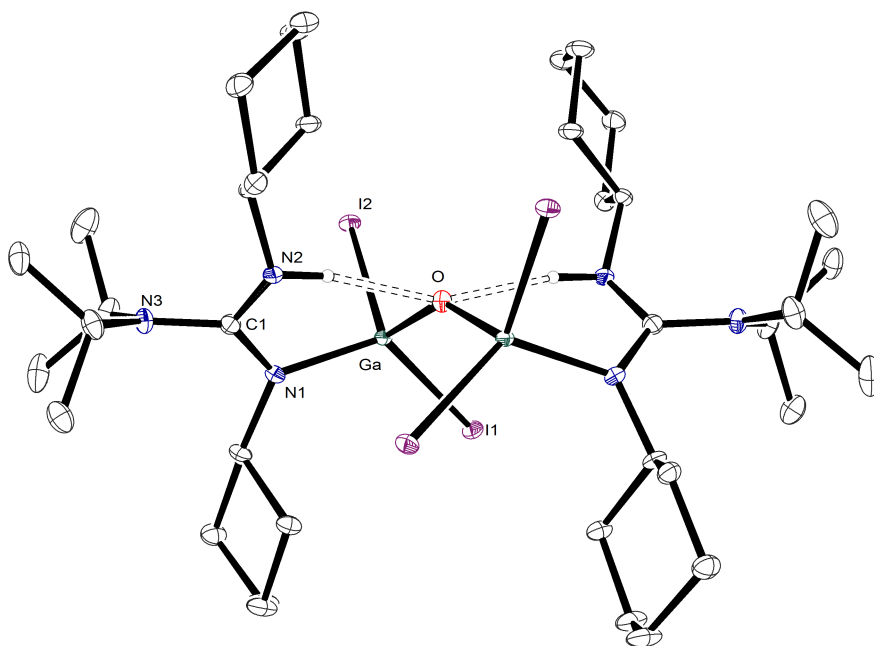
Jedes Lithiumion in Verbindung **IX** ist vierfach koordiniert. Es bilden sich eine kurze Bindung von 198,7(3) pm (Li1-N1) und zwei längere von 221,4(3) pm (Li1-N2), beziehungsweise 206,2(2) pm (Li1'-N2) zu den Guanidinatstickstoffatomen und zusätzlich eine Bindung zu einem Ethermolekül (mit Li-O-Abständen von 196,1(3) pm) aus. Die Struktur entspricht somit der anderer bekannter Lithiumguanidinate.<sup>[65]</sup>



**Tabelle 13.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von **IX**.

Li1-N1	198,7(3)	N2-C13	134,59(17)
Li1-N2	221,4(3)	N3-C13	143,86(16)
Li1'-N2	206,2(2)	N1-Li1-N2	65,40(8)
Li1-O1	196,1(3)	N2-Li1-O1	122,07(12)
N1-C13	132,23(16)		

Im Rahmen der Untersuchungen konnte kein direktes Produkt der Umsetzung dieses Guanidins mit der subvalenten „GaI“-Verbindung aus der Reaktionslösung isoliert werden.

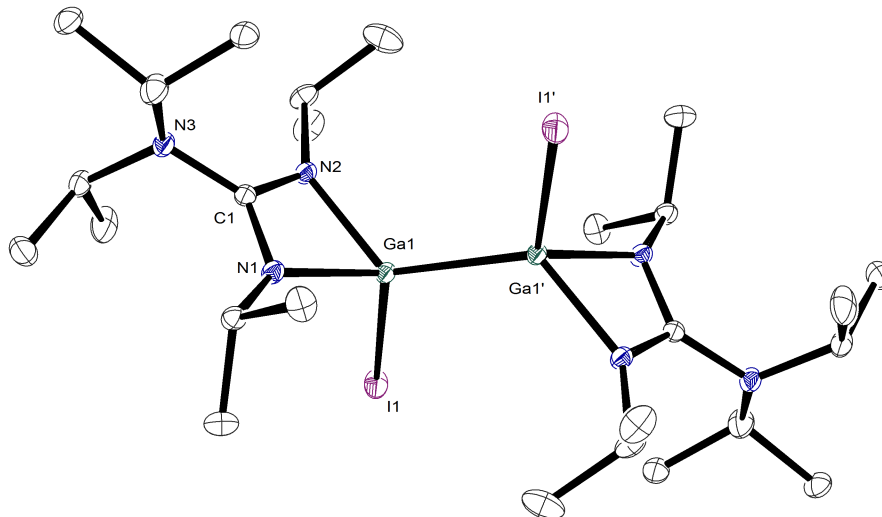


**Abbildung 67.** Molekülstruktur von **X**. Ellipsoide bei 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

**Tabelle 14.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von **X**.

Ga-I1	255,13(7)	N3-C1	137,0(5)
Ga-I2	256,97(8)	N2...O	282,1(3)
Ga-N1	195,0(3)	I1-Ga-I2	106,36(3)
Ga-O	173,2(5)	N1-Ga-O	108,70(10)
N1-C1	134,4(5)	N1-C1-N2	177,6(3)
N2-C1	133,9(5)		

Entweder durch teilweise Hydrolyse oder eine Reaktion, die Spuren des neutralen Guanidins und Sauerstoff enthält, entsteht eine geringe Menge an Kristallen der Verbindung  $[(\text{GaI}_2)_2(\mu\text{-O})\{\text{CyN}=\text{C}(\text{NHCy})(\text{N}^i\text{Pr}_2)\}_2]$  (**X**). Abbildung 67 zeigt die ermittelte Struktur, Tabelle 14 ausgewählte strukturelle Parameter. Wasserstoffbrücken zwischen den Guanidin-NH-Gruppen und dem verbrückenden Sauerstoffatom führen zur Bildung zweier sechsgliedriger Heterozyklen, die sich ein Sauerstoffatom teilen.

**Abbildung 68.** Molekülstruktur von **VIII**. Ellipsoide bei 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Reaktion der Galliumspezies mit dem Lithiumsalz des Guanidins  $(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$  führt hingegen zur Bildung der neuen zweikernigen Ga(II)-Verbindung  $[(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Ga}]_2$  (**VIII**) (Abbildung 68). In dieser be-

trägt die Länge der Ga-Ga-Bindung 239,52(9) pm. Dieser Wert liegt im Bereich der zweikernigen Ga(II)-Verbindungen  $\{\text{GaI}(\text{Fiso})\}_2$  und  $\{\text{GaI}(\text{Piso})\}_2$  mit den Substituenten  $\text{RC}(\text{NAr})_2$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  und  $\text{R} = \text{H}$  (Fiso) oder  $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$  (Piso)) für die 243,04(10) bzw. 245,21(15) pm gemessen wurden.<sup>[66]</sup>

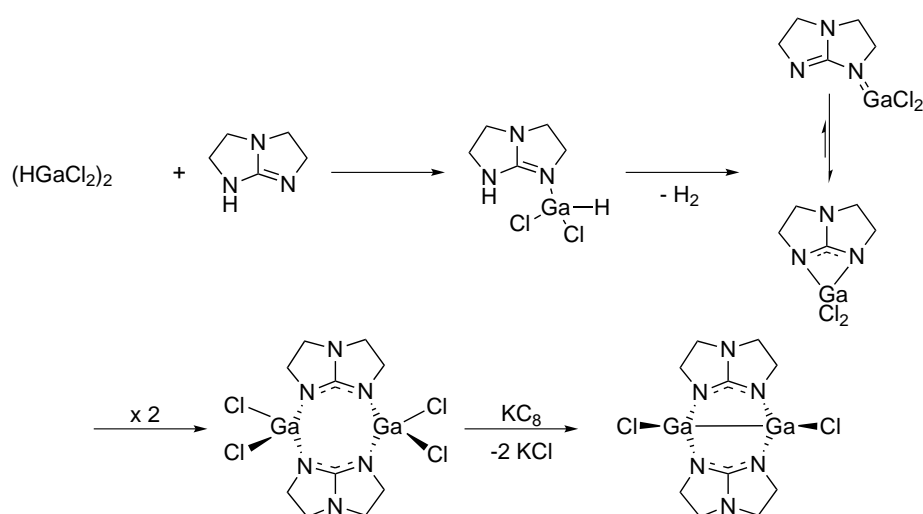
Die Strukturen der Galliumverbindungen mit azyklischen Guanidinen bestätigen, dass in diesen ein terminaler  $\kappa^2$ -artiger Bindungsmodus vorliegt, was durch die Orientierung der Grenzorbitale der Guanidin-Stickstoffatome erklärt werden kann.<sup>[19]</sup> Danach sind die Stickstoffdonororbitale im Fall azyklischer Guanidine allgemein so zueinander gerichtet, dass sie eine ideale Orientierung für eine chelatisierende Bindungsweise einnehmen. Für das von uns angestrebte Ziel einer reduktiven Dehydrokupplung unter Ausbildung einer Gallium-Gallium-Bindung stellen bizyklische Guanidine deshalb attraktivere Ausgangsverbindungen dar. Versuche die Iodidsubstituenten mittels Umsetzung mit Superhydrid ( $\text{LiBHET}_3$ ) durch Hydrid zu ersetzen führten zu keinem Ergebnis.

**Tabelle 15.** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von **VIII**.

Ga1...Ga1'	239,52(9)	N3-C1	140,8(4)
Ga1-I1	256,67(6)	I1-Ga1-Ga1'	114,46(2)
Ga1-N1	197,0(3)	N1-Ga1-Ga1'	122,52(9)
Ga1-N2	196,5(3)	N2-Ga1-Ga1'	123,72(9)
N1-C1	133,9(4)	N1-Ga1-N2	67,41(12)
N2-C1	133,1(4)	N1-C1-N2	109,7(3)

### 3.7 Guanidinatverbrückte Galliumchloride

Im Folgenden wird die Möglichkeit untersucht, Galliumchlorideinheiten mit Hilfe bicyklischer Guanidinate verbrückend zu koordinieren. Eine bereits bekannte Verbindung dieser Art stellt  $\{[\text{GaCl}(\mu\text{-hpp})\text{H}]\}_2$  dar, die durch Umsetzung halogenidhaltigen Trimethylamingallans mit hppH erhalten werden konnte.<sup>[24]</sup> Es sollen alternative Möglichkeiten zur Darstellung analoger Substanzen ausgehend von Dichlorogallan  $(\text{HGaCl}_2)_2$  bzw.  $\text{GaCl}_3$  und deprotonierten bicyklischen Guanidinen untersucht werden. Die zu erhaltenden dimeren Verbindungen der Art  $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\mu\text{-Guanidinat})]_2$  sollen in einem weiteren Schritt reduziert werden (Abbildung 69).



**Abbildung 69.** Schema der versuchten Darstellung guanidinatverbrückter Galliumchloride am Beispiel des Htbo.

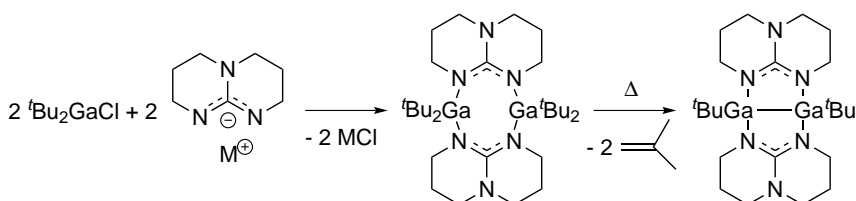
Dichlorogallan wurde nach literaturbekannter Vorschrift aus Triethylsilan und Gallium(III)-chlorid hergestellt. Die Edukte wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  in Toluol gelöst, zusammengefügt und zwei bis fünf Stunden gerührt wobei die Endtemperatur je nach Versuch zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $110^\circ\text{C}$  lag. In einem Fall, einer fünfstündigen Reaktion von Dichlorogallan mit hppH bei  $110^\circ\text{C}$ , findet sich im zugehörigen Massenspektrum (EI) ein wenig intensives Signal (1,5 % rel. Intensität) das einem Fragment des Produkts zugeordnet werden kann. Das Isotopenmuster und  $m/z$ -Wert belegen, dass es sich dabei um  $[\text{hpp}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_3]^+$  handelt.

Keiner der Ansätze führte zu isolierbaren Feststoffen als Produkte. Es bildet sich stets eine trübe ölige Phase unter dem Lösungsmittel, die sich auch nach mehrtägigen Trocknen am Hochvakuum nicht verfestigt.

Die Rohprodukte wurden versuchsweise in toluolischer Lösung mit Kalium (Rt, Ultraschallbad) bzw. Kaliumgraphit  $\text{KC}_8$  ( $-70^\circ\text{C} \leq T \leq \text{Rt}$ ) umgesetzt, wobei keine sichtbare Veränderung zu beobachten war.

### 3.8 Guanidinatverbrückte Alkylgalliumverbindungen

Eine weitere Synthesemöglichkeit guanidinatverbrückter Galliumdimere ist die Umsetzung von Dialkylgalliumchloriden mit deprotonierten bicyklischen Guanidinen unter Salzeliminierung. Die so zu erhaltenden Dialkylgalliumguanidinatdimere sollten eine im Vergleich zu den analogen Hydridverbindungen höhere thermische Stabilität aufweisen. Diese Verbindungen können auf die Möglichkeit der thermischen Eliminierung der Alkylreste unter Ausbildung dimerer subvalenter Digallan(4)-Verbindungen mit direkter Ga-Ga-Bindung untersucht werden (siehe Abbildung 70).



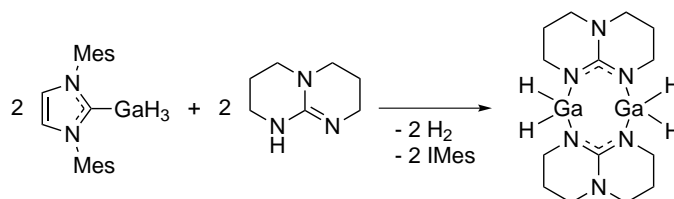
**Abbildung 70.** Schema zum Versuchs der Darstellung dimerer Dialkylgalliumguanidinate mit anschließender (thermischer) Desalkylierung (M = K, Li).

Als galliumhaltiges Edukt wurde  ${}^t\text{Bu}_2\text{GaCl}$  eingesetzt, das nach literaturbekannter Vorschrift aus  ${}^t\text{BuMgCl}$  und  $\text{GaCl}_3$  hergestellt wurde.<sup>[67]</sup> Als Deprotonierungsreagenzien dienten  $n\text{-BuLi}$  und Kaliumhydrid. Die eingesetzten Guanidine waren hppH und Htbo. Die entstehenden Produkte lagen in Form einer öligen Phase in den verwendeten Lösungsmitteln (Toluol und/oder Diethylether) vor, die sich auch nach deren destillativer Entfernung am Vakuum nicht verfestigte. Zur genaueren Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden diese massenspektrometrisch untersucht. Dabei konnte in einem Ansatz aus  $[\text{K}(\text{hpp})]$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{GaCl}$  in Toluol/Diethylether der über 72 Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen wurde ein Fragment nachgewiesen werden, das auf eine Umsetzung der Edukte unter Salzeliminierung hinweist. Es handelt sich dabei um ein Teilchen der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Ga}\text{N}_3$  ( $m/z = 263,2$  (80 % rel. Intensität)), das ein guanidinatgebundenes  $\text{Ga}{}^t\text{Bu}$ -Fragment abzüglich eines Wasserstoffatoms darstellen könnte. Eine Aufreinigung der Produktgemische gelang weder durch Vakuumsublimation ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) noch durch Extraktion.

### 3.9 NHC-stabilisiertes Gallan bzw. Alan als Ausgangsverbindung

hppH wurde bei tiefen Temperaturen ( $-78$  bis  $-20^\circ\text{C}$ ) mit  $\text{H}_3\text{Ga} \cdot (\text{IMes})$  oder  $\text{H}_3\text{Al} \cdot (\text{IMes})$  in Toluol umgesetzt (IMes = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden). Das carbenstabilisierte Hydrid wurde aus  $\text{IMes} \cdot \text{HCl}$  und  $\text{LiGaH}_4$  bzw.  $\text{LiAlH}_4$  hergestellt.<sup>[68]</sup> Das Ziel war es eine zu  $\text{H}_3\text{E} \cdot \text{NMe}_3$  (E = Al, Ga) alternative Ausgangsverbindung zur Synthese guanidinatverbrückter

Digallan- bzw. Dialan-Verbindungen zu testen (siehe Abbildung 71). Nach Abfiltrieren eines schwerlöslichen Niederschlags wurde das Filtrat nach Abdestillieren des Lösungsmittels  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Es waren keine Anzeichen einer Umsetzung festzustellen.



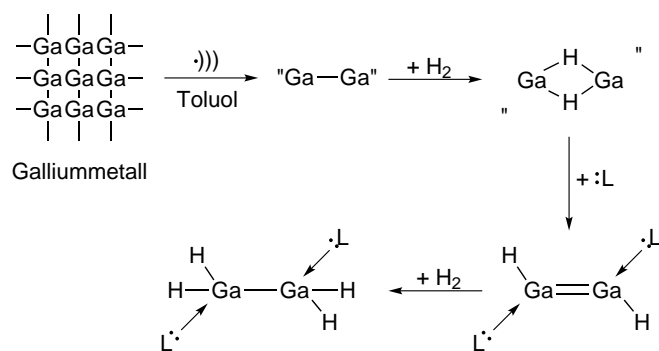
**Abbildung 71.** Schema der geplanten Umsetzung von hppH mit  $\text{H}_3\text{Ga} \cdot (\text{IMes})$  (Mes = Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl).

### 3.10 Syntheseversuch eines carbenstabilisierten Galliumdimers

Robinson *et al.* ist es gelungen mit Hilfe eines N-heterozyklischen Carbens ( $\text{R} = :\text{C}\{\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}\}_2$ ) eine neutrale Diborenverbindung zu stabilisieren. Hierzu ließen sie  $\text{RBBr}_3$  in Diethylether mit Kaliumgraphit ( $\text{KC}_8$ ) reagieren und erhielten als Produkte das farblose luftstabile  $\text{R}(\text{H})_2\text{B}-\text{B}(\text{H})_2\text{R}$  und das luftempfindliche orange-rote  $\text{R}(\text{H})\text{B}=\text{B}(\text{H})\text{R}$ .<sup>[69]</sup>

Im Folgenden sollte versucht werden mit Hilfe dieses Carbens ein Galliumdimer aus einer Suspension von Galliummetall in Toluol in Gegenwart von elementarem Wasserstoff zu erzeugen. Hierzu wurde das Galliummetall in einer toluolischen Lösung des N-heterozyklischen Carbens unter Wasserstoffeinleitung im Ultraschallbad suspendiert. Die grundlegende Überlegung für diesen Versuch stellt die bereits im elementaren Zustand vorhandenen Tendenz des Gallium zu dimeren Einheiten dar. Möglicherweise lassen sich in hoher Verdünnung kurzzeitig isolierte Galliumdimere bilden, die den Wasserstoff addieren und durch das NHC stabilisiert werden (Abbildung 72 zeigt ein Schema der geplanten Reaktion).

Da sich auch nach 1,5 Stunden Reaktionszeit keine Veränderung der Suspension zeigte, kann davon ausgegangen werden, dass eine Umsetzung unter den untersuchten Bedingungen nicht zur Zielverbindung führt. Vermutlich ist die Reaktivität elementaren Galliums zu gering, um unter diesen Bedingungen mit Wasserstoff und N-heterozyklischen Carbenen zu reagieren.



**Abbildung 72.** Schema der geplanten Darstellung NHC-stabilsierter Galliumhydrididimere ( $:\text{L} = :\text{C}\{\text{N}(2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}\}_2$ ).

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue dinukleare, dimere Galliumverbindungen synthetisiert werden, in denen der Abstand der beiden Galliumzentren zueinander eine bindende Wechselwirkung zulässt. Ausgehend von diesen Verbindungen sollte die Möglichkeit der reduktiven Eliminierung der galliumgebundenen Substituenten unter Bildung einer direkten Gallium-Gallium-Bindung untersucht werden. Vorzugsweise sollte es sich bei dem eliminierten Molekül um Wasserstoff handeln, womit diese Reaktion eine Dehydrokupplung zwischen zwei Galliumzentren darstellen würde.

Als Ausgangsverbindungen wurden Trimethylamingallan und die bizyklischen Guanidine Htbo, Htbn und hppH eingesetzt. Diese eignen sich als elektronenreiche Basen mit einer Neigung zur verbrückenden Koordination und einer relativ flexiblen Ausrichtung ihrer bindenden Orbitale hervorragend für die Zielsetzung dieser Arbeit.

Als einziges Guanidin setzt sich Htbo direkt mit Trimethylamingallan zu  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  um. Da bei dieser Reaktion lediglich Wasserstoff und Trimethylamin entstehen, und nicht, wie bei den in der Galliumchemie häufig verwendeten Salzeliminierungsreaktionen, anorganische Salze, stellt sie eine vergleichsweise effiziente Umsetzung dar. Das Produkt ist im lösungsmittelfreien Zustand bei Raumtemperatur stabil, wohingegen es sich in Lösung oder in Suspensionen ab ca.  $-5^\circ\text{C}$  langsam unter Gasentwicklung zersetzt.

Htbn und hppH reagieren mit  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3$  zu undefinierten Produktgemischen, was vermutlich auf mehrere, selbst bei tiefen Temperaturen vorhandene, mögliche Reaktionskanäle zurückgeführt werden kann. Um die Spezifität dieser Umsetzungen zu erhöhen, wurden mehrere Katalysatoren getestet die bereits in der Borchemie Anwendung finden. Es galt ein System zu finden, das selbst bei den benötigten, tiefen Temperaturen aktiv ist. Hierzu bot sich am ehesten ein homogenes System an. Mit der Iridiumverbindung  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  wurde ein Katalysator gefunden, der diese Bedingungen erfüllt. So war es möglich das Dimer  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$ , sowie das guanidininstabilisierte Galliumguanidinat  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$  darzustellen. Letzteres stellt ein lewisbasestabilisiertes Galliumamid dar und gehört somit zu einer Verbindungsklasse von der bislang nur wenige Vertreter bekannt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Tieftemperaturkatalyse etabliert werden, welche eine Möglichkeit darstellt, die aufgrund der im Allgemeinen bei tiefen Temperaturen vorherrschenden hohen Selektivität bislang nicht eingehend untersucht worden ist.

Da die eingesetzten Verbindungen und Produkte sehr hydrolyseempfindlich sind, kam es in einigen Fällen durch Spuren von Wasser zur Bildung intermediärer Zersetzungsprodukte, von denen einige isoliert und sogar gezielt reproduziert werden konnten. Es handelt sich dabei um trinukleare sauerstoffhaltige Zyklen. Das zuerst entdeckte  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_2]$  stellt eine in geringen Mengen kristallisierende hochempfindliche Substanz dar,



die aufgrund ihrer Instabilität nicht in höheren Ausbeuten isoliert werden konnte. Dahingegen lässt sich  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-tbn})_2]$  gezielt und in guter Ausbeute in Form relativ stabiler Kristalle darstellen, wobei von den drei möglichen Isomeren nur zwei zu gleichem Anteil entstehen. Mit Hilfe einer höheren Konzentration der Iridiumverbindung  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  konnte eine kationische trimere Verbindung, die sich von  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_2]$  ableitet, erhalten werden. In dieser sind sämtliche Hydride der Galliumzentren durch bizyklische Guanidinate substituiert, wobei drei Bizeklen je zwei Galliumzentren verbrücken und drei weitere über je ein Stickstoffatom an die Galliumatome koordiniert sind. Somit stellt sich der kationische Teil der Verbindung als  $[\{\text{Ga}(\text{hpp})(\mu\text{-hpp})\}_3(\mu_3\text{-O})]^+$  dar. Der anionische Teil leitet sich von der eingesetzten Iridiumverbindung ab und stellt vermutlich einen oktaedrischen Ir(III)-Komplex der Form  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_3]^-$  oder einen quadratisch-planaren Ir(I)-Komplex der Form  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}]^-$  dar.

Mit dem Ziel robustere Ausgangsverbindungen für die reduktive Eliminierung/Kupplung zu schaffen wurde auf Salzeliminierungsreaktionen ausgehend von deprotonierten bizyklischen Guanidinen und  ${}^t\text{Bu}_2\text{GaCl}$ ,  ${}^t\text{BuGaCl}_2$  bzw.  $(\text{HGaCl}_2)_2$  zurückgegriffen, wobei als einziges Produkt das trinukleare magnesiumhaltige Hydrolyseintermediat **VII** erhalten wurde. In den übrigen Fällen führten die Reaktionen zu öligen Produktgemischen aus denen sich keine definierten Produkte isolieren ließen.

Die trinuklearen sauerstoffhaltigen Verbindungen **IV** bis **VII** lassen sich der Substanzklasse der inversen Kronenether zuordnen. Materialien dieser Art finden Anwendung bei der selektiven Deprotonierung verschiedener organischer Substrate und fungieren darüber hinaus als effiziente Sauerstoffradikalfänger.<sup>[59,60]</sup>

Um strukturelle Vergleichsverbindungen zu den Galliumverbindungen der bizyklischen Guanidinate zu erhalten wurden auch azyklische Guanidinate mit Galliumverbindungen umgesetzt. Die Umsetzungen dieser Liganden mit „GaI“ führte zu den terminal guanidinatsubstituierten Galliumiodiden **VIII** und **X**, wobei letzteres vermutlich durch Spuren von Sauerstoff oder Wasser in der Reaktionslösung entsteht. Es ist nicht gelungen die Iodidsubstituenten in diesen Verbindungen mittels Umsetzung mit Superhydrid ( $\text{LiBHET}_3$ ) durch Hydrid zu ersetzen. Dies und die hohe Empfindlichkeit dieser Verbindungen verhinderte weitere Untersuchungen in Bezug auf Dehydrierungs(-iodierungs)/Hydrierungsreaktionen.

$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  wurde umfassenden thermischen und katalytischen Dehydrierungsversuchen unterzogen, von denen mutmaßlich keiner zum Ziel einer Dehydrokupplung unter Ausbildung der angestrebten Digallan(4)-Verbindung  $[\text{HGa}(\mu\text{-tbo})]_2$  führte. Allerdings enthalten die analytischen Daten des Dehydrierungsversuchs mit Hilfe eines frustrierten Lewispaars Hinweise auf die Bildung zweier dehydrierter Produkte. Möglicherweise handelt es sich bei diesen um  $[\text{HGa}(\mu\text{-tbo})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})\text{HGa}(\text{P}{}^t\text{Bu}_3)(\mu\text{-tbo})]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 DFT-Rechnungen

Sämtliche DFT-Rechnungen wurden mit den Programmen *Gaussian03 Revision E.01* [70], *Gaussian09 Revision A.02* [71] oder *Turbomole* [72] unter Verwendung des b3lyp-Funktional [73] und eines Karlsruher Basissatzes der zweiten Generation (def2-TZVP, bzw. def2-SVP) [74,75] oder eines Pople-Basissatzes (6-311++g(2d, 2p)) [76-78] durchgeführt.

### 5.2 Arbeitstechnik und Geräte

Alle Arbeiten wurden in Schlenkgefäßen unter Schutzgasatmosphäre in Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Als Inertgas diente trockenes, sauerstofffreies Argon (Trocknung durch Molekularsieb 3 Å der Firma Merck und Phosphorpentoxid „Sicapent“ der Firma Fluka, Sauerstoffentfernung durch einen CuO-Katalysator BTS R3-11 der Firma BASF). Vor Benutzung wurden die Glasgeräte im Ölpumpenvakuum evakuiert, mit einer Heißluftpistole ausgeheizt und im heißen Zustand drei- bis viermal abwechselnd mit Inertgas gespült und evakuiert. Diese Prozedur wurde zwei- bis dreimal wiederholt, wobei die Glasgeräte zwischen den Wiederholungen unter Inertgasatmosphäre bis zur Handwärme abkühlen gelassen wurden. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig nach gängigen Methoden getrocknet, entgast und über Molekularsieb 4 Å unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Empfindliche Verbindungen wurden in einem Handschuhkasten der Firma MBraun unter getrockneter und sauerstofffreier Argonatmosphäre aufbewahrt und abgewogen.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden standardmäßig an einem BRUKER Avance DRX (200,13 MHz) mit Temperatureinheit oder einem BRUKER Avance II 400 (399,89 MHz) aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung entgast und über Molekularsieb 4 Å unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Als interner Standard dienten die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel (relativ zu TMS):

$\delta$  (d<sub>8</sub>-Toluol) = 7,09 (m), 7,00, 6,98 (m), 2,09 (quin) ppm;  $\delta$  (d<sub>6</sub>-Benzol) = 7,16 ppm;  $\delta$  (d<sub>10</sub>-Diethylether) = 3,34 (m), 1,07 (m) ppm;  $\delta$  (d<sub>2</sub>-Dichlormethan) = 5,31 (t) ppm;  $\delta$  (d<sub>3</sub>-Acetonitril) = 1,94 (quin). Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz (Hz) angegeben. Es werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett sep = Septett, m = Multiplett, sh = Signalhaufen, bs = breites Signal.

Die Tieftemperaturmessungen wurden auf dem Bruker DRX 200 (Kühlung durch flüssigen Stickstoff, Heizung durch elektronische Einheit) durchgeführt. Sämtliche Proben empfindlicher Substanzen wurden in abschmelzbaren NMR-Röhrchen präpariert und gemessen.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren** wurden an einem BRUKER Avance DPX (bei 50,32 MHz) oder einem BRUKER Avance II 400 (100,55 MHz) gemessen. Sämtliche Spektren sind  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt. Als interner Standard dienten die Signale der deuterierten Lösungsmittel (relativ zu TMS):  $\delta$  ( $d_6$ -Benzol) = 128,02 (t).

Weitere **Heterokernmessungen** erfolgten an einem BRUKER Avance II 400 bei folgenden Messfrequenzen: 128,30 MHz ( $^{11}\text{B}$ ), 376,27 MHz ( $^{19}\text{F}$ ), 161,88 MHz ( $^{31}\text{P}$ ). Als externe Standards dienten Bortrifluorid-diethyletherat,  $\text{CFCl}_3$  und Phosphorsäure.

**Infrarotspektren** wurden an einem FT-IR BioRad Merlin Excalibur FTS 3000 als Kaliumbromidpressling und in einem Fall in Diethyletherlösung aufgenommen. Die Präparation der festen Proben erfolgte im Handschuhkasten, die der Lösung in einem Schlenkgefäß. Folgende Abkürzungen werden verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

**Ramanspektren** wurden auf einem Jobin Yvon T64000 bei einer Laseranregung bei 514,532 nm aufgenommen. Die Präparation der Proben erfolgte im Handschuhkasten in einseitig offenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen, die zuerst mit Silikonfett versiegelt und nach Ausschleusung mit einem Gasbrenner zugeschmolzen wurden.

**Massenspektrometrische Untersuchungen** wurden an einem MAT 8230 (EI), einem JEOL JMS-700 (LIFDI) oder einem Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR (ESI $^{+/-}$ ) durchgeführt. Die LIFDI-Proben wurden im Handschuhkasten eingewogen und kurz vor der Messung in trockenem, auf ca.  $-40^\circ\text{C}$  gekühltem Toluol gelöst und unter Trockeneiskühlung zur Messung gegeben.

**Elementaranalysen** wurden am Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an einem *C, H, N*-Analysator Varrio EL der Firma Elementar durchgeführt.

### 5.3 Reagenzien und Lösungsmittel

**Lösungsmittel** wurden soweit nicht anders angegeben von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Ruprecht-Karls-Universität bezogen und nach den üblichen Verfahren getrocknet und entgast. Die Aufbewahrung erfolgte unter einer trockenen Argonatmosphäre in J. Young-Schlenkgefäßen über Molekularsieb geeigneter Porengröße.

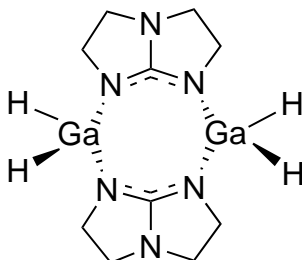
Alle hier nicht aufgeführten Chemikalien stammen von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Ruprecht-Karls-Universität oder aus Laborbeständen. Htbn und Htbo wurden nach literaturbekannter Vorschrift hergestellt.<sup>[79]</sup>

---

Ammoniumhexafluorophosphat	ABCR
Bis(1,5-cyclooctadien)diiridium-I-dichlorid	STREM Chemicals, Inc.
(Chlormethyl)-ethylether	Sigma-Aldrich
d <sub>2</sub> -Dichlormethan	euriso-top
d <sub>3</sub> -Acetonitril	euriso-top
d <sub>6</sub> -Benzol	euriso-top
d <sub>8</sub> -Toluol	euriso-top
d <sub>10</sub> Diethylether	Deutero
Deuterium	Sigma-Aldrich (Isotec)
Dicyclohexylcarbodiimid	Acros Organics
2,6-Diisopropylanilin	Acros Organics
Diisopropylcarbodiimid	Acros Organics
Di-tert-butylchlorophosphan	Acros Organics
Gallium	STREM Chemicals, Inc.
Gallium(III)-chlorid	STREM Chemicals, Inc.
Glyoxal (40% in Wasser)	Acros Organics
Diisopropylamin	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium (1,6M in Hexan)	Acros Organics
<i>n</i> -Hexan (Extra Dry)	Acros Organics
Kaliumhydrid	Acros Organics
Kalium- <i>tert.</i> -butylat	Acros Organics
Lithiumhydrid	Acros Organics
Lithiumtriethylborohydrid (1M in THF)	Sigma-Aldrich
Natriumhydrid	STREM Chemicals, Inc.
Resorcin	Acros Organics
Rutheniumcarbonyl	STREM Chemicals, Inc.
Triethylsilan	Sigma-Aldrich
Trimethylaminhydrochlorid	Acros Organics
Wasserstoff	Air Liquide

## 5.4 Galliumkomplexe bizyklischer Guanidinate

### 5.4.1 $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$ (I)



#### Ansatz:

267 mg	(2,00 mmol)	$\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{Me}_3)_3$
223 mg	(2,00 mmol)	Htbo
20,0 ml		abs. Diethylether

Eine Lösung aus 267 mg  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (2,00 mmol) in 10 ml Diethylether wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und über eine Kanüle zu einer Lösung aus 223 mg Htbo (2,00 mmol) in 10 ml abs. Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 3,5 h gerührt und während dieser Zeit langsam auf  $-15^\circ\text{C}$  erwärmt. Die entstandene Suspension wurde über eine Kanüle filtriert und das Produkt im Hochvakuum bei  $-15^\circ\text{C}$  getrocknet. Es wurden 184 mg (0,51 mmol, entspr. 51 % d. Th.)  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  als weißes Pulver erhalten. Farblose Kristalle konnten aus einer Mischung von Diethylether und Toluol bei  $-18^\circ\text{C}$  nach einigen Tagen isoliert werden.

**EA** für  $C_{10}H_{20}Ga_2N_6$  (363,76 g mol<sup>-1</sup>):

Ber. C 33,0; H 5,5; N 23,1

Gef. C 34,3; H 5,9; N 23,4

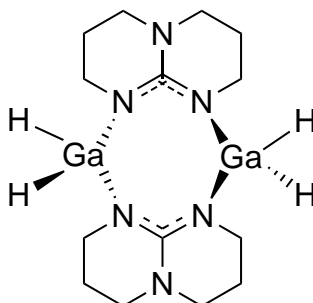
**<sup>1</sup>H-NMR** (d<sub>8</sub>-Toluol, 200,13 MHz, 233 K):

$\delta = 5,42$  (s, 4H, GaH), 3,58 (t,  $^3J_{HH} = 7,3$  Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 2,16 (t,  $^3J_{HH} = 7,3$  Hz, 8H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2941$  (m), 2855 (m), 1906 (s), 1857 (s), 1627 (s), 700 (vs), 635 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (LIFDI, Toluol):  $m/z$  (%) [Frag.] = 362,0 (100) [HGa(tbo)]<sub>2</sub><sup>+</sup>.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) [Frag.] = 362,0 (100) [HGa(tbo)]<sub>2</sub><sup>+</sup>, 112,1 (22) [H<sub>2</sub>tbo]<sup>+</sup>, 68,9 (18) [Ga]<sup>+</sup>.

5.4.2  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$  (II)**Ansatz:**

182 mg	(1,38 mmol)	$\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{Me}_3)_3$
192 mg	(1,38 mmol)	hppH
3,00 mg	(5,07 $\mu\text{mol}$ )	$[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$
5,00 ml		abs. Diethylether
5 ml		abs. Toluol

Zu einer Lösung von 182 mg  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{Me}_3)_3$  (1,38 mmol) in 5 ml Diethylether wurde bei  $-90^\circ\text{C}$  über eine Kanüle eine Lösung von 192 mg hppH (1,38 mmol) in 5 ml Toluol hinzugefügt. Nach zweistündigem Rühren und Erwärmen auf  $-30^\circ\text{C}$  wurden 3 mg  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  (5,07  $\mu\text{mol}$ ) im Argongegenstrom als Feststoff zugegeben. Die Mischung wurde unter Erwärmung auf  $-20^\circ\text{C}$  drei Stunden gerührt. 278 mg (0,66 mmol, entspr. 96 % d. Th.)  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$  wurden nach mehrtägiger Aufbewahrung bei  $-21^\circ\text{C}$  in Form hochempfindlicher farbloser Kristalle erhalten.

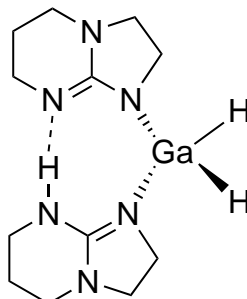


**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_8$ -Toluol, 200,13 MHz, 286 K):

$\delta = 5,43$  (s, 4H, GaH), 2,94 (bs, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2,39 (bs, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,33 (bs, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**IR** (KBr):

$\tilde{\nu} = 2951$  (m), 2932 (m), 2900 (m), 2857 (m), 1883 (s), 1814 (s), 1638 (m), 1545 (s), 1517 (s), 758 (m), 740 (s), 708 (s).

5.4.3  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$  (III)**Ansatz:**

162 mg	(1,23 mmol)	$\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{Me}_3)_3$
272 mg	(2,17 mmol)	Htbn
2,00 mg	(3,38 $\mu\text{mol}$ )	$[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$
4,30 ml		abs. Diethylether
4,30 ml		abs. Toluol

Eine Lösung aus 162 mg (1,23 mmol)  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{Me}_3)_3$  in 4,3 ml Diethylether wurde auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und über eine Kanüle zu einer Lösung aus 272 mg (2,17 mmol) frisch sublimierten Htbn in 3,30 ml Toluol bei  $-70^\circ\text{C}$  hinzugefügt. Die Mischung wurde 1,5 Stunden gerührt. Dann wurde über eine Kanüle eine auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung aus 2,00 mg (3,38  $\mu\text{mol}$ )  $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$  in 1,00 ml Toluol zugefügt. Die Reaktionslösung wurde weitere 5 Stunden gerührt und während dieser Zeit langsam auf  $-18^\circ\text{C}$  erwärmen gelassen. 226 mg (0,70 mmol, entspr. 65 % d. Th.)  $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}]$  wurden in Form farbloser Kristalle nach vier Tagen bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten.

**EA** für  $C_{12}H_{23}GaN_6$  ( $321,08 \text{ g mol}^{-1}$ ):

Ber. C 44,89; H 7,22; N 26,17

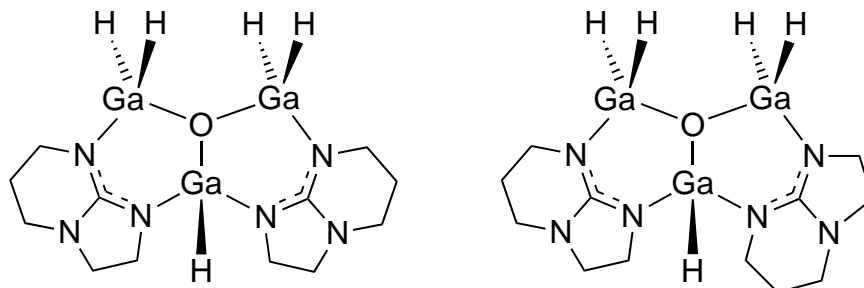
Gef. C 43,37; H 7,33; N 25,00

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_8$ -Toluol, 200,13 MHz, 253 K):

$\delta = 8,54$  (s, 1H, NH), 5,49 (bs, 2H, GaH), 3,36 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,64 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,44 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,40 (bs, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**IR** (Diethylether):  $\tilde{\nu} = 2604, 1965, 1781, 1528, 1493 \text{ cm}^{-1}$ .

**MS** (LIFDI, Tol):  $m/z$  (%) [Frag.] = 404,97 (20)  $[\text{Ga}_4(\text{tbn})\text{H}_3]^+$ , 511,8 (65)  $[\text{Ga}_2(\text{tbn})_3\text{H}_2]^+$ , 670,2 (100)  $[\text{Ga}_6(\text{tbn})_2\text{H}_4]^+$ , 722,9 (55)  $[\text{Ga}_5(\text{tbn})_3\text{H}_2]^+$ , 845,9 (50)  $[\text{Ga}_5(\text{tbn})_4\text{H}]^+$ , 968,8 (40)  $[\text{Ga}_5(\text{tbn})_5]^+$ .

5.4.4  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-tbn})_2]$  (IV)**Ansatz:**

231 mg	(1,75 mmol)	$\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{Me}_3)_3$
146 mg	(1,17 mmol)	Htbn
12,0 ml		abs. Toluol
12,0 ml		abs. <i>n</i> -Hexan
		dest. Wasser

12,0 ml Toluol wurden in einem Scheidetrichter mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und anschließend entgast indem über eine Kanüle Argon hindurchgeleitet wurde. Das mit Wasser gesättigte Toluol wurde auf  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und in einem Kältebad im Argongegenstrom zu einer Mischung aus 146 mg (1,17 mmol) Htbn und 231 mg (1,75 mmol)  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{Me}_3)_3$  gegeben. Die Lösung wurde 3,5 Stunden gerührt und dabei auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dieser Zeit wurde sie mit 12,0 ml trockenem *n*-Hexan überschichtet und bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach wenigen Tagen konnten 274 mg (0,57 mmol, entspr. 65 % d. Th)  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-tbn})_2]$  in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Es entstehen beide abgebildeten Isomere in äquivalenter Menge.

**EA** für  $C_{12}H_{25}Ga_3N_6O$  ( $478,54 \text{ g mol}^{-1}$ ):

Ber. C 30,12; H 5,27; N 17,56

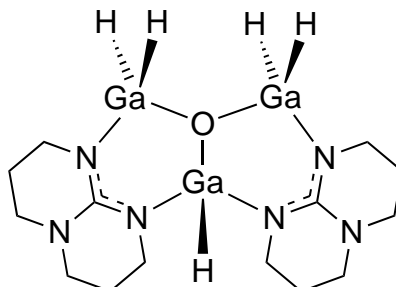
Gef. C 30,55; H 5,33; N 17,33

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $d_2$ -Dichlormethan, 200,13 MHz, 293 K):

$\delta = 4,51$  (bs, 4H, GaH), 3,38 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3,18 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,86 (m, 4H) ppm.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2934$  (m), 2858 (m), 1889 (s), 1848 (s), 1584 (s), 728 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI):  $m/z$  (%) [Frag.] = 477,0 (76)  $[\text{M-H}]^+$ , 407,1 (45)  $[\text{M-GaH}_2]^+$ , 391,1 (33)  $[\text{M-GaH}_2\text{-O}]^+$ , 196,1 (100)  $[\text{H}_3\text{Ga}(\text{tbn})]^+$ , 124,2 (91)  $[\text{tbn}]^+$ , 68,9 (23)  $[\text{Ga}]^+$ .

5.4.5  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_2]$  (V)**Ansatz:**

190 mg	(1,44 mmol)	$\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{Me}_3)_3$
134 mg	(0,96 mmol)	hppH
10,0 ml		abs. Toluol
10,0 ml		abs. <i>n</i> -Hexan
		dest. Wasser

10,0 ml Toluol wurden in einem Scheidetrichter mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und anschließend entgast, indem über eine Kanüle Argon hindurchgeleitet wurde. Das wassergesättigte Toluol wurde auf  $-85^\circ\text{C}$  gekühlt und in einem Kältebad im Argongegenstrom zu einer Mischung aus 134 mg (0,96 mmol) frisch sublimiertem hppH und 190 mg (1,44 mmol)  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$  gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter selbstständigem Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  für 3,5 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit wurde sie mit 10,0 ml trockenem *n*-Hexan überschichtet und bei  $-18^\circ\text{C}$  gelagert. Innerhalb von zwei Wochen konnte eine kleine Anzahl farbloser Kristalle von  $[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_2]$  erhalten werden.

## 5.5 Dehydrierungsversuche

### 5.5.1 Thermische Dehydrierung

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem Schlenkgefäßen wird  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  in entsprechender Lösung oder lösungsmittelfrei vorgelegt und eine Stunde lang auf 80 bis 90 °C erhitzt. Anschließend wird, sofern vorhanden, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff analysiert.

### 5.5.2 Katalytische Dehydrierung

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In ein ausgeheiztes und mit Argon geflutetes NMR-Röhrchen mit angeschmolzenem Schlenkaufsatz wird  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  vorgelegt. Im Argongegenstrom wird der Katalysator hinzugefügt. Das Reaktionsgefäß wird auf -78 °C gekühlt und das entsprechende, ebenfalls gekühlte ( $T \leq -20$  °C), deuterierte Lösungsmittel zugefügt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Gefäß evakuiert. Mit einem Gasbrenner wird das Röhrchen abgeschmolzen und in einem Kältebad bei Temperaturen unter -20 °C auftauen gelassen.

### 5.5.3 Dehydrierung mit frustrierten Lewispaaren

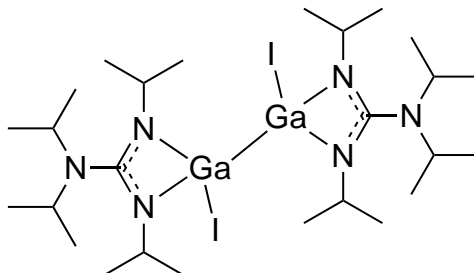
#### Ansatz:

131 mg	(0,36 mmol)	$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$
73 mg	(0,36 mmol)	$\text{P}^t\text{Bu}_3$
184 mg	(0,36 mmol)	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
12,0 ml		abs. Toluol

Zu einer Lösung von 131 mg (0,36 mmol)  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$  und 73 mg (0,36 mmol)  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  in 10,0 ml Toluol wurden bei -55 °C 184 mg (0,36 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in 2,00 ml Toluol über eine Kanüle zugefügt. Die Reaktionslösung wurde 3,5 h gerührt und während dieser Zeit langsam auf -15 °C erwärmt. Das entsandene Produktgemisch wurde durchgehend bei -21 °C gelagert. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei Temperaturen unter -20 °C wurde das zurückbleibende viskose Produktgemisch analysiert.

## 5.6 Galliumkomplexe azyklischer Guanidinate

### 5.6.1 $[(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{GaI}]_2$ (VIII)



#### Ansatz:

0,67 ml	(4,80 mmol)	Diisopropylamin
3,00 ml	(4,80 mmol)	<i>n</i> -Butyllithium (1,6M in Hexan)
0,74 ml	(4,80 mmol)	Diisopropylcarbodiimid
332 mg	(4,80 mmol)	Gallium
604 mg	(4,80 mmol)	Iod
10,0 ml		abs. Diethylether
10,0 ml		abs. Toluol

Greens „Galliumiodid“ wurde nach literaturbekannter Vorschrift durch Behandlung einer äquimolaren Mischung elementaren Galliums und Iods in Toluol im Ultraschallbad hergestellt.

Zur Darstellung des Lithiumguanidinate wurden 3,00 ml (4,80 mmol) *n*-Butyllithium bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 0,67 ml (4,80 mmol) Diisopropylamin in 10,0 ml Diethylether gegeben. Die Mischung ließ man unter einstündigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise 0,74 ml (4,80 mmol) Diisopropylcarbodiimid zugefügt. Man ließ wieder auf Raumtemperatur erwärmen und filtrierte nach zweistündigem Rühren über eine Kanüle. Das Filtrat wurde auf ca 5,00 ml eingengt und bei -78 °C mit einer Kanüle zur „Galliumiodid“-Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, dann über eine Kanüle filtrierte und das Filtrat auf ca. 5,00 ml eingengt. Lagerung bei -30 °C lieferte 412 mg (0,48 mmol, entspr. 20 % d. Th.)  $[(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{GaI}]_2$  in Form farbloser Kristalle.



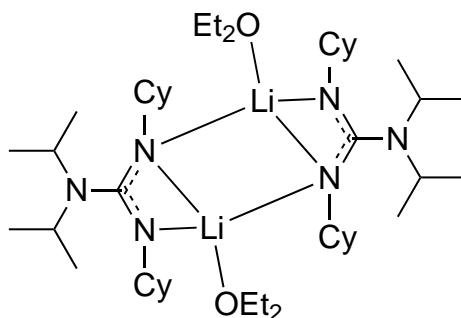
---

**<sup>1</sup>H-NMR** (d<sub>6</sub>-Benzol, 399,89 MHz, 296 K):

$\delta = 3,70$  (sept,  ${}^3J_{HH} = 6,3$  Hz, 2H, CH),  $3,23$  (sept,  ${}^3J_{HH} = 6,5$  Hz, 2H, CH),  $1,35$  (d,  ${}^3J_{HH} = 6,3$  Hz, 6H, CH),  $1,33$  (d,  ${}^3J_{HH} = 6,4$  Hz, 6H, CH),  $1,04$  (d,  ${}^3J_{HH} = 6,5$  Hz, 12H, CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (d<sub>6</sub>-Benzol, 100,55 MHz, 296 K):

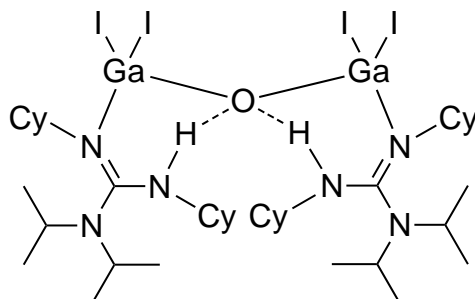
$\delta = 167,14$  (CN<sub>3</sub>),  $49,10$  (CH),  $46,48$  (CH),  $26,83$  (CH<sub>3</sub>),  $25,48$  (CH<sub>3</sub>),  $22,98$  (CH<sub>3</sub>) ppm.

5.6.2 [ $i\text{Pr}_2\text{N}$ ]NC(NCy) $_2\text{LiOEt}_2$ ] $_2$  (IX)**Ansatz:**

1,40 ml	(10,0 mmol)	Diisopropylamin
6,30 ml	(10,0 mmol)	<i>n</i> -Butyllithium (1,6M in Hexan)
2,06 g	(10,0 mmol)	Dicyclohexylcarbodiimid
30,0 ml		abs. Diethylether
20,0 ml		abs. <i>n</i> -Hexan

Es wurden 6,30 ml (10,0 mmol) *n*-Butyllithium bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 1,40 ml (10,0 mmol) Diisopropylamin in 20,0 ml Diethylether gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung unter einstündigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wurde sie wieder auf 0 °C gekühlt und tropfenweise eine Lösung von 2,06 g (10,0 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 10,0 ml Diethylether zugefügt. Man ließ wieder auf Raumtemperatur erwärmen und die Mischung über Nacht rühren. Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 20 ml trockenem *n*-Hexan gelöst und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde auf 5,00 ml eingengt. Das Produkt wurde in Form weniger farbloser Kristalle nach mehrtägiger Lagerung bei -21 °C erhalten.

### 5.6.3 $[(\text{GaI}_2)_2(\mu\text{-O})\{\text{CyN}=\text{C}(\text{NHCy})(\text{N}^i\text{Pr}_2)\}_2]$ (X)



#### Ansatz:

1,40 ml	(10,0 mmol)	Diisopropylamin
6,30 ml	(10,0 mmol)	<i>n</i> -Butyllithium (1,6M in Hexan)
2,06 g	(10,0 mmol)	Dicyclohexylcarbodiimid
456 mg	(6,50 mmol)	Gallium
829 mg	(6,50 mmol)	Iod
30,0 ml		abs. Diethylether
15,0 ml		abs. Toluol

Greens „Galliumiodid“ wurde nach literaturbekannter Vorschrift durch Behandlung einer äquimolaren Mischung aus elementarem Gallium und Iod in Toluol im Ultraschallbad hergestellt.

Zur Darstellung des Lithiumguanidinats wurden 6,30 ml (10,0 mmol) *n*-Butyllithium bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 1,40 ml (10,0 mmol) Diisopropylamin in 20,0 ml Diethylether gegeben. Die Mischung ließ man unter einstündigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wurde sie wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 2,06 g (10,0 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 10,0 ml Diethylether tropfenweise zugefügt. Hierbei färbte sich die Lösung gelb und es fiel ein weißer Feststoff aus. Man ließ wieder auf Raumtemperatur erwärmen und filtrierte nach zweistündigem Rühren über eine Kanüle. Das Filtrat wurde auf 5 ml eingeeengt. Lagerung bei -21 °C ergab nach wenigen Tagen 940 mg (1,20 mmol, entspr. 33 % d. Th.)  $[(^i\text{Pr})_2\text{NC}(\text{NCy})_2\text{LiOEt}_2]_2$  in Form farbloser Kristalle.

Diese wurden in 5,00 ml Toluol gelöst und über eine Kanüle zur Suspension des „Galliumiodids“ zugefügt. Es wurde zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Zur Abtrennung des grauen Niederschlags wurde über Celite filtriert und das

Filtrat auf ca. 5 ml eingengt. Lagerung bei  $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$  ergab eine kleine Anzahl farbloser Kristalle, die als  $[(\text{GaI}_2)_2(\mu\text{-O})\text{CyN}=\text{C}(\text{NHCy})(^i\text{Pr}_2)_2]$  bestimmt werden konnten. Aufgrund der geringen Ausbeute und hohen Empfindlichkeit der Verbindung konnte keine weitere Analytik durchgeführt werden.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] E. Wiberg, A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [2] B. D. Sharma, J. Donohue, *Zeitschrift für Kristallographie* **1962**, *117*, 293 – 300.
- [3] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 577 – 578.
- [4] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149 – 5162.
- [5] A. J. Downs, T. M. Greene, E. Johnsen, C. R. Pulham, H. E. Robertson, D. A. Wann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5637 – 5642.
- [6] Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 642 – 646.
- [7] a) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 829 – 832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 769 – 799; b) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448 – 4457, PMID: 11960474.
- [8] P. Pullumbi, C. Mijoule, L. Manceron, Y. Bouteiller, *Chemical Physics* **1994**, *185*, 13 – 24.
- [9] J. L. B. Knight, J. J. B. III, R. Babb, E. R. Davidson, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 6607 – 6615.
- [10] Z. Zhu, R. Fisher, B. D. Ellis, E. Rivard, W. A. Merrill, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. D. Guo, S. Nagase, L. Pu, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5263 – 5272.
- [11] C. A. Caputo, Z. Z. abd Z. D. Brown, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7506 – 7508.
- [12] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *364*, 289 – 300.
- [13] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *14*, 2385 – 2391.
- [14] S. Nogai, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2004**, *23*, 5877 – 5880.
- [15] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Peel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763 – 2765.
- [16] G. Linti, T. Zessin, *Dalton Trans.* **2011**, 5591 – 5598.

- [17] a) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754 – 1757; b) M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2215 – 2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2185 – 2187.
- [18] a) C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, D. Rathmann, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2005**, 2497 – 2499; b) C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2206 – 2207; c) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11 – 13; d) G. Jin, C. Jones, P. C. Junk, A. Stasch, W. D. Woodul, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 835 – 842; e) G. J. Moxey, C. Jones, A. Stasch, P. C. Junk, G. B. Deacon, W. D. Woodul, P. R. Drago, *Dalton Trans.* **2009**, 2630 – 2636.
- [19] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 3659 – 3676.
- [20] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Springer, **2005**.
- [21] F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7889 – 7890.
- [22] F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13280 – 13281.
- [23] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670 – 672.
- [24] G. Robinson, C. Y. Tang, R. Köppe, A. R. Cowley, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2648 – 2654.
- [25] O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4774 – 4778.
- [26] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482 – 5493.
- [27] J. F. Dias, G. Rasul, P. R. Seidl, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 7981 – 7984.
- [28] O. Ciobanu, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646 – 5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538 – 5541.
- [29] N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4809 – 4819.
- [30] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201 – 5210.
- [31] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657 – 2661.

- 
- [32] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628 – 10631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444 – 10447.
- [33] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277 – 5279.
- [34] S. Aldridge, A. J. Downs, *Chemistry of the Group 13 Metals Al, Ga, In and Tl*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [35] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 685 – 696; *Science* **1977**, *196*, 1047 – 1055.
- [36] C. Jones, *Chem. Commun.* **2001**, 2293 – 2298.
- [37] S. Aldridge, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3305 – 3366.
- [38] C. W. Heitsch, C. E. Nordman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 508 – .
- [39] N. N. Greenwood, A. Storr, M. G. H. Wallbridge, *Inorg* **1963**, *2*, 1036.
- [40] P. T. Brain, H. E. Brown, A. J. Downs, T. M. Greene, E. Johnsen, S. Parsons, D. W. H. Rankin, B. A. Smart, C. Y. Tang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3685 – 3692.
- [41] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8183 – 8185.
- [42] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, D. J. Young, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2673 – 2674.
- [43] F. R. Bennett, F. M. Elms, M. G. Gardiner, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, N. K. Roberts, *Organometallics* **1992**, *11*, 1457 – 1459.
- [44] M. L. Cole, D. E. Hibbs, C. Jones, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 545 – 550.
- [45] O. Ciobanu, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3565 – 3572.
- [46] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 381 – 384.
- [47] G. A. Koutsantonis, F. C. Lee, C. L. Raston, *Main Group Chem.* **1995**, *1*, 21 – 28.
- [48] a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, *37*, 962 – 963; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424 – 9434; c) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776 – 9785.

- [49] Y. D. Blum, R. M. Laine, *US Pat.*, 4801439, **1989**.
- [50] a) Y.-J. Lee, J.-D. Lee, S. Kim, S. Keum, J. Ko, I. Suh, M. Cheong, S. O. Kang, *Organometallics* **2004**, *23*, 203 – 214; b) Y.-J. Lee, J.-Y. Bae, S.-J. Kim, J. Ko, M.-G. Choi, S. O. Kang, *Organometallics* **2000**, *19*, 5546 – 5548.
- [51] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844 – 1845.
- [52] a) R. F. Schramm, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, *15*, 898 – 899; b) A. Sen, T.-W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4627 – 4629.
- [53] S.-K. Kim, W.-S. Han, T.-J. Kim, T.-Y. Kim, S. W. Nam, M. Mitoraj, L. Pieko, A. Michalak, S.-J. Hwang, S. O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9954 – 9955.
- [54] a) I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804 – 1811; b) I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766 – 1776.
- [55] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048 – 12049.
- [56] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176 – 2179.
- [57] P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, *4*, 807 – 814.
- [58] J. P. Campell, J.-W. Hwang, V. G. Young, Jr., R. B. Dreele, C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 521 – 531.
- [59] A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Acta Crystallographica* **2003**, *C59*, m302 – m303.
- [60] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, W. Clegg, S. T. L. C. C. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 1759 – 1760.
- [61] C. Bibal, C. C. Santini, Y. Chauvin, C. Vallée, H. Olivier-Bourbigou, *Dalton Trans.* **2008**, 2866 – 2870.
- [62] J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Organic Letters* **2000**, *2*, 3921 – 3923.
- [63] S. Litters, Diplomarbeit, **2012**.



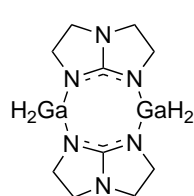
- [64] S. Coban, Diplomarbeit, **1999**.
- [65] a) M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2005**, *41*, 3165 – 3167; b) T. G. Ong, J. S. O'Brien, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Organometallics* **2006**, *25*, 4728 – 4730; c) M. Zhou, H. Tong, X. Wei, D. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5195 – 5202.
- [66] a) C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, K. M. Proctor, A. Stasch, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1592 – 1600; b) A. L. Brazeau, G. A. DiLabio, K. A. Kreisel, W. Monillas, G. P. A. Yap, S. T. Barry, *Dalton Trans.* **2007**, 3297 – 3304.
- [67] a) S. T. Barry, D. S. Richeson, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 103 – 108; b) H. U. Schwering, E. Jungk, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C4 – C6.
- [68] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*.
- [69] Y. Wang, B. Quilian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. S. III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412 – 12413.
- [70] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Montgomery, Jr., J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [71] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Montgomery, Jr., J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro,

- M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [72] *TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.*
- [73] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785 – 789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648 – 5653.
- [74] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297 – 3305; b) D. Feller, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 1571 – 1586; c) K. Schuchardt, B. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045 – 1052; d) A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571 – 2577.
- [75] a) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123 – 141; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119 – 124.
- [76] R. Krishnan, J. Binkley, R. Seeger, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650 – 654.
- [77] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016 – 5021.
- [78] T. Clark, J. Chandrasekhar, P. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294 – 301.
- [79] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5493 – 5500.

# Anhänge

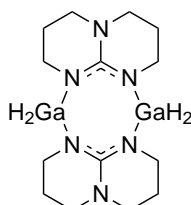


## A Übersicht der synthetisierten Verbindungen



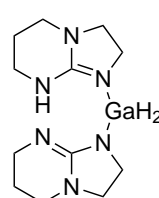
$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-tbo})]_2$   
 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Ga}_2\text{N}_6$   
MW: 363,75

I



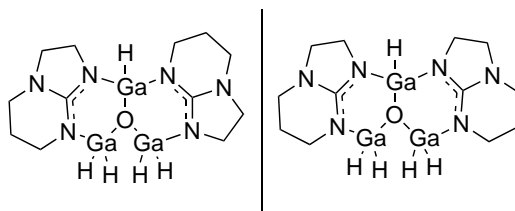
$[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-hpp})]_2$   
 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Ga}_2\text{N}_6$   
MW: 419,86

II



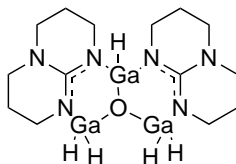
$\text{H}_2\text{Ga}(\text{tbn})\cdot\text{Htbn}$   
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{GaN}_6$   
MW: 320,07

III



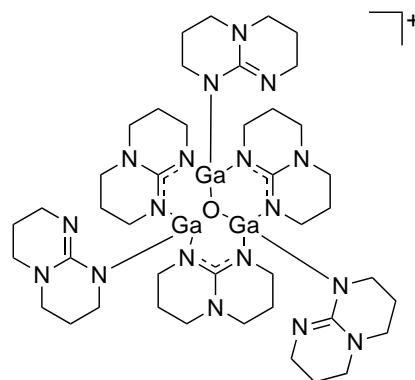
$[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-tbn})_2]$   
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Ga}_3\text{N}_6\text{O}$   
MW: 478,54

IV

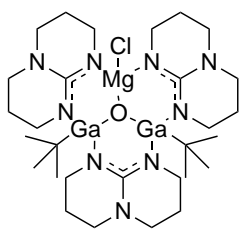


$[\text{Ga}_3\text{H}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_2]$   
 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Ga}_3\text{N}_6\text{O}$   
MW: 506,59

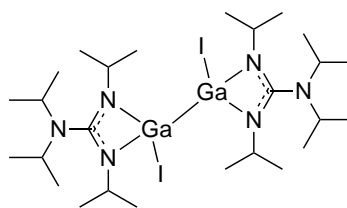
V



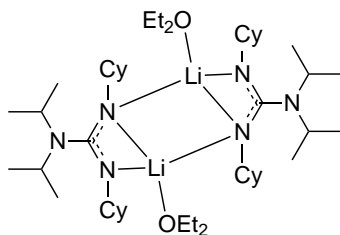
$[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_3(\text{hpp})_3]^+$   
 $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{Ga}_3\text{N}_{18}\text{O}$   
 MW: 1054,31  
 VI



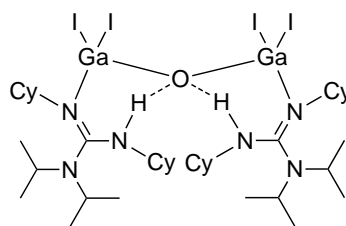
$[\text{Ga}_2(\text{t}^{\text{Bu}})_2\text{MgCl}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hpp})_3]$   
 $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{ClGa}_2\text{MgN}_9\text{O}$   
 MW: 744,00  
 VII



$[(\text{t}^{\text{Pr}}\text{N})\text{C}(\text{N}^{\text{t}^{\text{Pr}}})_2\text{GaI}]_2$   
 $\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{Ga}_2\text{I}_2\text{N}_6$   
 MW: 846,01  
 VIII



$[(\text{t}^{\text{Pr}})_2\text{NC}(\text{NCy})_2\text{LiOEt}_2]_2$   
 $\text{C}_{46}\text{H}_{92}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_2$   
 MW: 775,14  
 IX



$[\text{Ga}_2\text{I}_4(\mu\text{-O})\{\text{CyN}=\text{C}(\text{NHCy})(\text{N}^{\text{t}^{\text{Pr}}})_2\}]_2$   
 $\text{C}_{38}\text{H}_{74}\text{Ga}_2\text{I}_4\text{N}_6\text{O}$   
 MW: 846,01  
 X

## B Kristallographische Daten

	I
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
Molmasse	363,76
Kristalldimension [mm]	0,43 x 0,40 x 0,40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 (1)/c
a [Å]	15,6340(11)
b [Å]	7,6490(15)
c [Å]	23,837(5)
α [°]	90
β [°]	108,17(3)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2708,4(8)
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,784
Z	8
F(000)	1472
Messbereich (°)	1,37 bis 28,50
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,971
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20 -10 ≤ k ≤ 10 -31 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe	25798
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	6807 (0,0563)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5483
Verfeinerte Parameter/Restraints	357/0
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1,039
Endgültige R Indizes [F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )] R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0321 wR2 = 0,0752
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0476 wR2 = 0,0811
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,475/-0815

	II
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
Molmasse	419,86
Kristalldimension [mm]	0,20 x 0,20 x 0,15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
a [Å]	8,7740(18)
b [Å]	11,070(2)
c [Å]	8,8800(18)
α [°]	90
β [°]	96,21(3)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	857,4(3)
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,626
Z	2
F(000)	432
Messbereich (°)	3,1 bis 29,98
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,148
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	4661
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	2472 (0,0181)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2216
Verfeinerte Parameter/Restraints	108/0
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1,040
Endgültige R Indizes [F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )] R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0274 wR2 = 0,0740
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0321 wR2 = 0,0771
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,482/-0,779



	H <sub>3</sub> Ga·hppH
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> GaN <sub>3</sub>
Molmasse	211,948
Kristalldimension [mm]	k. A.
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
a [Å]	12,701(1)
b [Å]	8,922(1)
c [Å]	21,900(2)
α [°]	90
β [°]	92,78(1)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2818,2(6)
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	k. A.
Z	12
F(000)	1320
Messbereich (°)	3,5514 bis 71,9072
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,555
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -10 ≤ k ≤ 9 -25 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	22214
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	4398 (0,0629)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3391
Verfeinerte Parameter/Restraints	k. A.
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1,041
Endgültige R Indizes [F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )] R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0483 wR2 = 0,1231
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), wR(F <sup>2</sup> )	k. A. K. A.
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	k. A.

	<b>III</b>
Summenformel	$C_{12}H_{23}GaN_6$
Molmasse	321,08
Kristalldimension [mm]	0,35 x 0,30 x 0,30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)
a [Å]	8,4170(17)
b [Å]	7,7110(15)
c [Å]	11,916(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	109,43(3)
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	729,3(3)
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,462
Z	2
F(000)	336
Messbereich (°)	2,57 bis 33,80
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,884
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	5647
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	5634
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5258
Verfeinerte Parameter/Restraints	188/1
Goodness-of-fit $F^2$	1,026
Endgültige R Indizes [ $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ] R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0369 wR2 = 0,0779
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0369 wR2 = 0,0805
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	1,134/-0,877

<b>III.2</b>	
Summenformel	$C_{12}H_{23}GaN_6$
Molmasse	321,08
Kristalldimension [mm]	0,35 x 0,20 x 0,20
Kristallsystem	P2(1)/n
Raumgruppe	monoklin
a [Å]	8,2500(16)
b [Å]	21,928(4)
c [Å]	8,7020(17)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	113,24(3)
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1446,5(5)
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,474
Z	4
F(000)	672
Messbereich (°)	2,71 bis 30,00
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,900
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -30 ≤ k ≤ 30 -12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	8375
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	4209 (0,0490)
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3219
Verfeinerte Parameter/Restraints	184/0
Goodness-of-fit $F^2$	1,072
Endgültige R Indizes [ $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ], $wR(F^2)$	R1 = 0,0487 $wR2 = 0,13354$
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), $wR(F^2)$	R1 = 0,0695 $wR2 = 0,1468$
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,673/-1,051

	<b>IV</b>
Summenformel	$C_{12}H_{25}Ga_3N_6O$
Molmasse	478,54
Kristalldimension [mm]	0,30 x 0,30 x 0,26
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
a [Å]	8,7250(17)
b [Å]	26,939(5)
c [Å]	8,7600(18)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	119,22(3)
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1769,0(6)
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,769
Z	4
F(000)	960
Messbereich (°)	1,51 bis 27,51
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4,475
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -34 ≤ k ≤ 35 -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	8235
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	4122 (0,0273)
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3317
Verfeinerte Parameter/Restraints	273/0
Goodness-of-fit $F^2$	1,049
Endgültige R Indizes [ $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ] R(F), $wR(F^2)$	R1 = 0,0427 (w)R2 = 0,1127
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), $wR(F^2)$	R1 = 0,0575 $wR2 = 0,1190$
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,684/-0,833

	V
Summenformel	$C_{14}H_{29}Ga_3N_6O$
Molmasse	506,59
Kristalldimension [mm]	0,15 x 0,10 x 0,10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
a [Å]	15,478(3)
b [Å]	9,3320(19)
c [Å]	15,671(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	118,08(3)
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1997,1(7)
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,685
Z	4
F(000)	1024
Messbereich (°)	1,52 bis 27,46
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4,032
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 20 -12 ≤ k ≤ 12 -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	9108
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	4566 (0,0728)
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2651
Verfeinerte Parameter/Restrains	237/0
Goodness-of-fit $F^2$	0,969
Endgültige R Indizes [ $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ] R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0472 wR2 = 0,868
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,1146 wR2 = 0,1059
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,844/-0,743

VI	
Summenformel	$C_{64}H_{111}Ga_3IrN_{18}O_3P_2$
Molmasse	1644,01
Kristalldimension [mm]	0,20 x 0,20 x 0,15
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	14,850(3)
b [Å]	16,368(3)
c [Å]	20,222(4)
$\alpha$ [°]	85,96(3)
$\beta$ [°]	75,80(3)
$\gamma$ [°]	67,76(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	4409,2(19)
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,238
Z	2
F(000)	1690
Messbereich (°)	2,45 bis 27,51
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,494
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -21 ≤ k ≤ 21 -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	36661
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	19929 (0,0453)
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	12655
Verfeinerte Parameter/Restraints	863/12
Goodness-of-fit $F^2$	0,962
Endgültige R Indizes [ $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ] R(F), $wR(F^2)$	R1 = 0,0510 $wR2 = 0,1272$
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), $wR(F^2)$	R1 = 0,0884 $wR2 = 0,1397$
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	1,950/-1,552

VII	
Summenformel	$C_{29}H_{54}ClGa_2MgN_9O$
Molmasse	744,01
Kristalldimension [mm]	0,20 x 0,10 x 0,10
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	9,3810(19)
b [Å]	12,248(2)
c [Å]	17,509(4)
$\alpha$ [°]	89,67(3)
$\beta$ [°]	88,78(3)
$\gamma$ [°]	68,42(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	1870,3(8)
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,321
Z	2
F(000)	780
Messbereich (°)	2,13 bis 27,57
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,563
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	29638
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	8519 (0,0508)
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5876
Verfeinerte Parameter/Restraints	403/0
Goodness-of-fit $F^2$	1,025
Endgültige R Indizes [ $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ] R(F), $wR(F^2)$	R1 = 0,0448 $wR2 = 0,1060$
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), $wR(F^2)$	R1 = 0,0766 $wR2 = 0,1149$
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,556/-0,583

VIII	
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>56</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
Molmasse	846,01
Kristalldimension [mm]	0,50 x 0,30 x 0,20
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
a [Å]	13,981(3)
b [Å]	9,3060(19)
c [Å]	14,184(3)
α [°]	90
β [°]	103,73(3)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1792,7(7)
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,567
Z	2
F(000)	844
Messbereich (°)	1,84 bis 30,12
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,248
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -12 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	29045
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	5236 (0,0622)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3981
Verfeinerte Parameter/Restraints	171/0
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1,032
Endgültige R Indizes [F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )] R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0416 wR2 = 0,0926
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0644 wR2 = 0,1032
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	1,602/-1,191



	<b>IX</b>
Summenformel	$C_{46}H_{92}Li_2N_6O_2$
Molmasse	775,14
Kristalldimension [mm]	0,30 x 0,20 x 0,20
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
a [Å]	12,884(3)
b [Å]	14,329(3)
c [Å]	13,203(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	91,63(3)
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2436,5(8)
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,057
Z	2
F(000)	864
Messbereich (°)	2,10 bis 30,05
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,063
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -20 ≤ k ≤ 20 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	13774
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	7122 (0,0504)
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4441
Verfeinerte Parameter/Restrains	259/0
Goodness-of-fit $F^2$	1,032
Endgültige R Indizes [ $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ] R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0550 wR2 = 0,1264
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,1037 wR2 = 0,1485
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,221/-0,278

	X
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O
Molmasse	1278,08
Kristalldimension [mm]	0,25 x 0,20 x 0,20
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Ccca
a [Å]	21,368(4)
b [Å]	25,341(5)
c [Å]	20,490(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	11095(4)
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,530
Z	8
F(000)	5008
Messbereich (°)	1,59 bis 30,05
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,227
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 29 -35 ≤ k ≤ 35 -28 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe	15683
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	8134 (0,0317)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	266
Verfeinerte Parameter/Restraints	266/1
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	
Endgültige R Indizes [F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )] R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0385 w = 0,0959
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), wR(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0656 wR2 = 0,1028
Maximale Restelektronendichte (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,963/-0,602

## C Veröffentlichungen

1. *Synthesis of Molecular Gallium Hydrides by Means of Low-Temperature Catalytic Dehydrogenation*

Daniel Rudolf, Golo Storch, Elisabeth Kaifer und Hans-Jörg Himmel

*European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 14, 2368-2372.

2. *Novel Bi- and Trinuclear Gallium Halides and Hydrides with Acyclic and Bicyclic Guanidinate Substituents: Synthesis and Reactivity*

Daniel Rudolf, Elisabeth Kaifer und Hans-Jörg Himmel

*European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 31, 4952-4961.

3. *Stabilization and Activation: New Alkyl Complexes of Zinc, Magnesium and Cationic Aluminium Featuring Chelating Bisguanidine Ligands*

Matthias Reinmuth, Ute Wild, Daniel Rudolf, Elisabeth Kaifer, Markus Enders, Hubert Wadepohl und Hans-Jörg Himmel

*European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 32, 4795-4808.



# Danksagung

Danke an meine Familie (für die jahrelange Unterstützung), alle aktuellen und ehemaligen Kollegen der Arbeitskreise Himmel und Heinze, besonders Thomas (für die Raman- und Massenspektren), Lizzy (für die kristallographischen Untersuchungen und die nette Gesellschaft in Australien), Karin (für sämtliche Hilfestellungen in verwaltungstechnischer Hinsicht), Matze (ebenfalls für kristallographische Untersuchungen und für Lappland), Ute (für kristallographische Untersuchungen und eine angenehme Arbeitsatmosphäre in „unserer“ Box), Anna (kristallographische Untersuchungen) und meinen Korrekturlesern Arne, Ben und Sebastian. Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern des NMR-Labors und des strukturanalytischen Labors des ACI, sowie der massenspektrometrischen Einrichtung des OCI und der elementaranalytischen Einrichtung der chemischen Institute für die geleisteten Dienste. Zu guter Letzt danke ich Herrn Prof. Himmel für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu können.



„Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.“

Unterschrift:





