

**Synthesen von Organogalliumhydriden und  
Organogalliumhalogeniden**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**Hans-Jürgen Ahn**

aus Erfurt

Göttingen 2005

D7

Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. W. Roesky

Korreferent: Priv. Doz. Dr. N. Mösch-Zanetti

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2005

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Mai 2000 bis Mai 2005 unter Anleitung von Prof. H. W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

**Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky**

danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, sowie sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit und seine freundliche Betreuung.

Für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen danke ich den Herren Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt und Prof. Dr. J. Magull. Für die Durchführung der spektroskopischen und analytischen Arbeiten gilt mein Dank den Damen und Herren Dr. G. Elter, R. Schöne, W. Zolke, Dr. V. Jancik und S. Singh (NMR), T. Schuchardt, A. Rehbein und J. Schöne (MS), sowie Dipl.-Chem. H. Rusev, D. Kumpert, S. Petrich, C. Wittenberg und A. Wraage (Elementaranalysen). Herrn J. Schimkoviak und M. Schlote danke ich für die Bereitstellung des Materials und der Chemikalien.

Allen meinen Kolleginnen und Kollegen des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit und das nette Arbeitsklima. Besonders freundlicher Dank gebührt Dr. C. Ackerhans, T. Blunck, Dr. M. Gorol, Dr. V. Jancik, Dr. J. Janssen, Dr. S.S. Kumar, Dr. D. Reddy, S. Singh, Dr. A. Stasch und Dr. M. Witt.

Ein ganz besonderes Dankeschön geht an meine Ehefrau Soo-Hyun Ahn für die liebe- und verständnisvolle Unterstützung beim Entstehen dieser Arbeit.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	I
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	VI
<b>1. Einleitung</b>	1
<b>1.1 Anwendungen von Gallium in der modernen Informationstechnologie</b>	1
<b>1.2 Aluminium und Galliumhydride</b>	3
<b>2. Aufgabenstellung</b>	5
<b>3. Theoretischer Teil</b>	6
<b>3.0 Modifizierte Darstellung von GaH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub></b>	6
<b>3.1 Umsetzung von GaH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub> mit Acetylenen</b>	7
3.1.1.1 Darstellung von Me <sub>3</sub> N·Ga(–C≡C–Ph) <sub>3</sub>	8
3.1.1.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Me <sub>3</sub> N·Ga(–C≡C–Ph) <sub>3</sub>	9
3.1.2.1 Darstellung von Me <sub>3</sub> N·Ga(–C≡C–TMS) <sub>3</sub>	11
3.1.2.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Me <sub>3</sub> N·Ga(–C≡C–TMS) <sub>2</sub> Cl	13
3.1.3 Darstellung von Me <sub>3</sub> N·Ga(–C≡C–S– <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub>	16
3.1.4 Darstellung von Me <sub>3</sub> N·Ga(–C≡C–SO <sub>2</sub> –( <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub>	16
<b>3.2 Austausch von NMe<sub>3</sub> durch Arduengocarbene am GaH<sub>3</sub></b>	17
3.2.1.1 Darstellung von H <sub>3</sub> Ga·C(N( <i>iso</i> -propyl)) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	17
3.2.1.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von H <sub>3</sub> Ga·C(N( <i>iso</i> -propyl)) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	19

---

3.2.2	Darstellung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$	20
<b>3.3</b>	<b>Umsetzung von <math>\text{GaH}_3</math>-Arduengocarbenadukt mit TMSI</b>	21
3.3.1.1	Umsetzung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$ mit 1, 2 und 3 Äq. TMSI	21
3.3.1.2	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{I}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$	22
<b>3.4</b>	<b>Darstellung von <math>(\text{Dipp})_2\text{NacNacGa}</math>-Halogeniden und Hydriden</b>	24
3.4.1.1	Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$	25
3.4.1.2	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$	27
3.4.2.1	Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$	28
3.4.2.2	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$	30
3.4.3.1	Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ aus $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaI}_2$ oder $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaCl}_2$ und Superhydrid	33
3.4.3.2	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$	37
3.4.4	Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaHCl}$	39
<b>3.5</b>	<b>Untersuchung der Reaktivität von <math>(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2</math> gegenüber unterschiedlichen Funktionalitäten</b>	40
3.5.1	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	40
3.5.2	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit 1,2- <i>cis</i> -Diphenylethen	41
3.5.3	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit ICN	41
3.5.4	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Benzonitril	41
3.5.5	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Methylhydrazin	42

---

3.5.6	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit <i>tert</i> -Butylhydroperoxid	42
3.5.7	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Trifluorethanol	43
<b>3.6</b>	<b>Umsetzung von <math>(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2</math> mit Säuren</b>	<b>43</b>
3.6.1	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Benzoesäure	43
3.6.2	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Essigsäure	44
3.6.2.1	Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Trifluoressigsäure	45
3.6.2.2	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_2]^+[\text{OOCF}_3]^-$	45
<b>4.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>48</b>
<b>4.0</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken, Meßmethoden und Darstellung der Ausgangsverbindungen</b>	<b>48</b>
4.0.1	Allgemeine Arbeitstechniken	48
4.0.2	Meßmethoden	48
4.0.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen	50
4.0.3.1	Modifizierte Darstellung von $\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3$	50
<b>4.1</b>	<b>Umsetzung von <math>\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3</math> mit Acetylenen</b>	<b>52</b>
4.1.1	Darstellung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_3$	52
4.1.2	Darstellung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS})_3$	53
4.1.3	Darstellung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}-n\text{-Bu})_3$	54
4.1.4	Darstellung von $\text{NMe}_3\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SO}_2-(p\text{-MeC}_6\text{H}_4))_3$	55
<b>4.2</b>	<b>Austausch von <math>\text{NMe}_3</math> durch Arduengocarbene am <math>\text{GaH}_3</math></b>	<b>55</b>
4.2.1	Darstellung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{N}(\textit{iso}\text{-propyl}))_2\text{C}_2\text{H}_2$	55
4.2.2	Darstellung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$	56

---

<b>4.3</b>	<b>Umsetzung von GaH<sub>3</sub>-Arduengocarbenadukt mit TMSI</b>	57
4.3.1	Umsetzung von H <sub>3</sub> Ga·C(NMes) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mit 1, 2 und 3 Äq. TMSI	57
<b>4.4</b>	<b>Darstellung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGa-Halogeniden und Hydriden</b>	58
4.4.1	Darstellung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaBr <sub>2</sub>	58
4.4.2	Darstellung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaF <sub>2</sub>	59
4.4.3.a	Darstellung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> aus (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaI <sub>2</sub> und Superhydrid	61
4.4.3.b	Darstellung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> aus (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaCl <sub>2</sub> und Superhydrid	62
4.4.4	Darstellung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaHCl	63
<b>4.5</b>	<b>Untersuchung der Reaktivität von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> gegenüber unterschiedlichen Funktionalitäten</b>	64
4.5.1	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit H—C≡C—Ph	64
4.5.2	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit 1,2- <i>cis</i> -Diphenylethen	65
4.5.3	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit ICN	65
4.5.4	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit Benzonitril	66
4.5.5	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit Methylhydrazin	67
4.5.6	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit <i>tert</i> -Butylhydroperoxid	67
4.5.7	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit Trifluorethanol	68
<b>4.6</b>	<b>Umsetzung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> mit Säuren</b>	68
4.6.1	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit Benzoesäure	68
4.6.2	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit Essigsäure	69
4.6.3	Umsetzung von (Dipp) <sub>2</sub> NacNacGaH <sub>2</sub> mit Trifluoressigsäure	71
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse</b>	72

---

<b>6.</b>	<b>Behandlung und Entsorgung der Abfälle</b>	74
<b>7.</b>	<b>Röntgenographischer Anhang</b>	77
7.1	$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_3$	75
7.2	$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS})_2\text{Cl}$	76
7.3	$\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{N}(\textit{iso}\text{-propyl}))_2\text{C}_2\text{H}_2$	77
7.4	$\text{I}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$	78
7.5	$(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$	79
7.6	$(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$	80
7.7	$(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$	81
7.8	$[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_2]^+[\text{OCCF}_3]^- \cdot \text{OEt}_2$	82
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	83



---

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
ber.	berechnet
br	breites Signal
Bu	Buthyl
bzw.	beziehungsweise
d	Tag(e)
δ	chemische Verschiebung
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
(Dipp) <sub>2</sub> NacNac	[N,N'-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)pentan-2,4-diiminato- N,N']-Substituent
EI	Elektronenstoss-Ionisation
Et	Ethyl
gef.	gefunden
°C	Grad Celsius
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
<i>iso</i>	verzweigt
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin

---

$\lambda$	Frequenz
<i>m</i>	meta
m	Meter
M	Molekülion
Me	Methyl
m/e	Masse-Ladungsverhältnis
Mes	Mesityl
Mg	Megagramm
MHz	Megahertz
mm	Millimeter
MS	Massenspektrum
<i>n</i>	unverzweigt
nm	Nanometer
NMR	kernmagnetische Resonanz
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	parts per million
R	organischer Rest
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Z                      Zahl der Moleküle in der Elementarzelle des betreffenden  
                            Kristalls

---

# 1. Einleitung

## 1.1 Anwendungen von Gallium in der modernen Informationstechnologie<sup>[1,2]</sup>

Gallium spielt in der modernen Informationstechnologie eine zunehmende Rolle. In der Grundlagenforschung und der Halbleiterindustrie wird beispielsweise Galliumarsenid vor allem im Rahmen des Materialsystems Aluminium-Gallium-Arsenid zur Herstellung von Halbleiterheterostrukturen verwendet. Durch daraus herstellbare, schnell schaltende Bauteile – zehnmal schneller als solche aus Silicium – die zudem noch weitaus weniger Störungen in analogen Signalen einbringen und einen geringeren Energiebedarf aufweisen als Silicium-Bauteile, gilt Galliumarsenid als wichtiger Grundstoff für die Telekommunikation. In leistungsfähigen Mobiltelefonen basieren die Bauelemente (Integrierte Schaltkreise) für den Empfang und das Senden von Signalen auf Galliumarsenid. Darüber hinaus wird Galliumarsenid benutzt, um mit Hilfe von Lasern bzw. oberflächenemittierenden Lasern (VCSEL) Informationen durch Glasfasernetze zu senden sowie Satelliten mit Energie aus hochspezialisierten Solarzellen (Photovoltaik) zu versorgen. Selbst im Alltag kommt Galliumarsenid zur Anwendung, wie etwa beim Abspielen einer CD, wo ein Laser aus Galliumarsenid zum Musikgenuss verhilft. Ein weiteres wichtiges Produkt sind Leuchtdioden. Dennoch hat Galliumarsenid das Silicium als Massen-Halbleiter für eher alltägliche Anwendungen nicht verdrängen können. Die Gründe dafür sind der geringere Preis von Silicium, dessen größere Einkristalle und die Möglichkeit, in Silicium-Strukturen

---

leichter sehr gute Isolator-Bereiche aus Quarz (Siliciumdioxid) zu erzeugen. Dazu kommt die völlige Ungiftigkeit von Silicium im Gegensatz zum gesundheitlich sehr problematischen Arsen. Während Galliumarsenid bei den Verbindungshalbleitern nach wie vor das dominierende Substratmaterial für die Herstellung integrierter Höchstfrequenzschaltkreise ist, gewinnen für sehr große Datenübertragungsraten Indiumphosphid und für Leistungsanwendungen die sogenannten "Wide Band Gap" (WBG) - Halbleiter (Siliciumcarbid und Galliumnitrid) an Bedeutung. Im Zuge der immer höheren Anforderungen an die Datenübertragungsraten (Fernziel 160 Gbit/s) sind FuE-Aktivitäten für neue Komponenten und Technologien in der Hochgeschwindigkeitselektronik unumgänglich. Das Material der Wahl ist hier Indiumphosphid (InP). Nur dieser Halbleiter ist in der Lage, die gewünschte Performance in der Signalverarbeitung und in der "High Speed Elektronik" zu erreichen. Die entsprechenden Forschungsaktivitäten konzentrieren sich daher auf den Gebieten InP-Substratentwicklung und Bauelement- und Schaltkreisherstellung auf InP-Basis. Die wissenschaftlich-technische Entwicklung auf dem Gebiet der InP-Technologie wurde vom BMBF im Rahmen der institutionellen Förderung schon frühzeitig aufgegriffen und forciert. Die jetzt geplanten Fördermaßnahmen basieren auf dem dadurch geschaffenen Grundlagenwissen. Insbesondere für den erheblich gestiegenen Leistungsbedarf der Systeme in der mobilen Kommunikationstechnik sind neue Komponenten gefragt. Hier bieten die WBG - Halbleiter auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften (große Bandlücke) ein enormes Potenzial. Sie können bei hohen Spannungen und sehr hohen Frequenzen betrieben werden, sie verfügen über große Stromdichten und hohe Ladungsträgergeschwindigkeiten. Bei gleichzeitiger Reduzierung der Bauelementeabmessungen lassen sich somit sehr hohe

---

Leistungsdichten erzielen, so dass Bauelemente auf GaN- bzw. SiC-Basis prädestiniert sind für robuste und extrem leistungsstarke Verstärker. (z.B. in Mobilfunk-Basisstationen, in der Satelliten- und Telekommunikation). Für leistungsfähige Lichtquellen und Laser insbesondere im Bereich Blau und Ultraviolett wird ebenfalls das Material Galliumnitrid (GaN) benötigt. Die im blauen Spektralbereich emittierenden Laserdioden sowie die Mehrschicht-Disktechnologien gelten als Meilensteine zur Steigerung der Datenspeicherkapazität von optischen Speicherplatten.

## 1.2 Aluminium und Galliumhydride

$\text{AlH}_3$  wurde 1966 das erste mal von E.C. Ashby<sup>[3]</sup> dargestellt. Dabei handelt es sich um einen hochpolymeren weißen bis zu 100 °C thermisch beständigen Feststoff. Jedes Aluminiumatom ist dabei von 6 Wasserstoffen umgeben. Analog zum Aluminiumhydrid wurde 1971  $(\text{GaH}_3)_n$  dargestellt<sup>[4]</sup>. Dies lässt sich zum Unterschied zum Aluminiumhydrid als niedermolekulare viskose Flüssigkeit herstellen, die oberhalb von -15 °C thermisch instabil ist. Der lewissaure Charakter der Verbindung führt aber auch hier nach kurzer Zeit zu einer vollständigen Polymerisation. Die monomeren Hydride lassen sich nur durch Adduktbildung mit Lewis-Basen wie Ether, Amine oder Phosphane gewinnen. Obwohl dreiwertiges Gallium eine große Analogie zum Aluminium zeigt, besteht hier ein deutlicher Unterschied. Wird ein Aluminiumhydridetherat auf 100 °C erhitzt, bildet sich festes, polymeres  $(\text{AlH}_3)_n$ . Das bedeutet, dass die koordinative Bindung zwischen Aluminium und, in dem Fall

---

Sauerstoff, schwächer ist als die Al-H-Bindung. Monomere Aluminiumhydridaddukte sind demnach für Reaktionen bei höheren Temperaturen geeignet. Galliumhydridetherate zersetzen sich beim Erhitzen in elementares Ga und H<sub>2</sub>. Das kann einerseits bedeuten, dass die Ga-H-Bindung schwächer ist, als die koordinative Bindung. Andererseits ist es wahrscheinlicher, dass das monomer gebildete „freie“ GaH<sub>3</sub> so instabil ist, dass der Zerfall viel schneller verläuft als die Polymerisation. Monomere Galliumhydridaddukte sind demnach viel schlechter bei hohen Temperaturen einsetzbar als analoge Aluminiumverbindungen.

Die Metall-Wasserstoff-Bindung beim Aluminiumhydrid ist stärker polarisiert als beim Galliumhydrid, die negative Partialladung am Hydridwasserstoff ist also höher. Das führt zu unterschiedlichen Reaktivitäten.

## **2. Aufgabenstellung**

Die Aufgabe besteht darin unterschiedliche Galliumhydride darzustellen, mit dem Ziel eine höhere thermische Belastbarkeit zu erreichen, um diese einer größeren Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten zugänglich zu machen, als es Galliumhydridtrimethylamin zulässt. Weiterhin soll untersucht werden inwieweit Organogalliumhydridhalogenide bzw. Organogalliumhalogenide darstellbar sind.



### 3. Theoretischer Teil

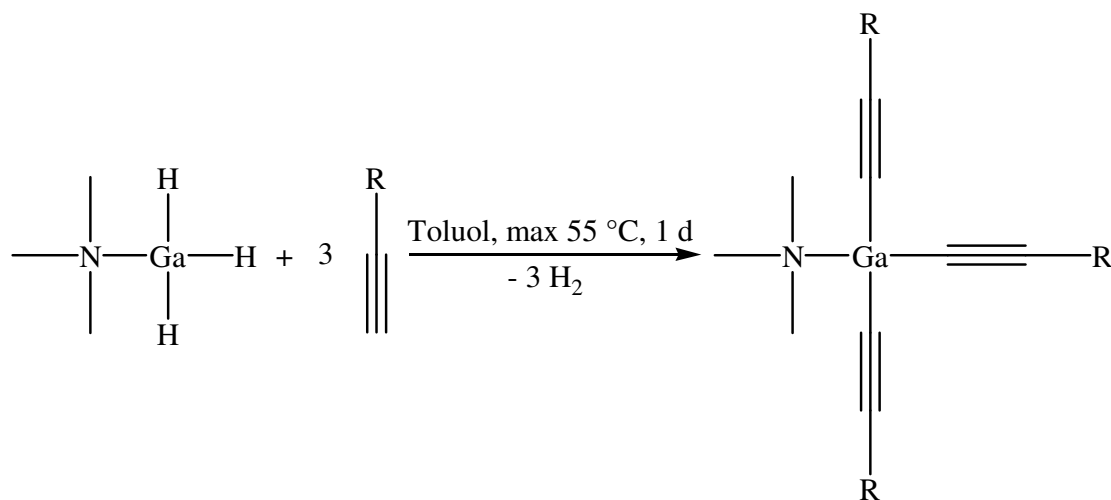
#### 3.0 Modifizierte Darstellung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$

Die Darstellung von  $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  ist zweistufig. Zuerst wurde LiH mit  $\text{GaCl}_3$  in Diethylether zu  $\text{LiGaH}_4$  umgesetzt.<sup>[5]</sup> Da LiH in Diethylether unlöslich ist, wurde ein vierfacher Überschuss eingesetzt. Da LiH nur an der Oberfläche reagiert, war es notwendig diese zu vergrößern. Dazu wurde das LiH in einer Kugelmühle 2 h lang gemahlen. Dadurch wurde auch eine eventuell vorhandene passivierende LiOH-Schicht zerstört und die Reaktivität enorm gesteigert. Das erhaltene  $\text{LiGaH}_4$  musste nach Beendigung der Synthese in Diethylether gelöst bleiben, da sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels das Produkt zersetzt hätte. Die Ausbeute wurde auf ca. 70-80 % geschätzt. Diese Methode ist genauer als teilweise zersetztes  $\text{LiGaH}_4$  zu wiegen. Im zweiten Schritt wurde das erhaltene  $\text{LiGaH}_4$  mit  $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$  solange umgesetzt bis kein  $\text{H}_2$  mehr entstand.<sup>[6]</sup> Das bei der Reaktion entstandene LiCl brauchte nicht abfiltriert zu werden, da das Produkt sublimiert wurde. Um dies zu tun, musste erst das Lösungsmittel entfernt werden. Da  $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  leicht flüchtig ist, wurde der Diethylether bei  $-45\text{ °C}$  abdestilliert. Danach wurde das Produkt bei Raumtemperatur in ein spezielles Schlenkgefäß, welches auf  $-45\text{ °C}$  gekühlt war, sublimiert. Dabei blieben chlorhaltige Zwischenprodukte und LiCl zurück.  $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  ist bei Raumtemperatur nicht beständig und muss bei  $-27\text{ °C}$  gelagert werden.

### 3.1 Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit Acetylenen

$\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  reagiert unter Wasserstoffbildung mit Acetylenen. Die Ölbadtemperatur darf  $55\text{ }^\circ\text{C}$  nicht übersteigen, da sonst Zersetzung in Gallium und Wasserstoff eintritt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist dabei viel höher als die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch die Ausbeute drastisch reduziert wird. Die thermische Empfindlichkeit des Galliumhydrids grenzt die Reaktionsvielfalt im Vergleich zum Aluminiumhydrid stark ein.  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  bildet beispielsweise mit einem Unterschuss an Acetylenen<sup>[7,8,9]</sup> oder Nitrilen<sup>[10]</sup> in siedendem Toluol innerhalb einer Stunde Cluster. Analoge Versuche mit Galliumhydrid scheiterten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Acidität des Acetylens abhängig. Elektronenziehende Substituenten erhöhen hierbei die Reaktionsfreudigkeit.

$\text{TMS} < \text{S-Bu} < \text{Ph} < \text{SO}_2\text{-(}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{)}$



$\text{R} = \text{Ph, TMS, S-Bu, SO}_2\text{-(}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{)}$

#### Reaktionsgleichung 3.1

### 3.1.1.1 Darstellung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_3$

Zur Herstellung von  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_3$  wurde  $\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3$  mit 10 Äquivalenten Phenylacetylen bei 55 °C in Toluol umgesetzt. Der Überschuss an Phenylacetylen konnte nach Beendigung der Reaktion mit dem Lösungsmittel destillativ entfernt werden. Nach Kristallisation in Toluol wurden farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 151 °C erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Analysen ergaben:

Das EI-Massenspektrum zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  von 431 mit einer 30%igen Intensität. Durch Abspaltung der Trimethylamingruppe erscheint ein weiteres Signal bei  $m/e$  von 372 mit einer Intensität von 100 %.

Das IR-Spektrum zeigt zwei starke Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von 2137 und  $1210\text{ cm}^{-1}$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein Singulett bei 2.28 ppm für die Protonen der Aminfunktion und zwei Multipletts im aromatischen Bereich für die Phenylprotonen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann eindeutig das breite Signal bei einer chemischen Verschiebung von 99.2 ppm den drei äquivalenten Kohlenstoffkernen, die direkt am Gallium gebunden sind, zugeordnet werden. Das Signal der Kohlenstoffkerne der Aminfunktion erscheinen bei 47.3 ppm. Ein schwaches (keine Protonen in der Nähe) aber scharfes Signal bei 107.2 ppm ist dem nicht direkt am Gallium gebundenem Acetylenkohlenstoffkern zuzuordnen ( $\text{Ga}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ). Weitere vier Signale sind im aromatischen Bereich zwischen 125.1 und 132.3 ppm zu sehen.



**Tabelle 3.1.1.2:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]von  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_3$ 

Ga(1)-C(5)	192.9(4)	Ga(1)-C(1)	194.0(4)
Ga(1)-C(3)	194.0(4)	Ga(1)-N(1)	203.4(4)
C(1)-C(2)	120.2(5)	C(3)-C(4)	120.7(5)
C(5)-C(6)	119.8(6)	C(2)-C(11)	143.3(5)
C(4)-C(21)	143.5(6)	C(6)-C(31)	143.8(6)
C(5)-Ga(1)-C(1)	116.25(17)	C(5)-Ga(1)-C(3)	115.82(16)
C(1)-Ga(1)-C(3)	113.21(16)	C(5)-Ga(1)-N(1)	103.72(15)
C(1)-Ga(1)-N(1)	101.23(16)	C(3)-Ga(1)-N(1)	104.01(16)
C(4)-C(3)-Ga(1)	173.8(3)	C(6)-C(5)-Ga(1)	178.6(4)
C(1)-C(2)-C(11)	178.1(4)	C(3)-C(4)-C(21)	176.1(4)
C(5)-C(6)-C(31)	177.7(4)		

Die Kristallisation erfolgte in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/n$ . Die vier Substituenten sind verzerrt tetraedrisch um das zentrale Galliumatom angeordnet. Dabei sind die Acetylenfunktionen mit einem Bindungswinkel von  $115^\circ$  sterisch anspruchsvoller als das Trimethylamin mit einem C–Ga–N-Winkel von  $103^\circ$ . Die Ga–N-Bindungslänge ist erwartungsgemäß mit 203.4 pm etwas länger als eine kovalente Ga–N-Einfachbindung (unter 200 pm), da es sich bei dem Amin um einen Donor handelt. Die Ga–C-Bindungen, mit einer durchschnittlichen Länge von 193 pm, liegen im, für diese Bindungsart, üblichen Bereich. Mit 120 pm für die

Dreifachbindung der Acetylenfunktion ist bewiesen, dass es sich bei der Reaktion nicht um eine Hydrogallierung<sup>[11,12]</sup> handelt, sondern dass die Dreifachbindung erhalten bleibt. Die Ga–C≡C- und C≡C–C-Winkel sind alle geringfügig kleiner als 180°, was auf eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen zurückzuführen ist.

### 3.1.2.1 Darstellung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS})_3$

Zur Herstellung von  $\text{NMe}_3\cdot\text{Ga}(\text{TMSacetylenid})_3$  wurde  $\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3$  mit 10 Äquivalenten Trimethylsilylacetylen bei 55 °C in Toluol umgesetzt. Der Überschuss an Trimethylsilylacetylen konnte nach Beendigung der Reaktion mit dem Lösungsmittel destillativ entfernt werden. Die Ölbadtemperatur durfte 55 °C nicht übersteigen, da sich sonst das Galliumhydrid zersetzt hätte. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wäre dabei viel höher als die Reaktionsgeschwindigkeit, was die Ausbeute drastisch reduziert hätte. Strukturell untersucht werden konnte allerdings nur ein Nebenprodukt und zwar  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaCl}(\text{TMSacetylenid})_2$ . Dieses könnte auf zwei Wegen entstanden sein. Einerseits war möglicherweise das Galliumhydrid mit  $\text{GaH}_2\text{Cl}\cdot\text{NMe}_3$  verunreinigt. Andererseits könnte auch das Trimethylsilylacetylen mit  $\text{TMSCl}$  (wird bei der Herstellung von TMSacetylen verwendet)<sup>[13,14,15]</sup> verunreinigt gewesen sein, welches natürlich sofort mit dem Galliumhydrid reagieren würde. Dieses strukturell nachgewiesene Nebenprodukt beweist allerdings die Reaktivität von Trimethylsilylacetylen gegenüber Galliumhydriden, da das Chlor am Galliumatom den hydridischen Charakter der Wasserstoffe vermindert und somit auch ihre Reaktivität. Die Ausbeute ist mit 44 % im Vergleich zum Phenylderivat geringer, da der elektronenschiebende Effekt durch

das Silicium die Acidität des Acetylens herabsetzt. NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch wurde nur eine und zwar die Zielverbindung nachgewiesen. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden erst nach mehreren Kristallisationsversuchen und dann auch nur in einer sehr geringen Menge und Größe erhalten. Das chlorhaltige Derivat der Zielverbindung neigt durch seine polare Ga-Cl-Bindung viel stärker zur Kristallisation als die Zielverbindung und der eine vermessene Kristall ist dadurch nicht repräsentativ für die gesamte Synthese. Die analytischen Untersuchungen ergaben:

Das EI-Massenspektrum zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  von 419 mit einer 9%igen Intensität. Durch Abspaltung der Trimethylamingruppe erscheint ein weiteres Signal bei  $m/e$  von 359 mit einer Intensität von 16 %. Das Fragment, das durch die Abspaltung der Trimethylamingruppe und einer Methylgruppe entstand, erzeugte ein Peak bei  $m/e$  von 344 mit einer Intensität von 100 %. Das Signal einer chlorhaltigen Verbindung ist nicht vorhanden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein Singulett bei 1.96 ppm für die Protonen der Aminfunktion und ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0.12 ppm für die Trimethylsilylprotonen. Im Bereich um 0.12 pm sind mehrere leichte Verunreinigungen erkennbar. Bei ca. 2.05 ppm erscheint ein sehr kleines Signal, was auf das kristallisierte und röntgenographisch untersuchte Nebenprodukt hinweisen könnte. Die Intensität beträgt nur ca. 1-2 % der Protonen der Amingruppe des Hauptproduktes.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann die schwächste Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 89.7 ppm den drei äquivalenten Kohlenstoffkernen, die direkt am

---

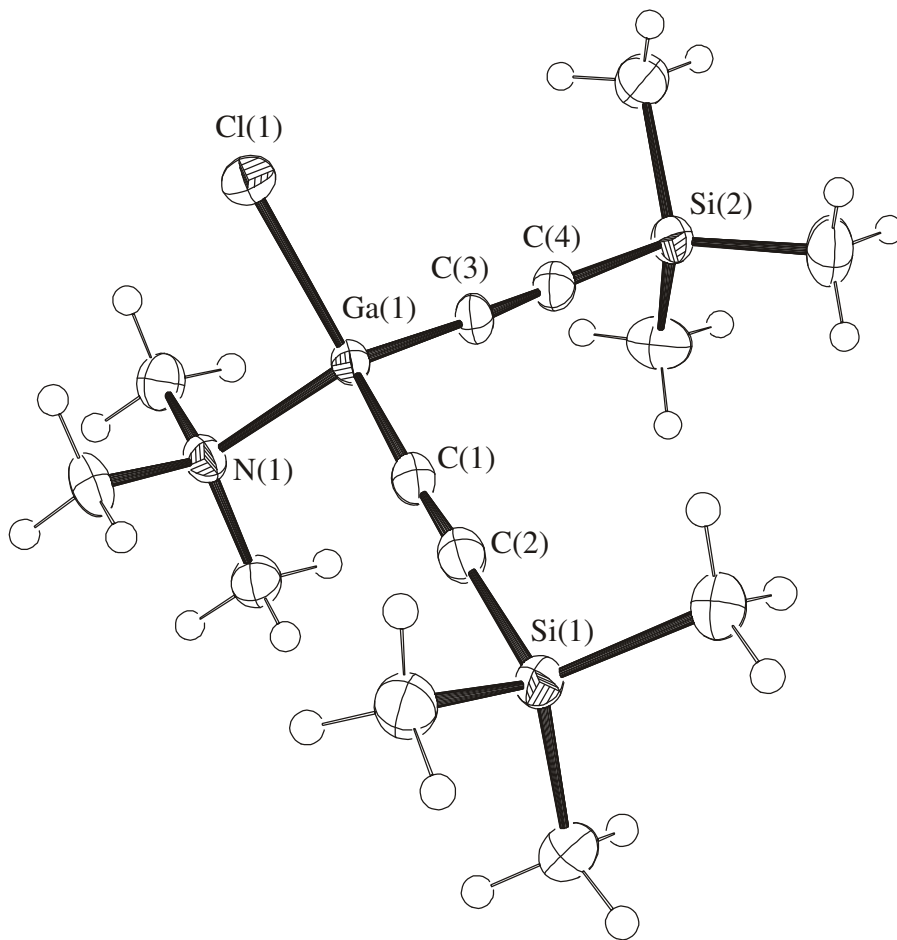
Gallium gebunden sind, zugeordnet werden. Das Signal der Kohlenstoffkerne der Aminfunktion erscheint deutlich bei 46.7 ppm. Ein weiteres Signal, was auf ein Nebenprodukt hinweist, ist in diesem Bereich nicht erkennbar. Ein schwaches Signal bei 93.9 ppm ist dem nicht direkt am Gallium gebundenem Acetylenkohlenstoffkern zuzuordnen ( $\text{Ga-C}\equiv\text{C-TMS}$ ). Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $-19.64$  ppm, was dem  $^{29}\text{Si}$ -Kern der TMS-Gruppe zugeordnet werden kann.

### 3.1.2.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse

#### von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C-TMS})_2\text{Cl}$

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt die Reaktivität von TMSacetylen gegenüber den hydridischen Wasserstoffen des Galliumhydrids. Das Chloratom resultiert höchstwahrscheinlich durch die Verunreinigung des TMSacetylens mit  $\text{TMSCl}$ .





**Abbildung 3.1.2.2:** Struktur von  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS})_2\text{Cl}$  im Kristall

**Tabelle 3.1.2.2:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]

von  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS})_2\text{Cl}$

Ga(1)-C(1)	193.1(4)	G(1)-C(3)	193.(3)
Ga(1)-N(1)	202.4(3)	Ga(1)-Cl(1)	219.54(9)
Si(1)-C(2)	184.5(4)	C(1)-C(2)	120.5(5)
Si(2)-C(4)	184.6(3)	C(3)-C(4)	121.0(5)

---

C(1)-Ga(1)-C(3)	116.56(14)	C(1)-Ga(1)-N(1)	106.27(13)
C(3)-Ga(1)-N(1)	107.69(12)	C(1)-Ga(1)-Cl(1)	112.73(10)
C(3)-Ga(1)-Cl(1)	110.28(11)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	102.07(8)
C(2)-C(1)-Ga(1)	176.7(3)	C(1)-C(2)-Si(1)	179.4(3)
C(4)-C(3)-Ga(1)	173.4(3)	C(3)-C(4)-Si(2)	179.2(3)

Die Kristallisation erfolgte in der triklinen Raumgruppe P-1. Die vier Substituenten sind verzerrt tetraedrisch um das zentrale Galliumatom angeordnet. Dabei sind die Acetylenfunktionen mit einem Bindungswinkel von  $116^\circ$  sterisch am anspruchsvollsten. Der Cl-Ga-N-Winkel ist mit  $102^\circ$  am kleinsten. Die C-Ga-N-Winkel sind mit  $107^\circ$  etwas kleiner als die Cl-Ga-C-Winkel mit  $111^\circ$ . Die Ga-N-Bindungslänge ist erwartungsgemäß mit 202.4 pm etwas länger als eine normale kovalente Ga-N-Bindung (unter 200 pm), da es sich bei dem Amin um eine Donor handelt. Sie ist aber ein pm kürzer als im chlorfreien Phenylacetylderivat, was wahrscheinlich weniger an den TMS-Gruppen liegt, als am elektronenziehenden Chloratom. Die Ga-C-Bindungen, mit einer durchschnittlichen Länge von 193 pm, liegen im für diese Bindungsart üblichen Bereich. Mit 120 pm für die Dreifachbindung der Acetylenfunktion ist bewiesen, dass es sich bei der Reaktion nicht um eine Hydrogallierung<sup>[11,12]</sup> handelt, sondern dass die Dreifachbindung erhalten bleibt. Die Ga-C $\equiv$ C- und C $\equiv$ C-Si-Winkel sind alle geringfügig kleiner als  $180^\circ$ , was auf eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen zurückzuführen ist.

### 3.1.3 Darstellung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}-n\text{-Bu})_3$

Zur Herstellung von  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}-n\text{-Bu})_3$  wurde  $\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3$  mit 3 Äquivalenten  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}-n\text{-Bu}$  bei  $55\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Diethylether aufgenommen und filtriert. Es gelang nicht vom Produkt Einkristalle zu erhalten, da es sich um eine ölige Substanz handelt, die auch nicht bei tiefen Temperaturen kristallisiert. Die Analysen ergaben:

Das EI-Massenspektrum zeigt keinen Molekülionenpeak sondern nur Fragmente und zwar bei  $m/e$  von 393 mit einer Intensität von 2 % für das Fragment, das durch Abspaltung der Trimethylamingruppe und einer Methylgruppe entstand. Durch Abspaltung der Amingruppe und von zwei Acetylfunktionen erscheint ein weiteres Signal bei  $m/e$  von 182 für  $\text{Ga}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}-n\text{-Bu}$  mit einer Intensität von 15 %. Das Fragment  $\text{Ga}-\text{C}\equiv\text{C}$  erzeugte einen Peak bei  $m/e$  von 92 mit einer 100%igen Intensität. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt erwartungsgemäß vier Multipletts bei 0.87, 1.41, 1.68 und 2.70 ppm für die Protonen der Butylfunktion und ein Singulett bei 2.47 ppm für die Protonen der Trimethylamingruppe.

### 3.1.4 Darstellung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SO}_2-(p\text{-MeC}_6\text{H}_4))_3$

Zur Herstellung von  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SO}_2-(p\text{-MeC}_6\text{H}_4))_3$  wurde  $\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3$  mit 3 Äquivalenten  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SO}_2-(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)$  bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Diethylether aufgenommen und filtriert. Es gelang nicht vom Produkt Einkristalle zu erhalten, da

es sich um eine ölige Substanz handelt, die auch nicht bei tiefen Temperaturen kristallisiert. Die Analysen ergaben:

Das EI-Massenspektrum zeigt keinen Moleküllenpeak sondern nur Signale von Fragmenten und zwar bei  $m/e$  von 202 für  $\text{Ga-C}\equiv\text{C-S-Ph}$  mit einer 8%igen Intensität, bei  $m/e$  von 150 für  $\text{NMe}_3\text{Ga-C}\equiv\text{C}$  mit einer 55%igen Intensität und bei  $m/e$  von 114 für  $\text{GaNMe}_2$  mit einer Intensität von 45 %. Der Peak mit einer 100%igen Intensität wurde erzeugt durch  $\text{NMe}_2\text{CH}$  bei  $m/e$  von 57.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt erwartungsgemäß zwei Multipletts im aromatischen Bereich für die Protonen der Arylfunktion und ein Singulett bei 2.42 ppm für die Protonen der Trimethylamingruppe. Weiterhin ist noch das Singulett der Protonen der *p*-Methylgruppe am Aromaten bei einer chemischen Verschiebung von 2.58 ppm zu erkennen.

## 3.2 Austausch von $\text{NMe}_3$ durch Arduengocarbene am $\text{GaH}_3$

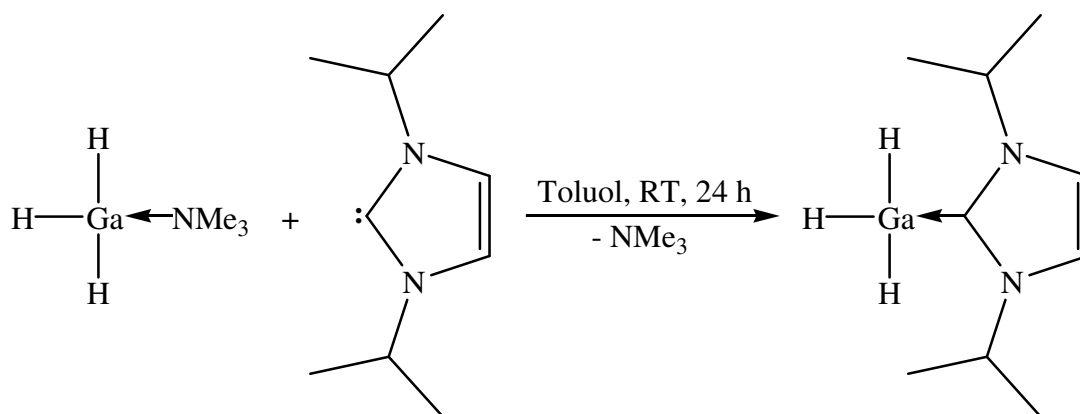
### 3.2.1.1 Darstellung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{N}(\textit{iso}\text{-propyl}))_2\text{C}_2\text{H}_2$

Bei der Darstellung von  $\text{H}_3\text{Ga}\text{-}\textit{iso}\text{-propyl}$ arduengocarben wurde  $\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3$  mit einem Äquivalent des *iso*-Propylarduengocarbens in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt. Die bei der Reaktion anfallenden unlöslichen Produkte wurden abfiltriert. Nach Kristallisation in Diethylether bei  $-27\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Produkt mit einer 10%igen Ausbeute erhalten.

Die Substitution des Trimethylamins durch ein Arduengocarben ist deshalb möglich, da das Carben mit seinem freien Elektronenpaar stärker lewisbasisch ist als das Amin.

Das Carbenaddukt ist thermisch stabiler als die Ausgangssubstanz. Es eröffnet sich hierdurch die Möglichkeit, Reaktionen bei höheren Temperaturen als 55 °C mit aciden Verbindungen zu machen. Da das Carben selber über zwei acide Protonen verfügt, reagiert das Produkt eventuell miteinander. Dies könnte der Grund für die geringe Ausbeute und die Bildung von unlöslichen Nebenprodukten sein. Dies und eine sehr geringe Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln schränkt die Synthesemöglichkeiten mit diesem Produkt stark ein. Die Analysen ergaben folgendes:

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt deutlich ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4.55 ppm. Weiterhin sind mit einem Duplett bei 0.91 ppm, einem Septett bei 5.18 ppm und einem Singulett bei 6.23 ppm alle für dieses Arduengocarbenaddukt typischen Signale erkennbar.

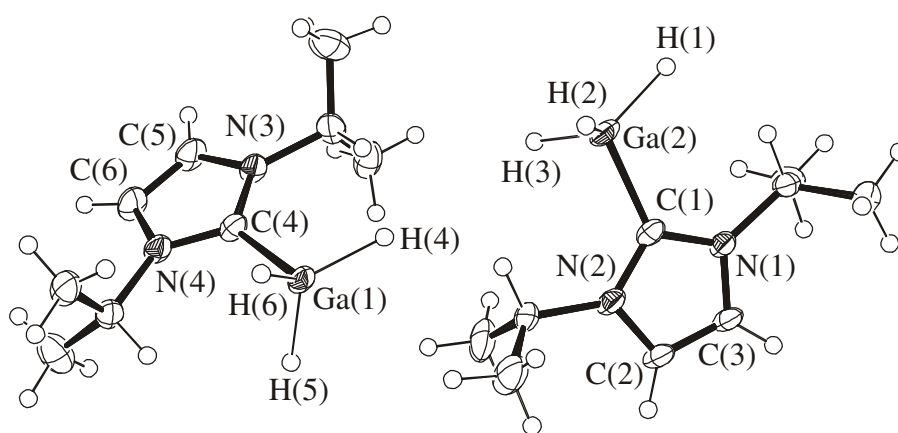


**Reaktionsgleichung 3.2.1.1**

### 3.2.1.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse

#### von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{N}(\textit{iso}\text{-propyl}))_2\text{C}_2\text{H}_2$

Die strukturelle Untersuchung eines Einkristalls bestätigt den angenommenen Aufbau des Hydrids und beweist, dass Arduengocarbene als Donor am Gallium fungieren können.



**Abbildung 3.2.1.2:** Struktur von  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{N}(\textit{iso}\text{-propyl}))_2\text{C}_2\text{H}_2$  im Kristall

**Tabell 3.2.1.2:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]

von  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{N}(\textit{iso}\text{-propyl}))_2\text{C}_2\text{H}_2$

Ga(1)-C(4)	192.2(2)	N(3)-C(4)	129.2(4)
N(3)-C(5)	136.7(4)	C(4)-N(4)	140.0(4)
N(4)-C(6)	127.2(4)	C(5)-C(6)	136.7(5)

---

C(4)-N(3)-C(5)	102.8(3)	N(3)-C(4)-N(4)	109.9(2)
(N(3)-C(4)-Ga(1)	123.0(2)	N(4)-C(4)-Ga(1)	127.0(2)
C(6)-N(4)-C(4)	110.4(3)	C(6)-C(5)-N(3)	113.4(3)
N(4)-C(6)-C(5)	103.4(3)		

Die Kristallisation erfolgte in der orthorhombische Raumgruppe  $Pca2(1)$ . Der Abstand Ga(1)-C(4) liegt mit 192.2 pm im Bereich einer normalen Ga-C-Einfachbindung. Das bedeutet, dass bei dieser Art Verbindung ein sehr großer stabilisierender Effekt des Donors auftritt.

### 3.2.2 Darstellung von $H_3Ga \cdot C(NMes)_2C_2H_2$

Bei der Darstellung  $H_3Ga$ -*iso*-propylarduengocarbon wurde  $Me_3GaH_3$  mit einem Äquivalent des Mesitylarduengocarbens in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei bildete sich im Laufe eines Tages die schwer lösliche Zielverbindung mit einer Ausbeute von 96 %. Es entstanden keine unlöslichen Polymerisationsprodukte wie beim *iso*-Propylderivat, was an der in kleinen Mengen vollständigen Löslichkeit in  $CDCl_3$  erkannt wurde.

Die Analysen ergaben folgendes:

Im EI-Massenspektrum ist ein Molekülionenpeak mit  $m/e$  376 erkennbar. Durch die Isotopenverteilung und dem geringen Fragmentierungsabstand von 1 durch die Wasserstoffabspaltung, ist eine separate Intensitätangabe nicht möglich. Das größte Signal erscheint bei  $m/e$  375 mit einer Intensität von 100 %.

Im IR-Spektrum ist eine sehr starke Absorptionsbande der Ga-H-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von  $1797\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine breite Resonanz bei 3.05 ppm für die direkt am Gallium gebundenen Protonen. Die weiteren Signale bei 2.33, 2.60, 7.39 und 7.51 ppm liegen, im für das Carben, typischen Bereich.

### 3.3 Umsetzung von $\text{GaH}_3$ -Arduengocarbonadukt mit TMSI

Ziel dieser Reaktion ist es festzustellen, ob es möglich ist, selektiv ein oder zwei Hydridwasserstoffe durch den Einsatz von Trimethylsilyliodid zu substituieren.

#### 3.3.1.1 Umsetzung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$ mit 1, 2 und 3 Äq. TMSI

$\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$  wurde jeweils mit einem, zwei, und drei Äquivalenten TMSI in Benzol 24 h lang umgesetzt. Das entstandene TMSH wurde nach der Reaktion mit dem Lösungsmittel destillativ entfernt. Bei den Reaktionen mit ein und zwei Äquivalenten erhielt man Gemische aus Edukt und der dreifach substituierten Verbindung. Bei einer Stöchiometrie von 1 : 3 war die Reaktion wie erwartet nahezu quantitativ und es wurde nur  $\text{I}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$  isoliert, welches röntgenographisch untersucht werden konnte. Die Analysen für die dreifache Umsetzung ergaben folgendes:



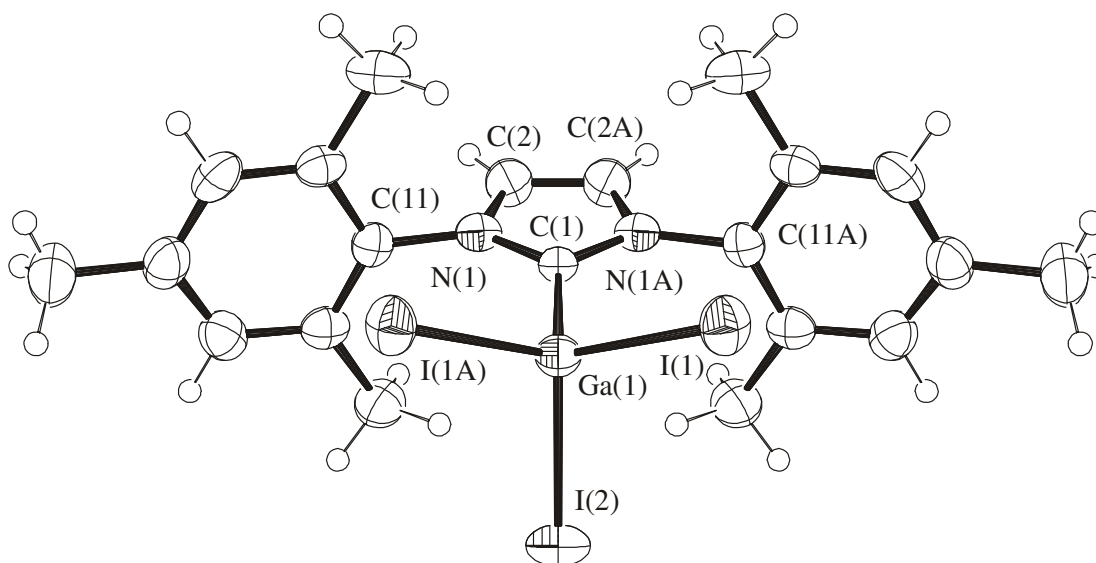
Im EI-Massenspektrum ist ein Molekülionenpeak mit  $m/e$  753 zu erkennen. Durch die sukzessive Abspaltung der Iod-Atome sind weitere Signale mit  $m/e$  627, 499 und 373 zu sehen.

Im IR-Spektrum erscheint eine sehr starke Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von  $1733\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande der Ga-H-Valenzschwingung bei  $1797\text{ cm}^{-1}$  ist nicht mehr vorhanden, was auf eine vollständige Reaktion rückschließen lässt.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fehlt das breite Hydridprotonensignal bei 3.05 ppm, das ebenfalls auf eine quantitative Umsetzung hinweist. Die vorhandenen Signale liegen alle in einem Bereich, der für den Donorsubstituenten typisch ist. Sie unterscheiden sich aber von den Resonanzen des Edukts und des freien Carbens.

### **3.3.1.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{I}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$**

Die strukturelle Untersuchung eines Einkristalls bestätigt den angenommen Aufbau des Iodids und beweist, dass alle Hydridwasserstoffe durch TMSI substituiert worden sind. Weiterhin wird gezeigt, dass Arduengocarbene bei Galliumiodid einsetzbar sind.



**Abbildung 3.3.1.2:** Struktur von  $\text{I}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$  im Kristall

**Tabelle 3.3.1.2:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]

von  $\text{I}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$

Ga(1)-C(1)	204.7(9)	Ga(1)-I(1A)	253.79(10)
Ga(1)-I(1)	253.79(10)	Ga(1)-I(2)	255.15(12)
N(1)-C(1)	133.9(8)	N(1)-C(2)	136.6(9)
N(1)-C(11)	145.6(9)	C(1)-N(1A)	133.9(8)
C(2)-C(2A)	134.3(15)		
C(1)-Ga(1)-I(1A)	111.77(11)	C(1)-Ga(1)-I(1)	111.77(11)
I(1A)-Ga(1)-I(1)	108.54(5)	C(1)-Ga(1)-I(2)	110.2(2)
I(1A)-Ga(1)-I(2)	107.16(3)	I(1)-Ga(1)-I(2)	107.16(3)
C(1)-N(1)-C(2)	110.4(6)	C(1)-N(1)-C(11)	128.4(6)
C(2)-N(1)-C(11)	121.2(6)	N(1A)-C(1)-N(1)	105.6(8)

---

N(1A)-C(1)-Ga(1)	127.1(4)	N(1)-C(1)-Ga(1)	127.1(4)
C(2A)-C(2)-N(1)	106.8(4)		

Die Kristallisation erfolgte in einer orthorhombischen Raumgruppe Pnma. Die 3 Iodatome und die Donorfunktion sind hierbei verzerrt tetraedrisch um das zentrale Galliumatom angeordnet. Die I-Ga-C-Winkel mit  $111^\circ$  sind dabei aber nur unwesentlich größer als die I-Ga-I-Winkel mit  $107^\circ$ . Diese Winkel beweisen einen enormen sterischen Anspruch des  $C(NMes)_2C_2H_2$ -Substituenten. Ein weiteres Indiz dafür ist auch die mit 205 pm sehr große Ga(1)-C(1)-Bindungslänge. Die analoge Bindung in  $H_3Ga \cdot C(N(iso-propyl))_2C_2H_2$  ist mit 192 pm wesentlich kürzer. Hierbei spielt natürlich auch der hohe Platzbedarf der 3 Iodatome eine Rolle, der bei  $H_3Ga \cdot C(N(iso-propyl))_2C_2H_2$  mit seinen 3 hydridischen Wasserstoffen nicht so groß ist. Bei Betrachtung der Einkristallröntgenstruktur von  $I_3Ga \cdot C(NMes)_2C_2H_2$  fällt auf, dass die Mesitylfunktionen am Donor so angeordnet sind, dass sie möglichst wenig Raum in Anspruch nehmen. Ob diese Gruppen in ihrer Drehbarkeit stark gehindert sind, lässt sich auch nicht mit dem  $^1H$ -NMR-Spektrum beantworten, da die *o*-Methylprotonen auch dann enantiotrop sind und somit nicht unterscheidbar sind.

### 3.4 Darstellung von $(Dipp)_2NacNacGa$ -Halogeniden und Hydriden

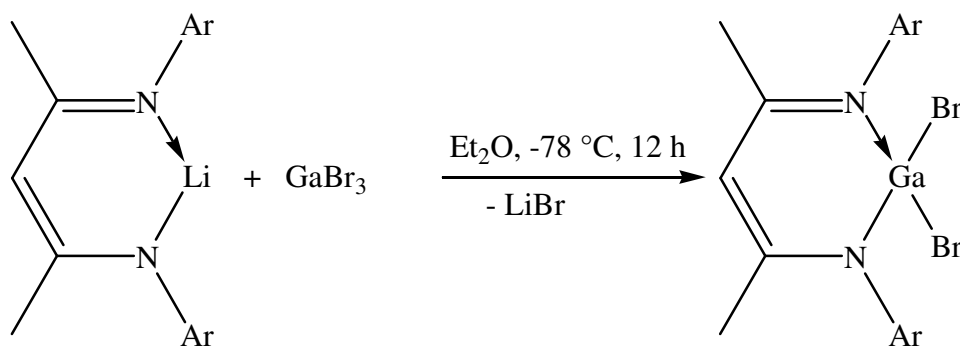
Die Chlor- und Iodderivate der  $(Dipp)_2NacNacGa$ -Halogenide sind literaturbekannt.<sup>[16]</sup> Es war folglich wahrscheinlich, dass die Fluor- und Bromderivate synthetisierbar sein müssten. Zur Darstellung von  $(Dipp)_2NacNacGaBr_2$  sollte eine ähnliche Strategie wie bei den Iod- und Chlorverbindungen möglich sein. Beim

Fluorderivat soll gezeigt werden, dass eine Fluorierung mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$  nicht nur bei Übergangsmetallen<sup>[17,18,19,20]</sup> möglich ist, sondern auch bei Galliumverbindungen.

Vielversprechend sollte auch die Synthese von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  sein, da die entsprechende Aluminiumverbindung bekannt ist.<sup>[21]</sup>

### 3.4.1.1 Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$

Zur Darstellung von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$  wurde  $\text{GaBr}_3$  mit einem Äquivalent  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacLi}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  in Diethylether bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt. Zur vollständigen Abtrennung des entstandenen  $\text{LiBr}$  musste nach dem Entfernen des Diethylethers das Produkt in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert werden. Einkristalle wurden durch Kristallisation in Diethylether mit einer Ausbeute von 82 % erhalten.



Reaktionsgleichung 3.4.1.1

Die Analysen ergaben:

Das EI-Massenspektrum  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$  zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  646. Bei der Fragmentierung des Moleküls wurden nacheinander beide Bromatome abgespalten, was durch Signale bei  $m/e$  567 und 486 erkennbar ist.

Im IR-Spektrum sind zwei sehr starke Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von 1099 und  $1021\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

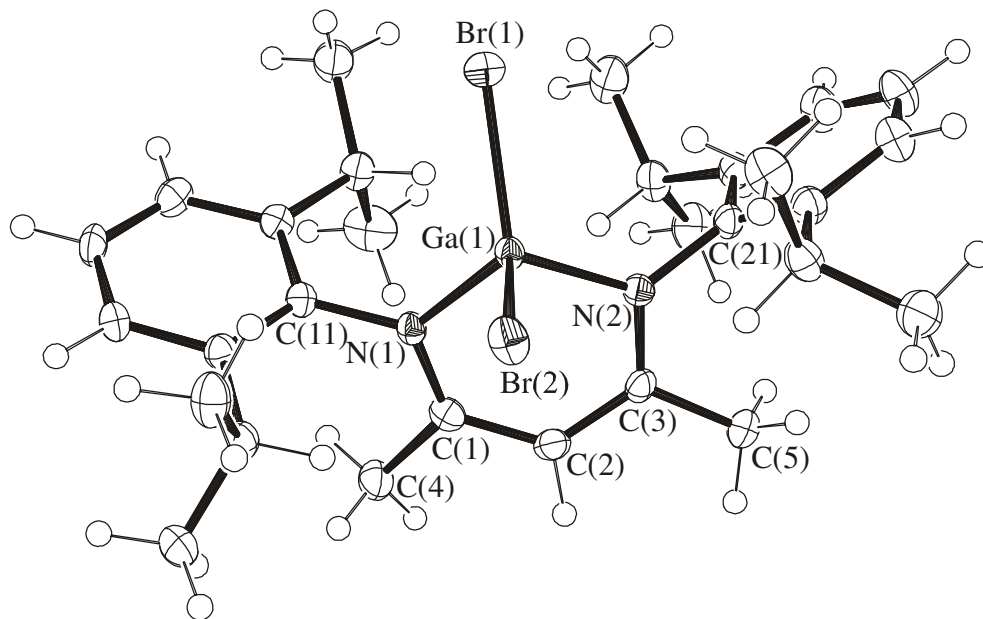
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein für diese Verbindung typisches Septett bei einer chemischen Verschiebung von 3.37 ppm, das den 4  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugeordnet werden kann. Weiterhin sichtbar sind zwei Dubletts bei 1.20 und 1.31 ppm, welche von den 24 Methylprotonen der 4 *iso*-Propylgruppen stammen. Es erscheinen zwei verschiedene Signale, da die *iso*-Propylfunktionen in ihrer Drehbarkeit eingeschränkt sind. Das Singulett bei 1.90 ppm ist den Protonen der am Vinamidin gebundenen Methylgruppen, das Singulett bei 5.31 ppm dem am  $\gamma$ -Kohlenstoff gebundenen Proton zuzuordnen. Die Arylprotonen ergeben im Bereich von 7.20 – 7.30 ppm ein Multiplett.

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$  zeigt für das VinamidinGrundgerüst drei Resonanzen (24.15 ppm ( $\text{NC}(\text{CH}_3)$ ), 97.52 ppm ( $\gamma\text{-C}$ ), 171.18 ppm ( $\text{NC}$ )). Die Dipp-Liganden liefern mehrere Resonanzen für die aromatischen Kohlenstoffkerne (124.21, 127.86, 138.19 und 144.50 ppm) und drei Signale der Kohlenstoffkerne der *iso*-Propylgruppen (24.57 ppm ( $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 25.54 und 28.58 ppm ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )).

### 3.4.1.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse

#### von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt den angenommenen Aufbau der Zielverbindung und den zu den Chlor- und Iodderivaten analogen Reaktionsverlauf.



**Abbildung 3.4.1.2:** Struktur von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$  im Kristall

**Tabelle 3.4.1.2:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]

von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$

Ga(1)-N(2)	190.8(3)	Ga(1)-N(1)	192.5(3)
Ga(1)-Br(1)	228.62(5)	Ga(1)-Br(2)	232.97(5)
N(1)-C(1)	133.5(4)	N(1)-C(11)	145.9(4)
N(2)-C(3)	134.2(4)	N(2)-C(21)	145.1(4)
C(1)-C(4)	150.1(5)	C(2)-C(3)	139.7(5)
C(3)-C(5)	150.6(4)		

---

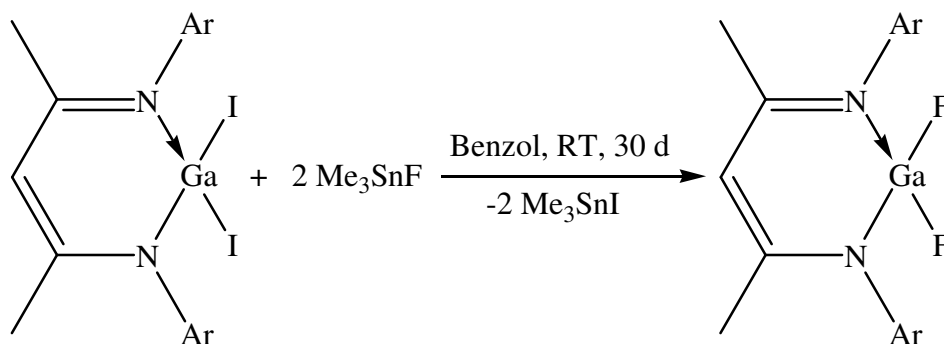
N(2)-Ga(1)-N(1)	99.81(11)	N(2)-Ga(1)-Br(1)	112.85(8)
N(1)-Ga(1)-Br(1)	116.03(8)	N(2)-Ga(1)-Br(2)	107.87(8)
N(1)-Ga(1)-Br(2)	107.15(8)	Br(1)-Ga(1)-Br(2)	112.18(19)
C(1)-N(1)-C(11)	120.1(3)	C(1)-N(1)-Ga(1)	116.7(2)
C(11)-N(1)-Ga(1)	122.86(19)	C(3)-N(2)-C(21)	119.0(3)
C(3)-N(2)-Ga(1)	116.1(2)	C(21)-N(2)-Ga(1)	124.9(2)
N(1)-C(1)-C(2)	123.5(3)	N(1)-C(1)-C(4)	120.1(3)
C(2)-C(1)-C(4)	116.4(3)	C(3)-C(2)-C(1)	128.7(3)
N(2)-C(3)-C(2)	123.5(3)	N(2)-C(3)-C(5)	118.8(3)
C(2)-C(3)-C(5)	117.7(3)		

Die Kristallisation erfolgte in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n. Der zentrale sechsgliedrige Ring ist analog zur Chlor- und Iodverbindung<sup>[16]</sup> nicht planar sondern um die Ga(1)-C(2)-Achse gewinkelt. Durch die Winkelung wird der Abstand zwischen den Bromatomen und den 2,6-*iso*-Propylphenylgruppen vergrößert. Die Ursache dafür ist der sterische Anspruch der Bromatome.

#### 3.4.2.1 Darstellung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaF<sub>2</sub>

Die Synthese von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaF<sub>2</sub> unterscheidet sich von den anderen Halogenderivaten. Die Fluorierung von Organübergangsmetallverbindungen<sup>[17,18,19,20]</sup> und Hauptgruppenelementchloriden<sup>[22]</sup> sind literaturbekannt. Zur Darstellung wurde (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaI<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten Me<sub>3</sub>SnF in Benzol

bei Raumtemperatur umgesetzt. Da sich das Fluorierungsreagenz sehr schlecht in Benzol löst, betrug die Reaktionszeit 4 Wochen. Eine Erhöhung der Temperatur hatte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern führte zu einer Zersetzung der Reaktionskomponenten. Dies äußerte sich durch eine zunehmende Braunfärbung der Reaktionslösung. Das Ende der Reaktion wurde durch den Verbrauch des schlecht löslichen  $\text{Me}_3\text{SnF}$  angezeigt. Durch Kristallisation in Diethylether wurden für die röntgenographische Untersuchung geeignete Einkristalle erhalten.



#### Reaktionsgleichung 3.4.2.1

Die Analysen ergaben:

Das EI-Massenspektrum  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$  zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  524. Bei der Fragmentierung des Moleküls wurden nacheinander beide Fluoratome abgespalten, was durch Signale bei  $m/e$  505 und 486 erkennbar ist.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein für diese Verbindung typisches Septett bei einer chemischen Verschiebung von 3.30 ppm, das den 4  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugeordnet werden kann. Weiterhin sichtbar sind zwei Dubletts bei 1.09 und 1.44 ppm, welche von den 24 Methylprotonen der 4 *iso*-Propylgruppen stammen. Das Singulett bei 1.52 ppm ist den Protonen der am Vinamidin gebundenen Methylgruppen, das



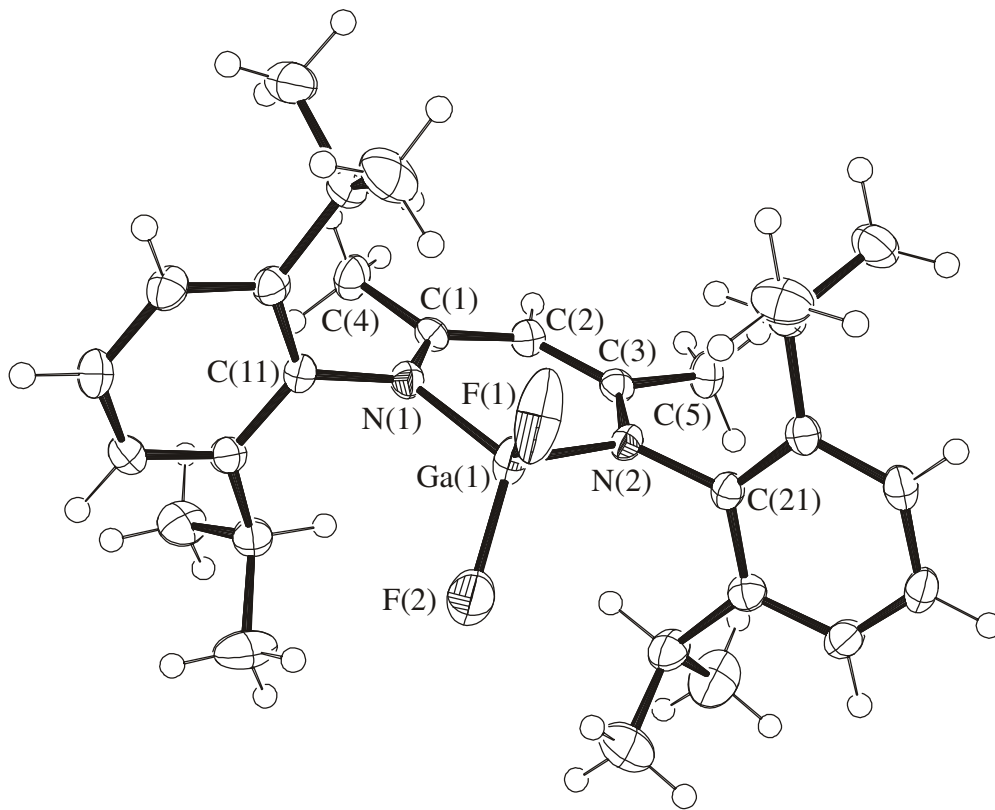
Singulett bei 4.87 ppm dem am  $\gamma$ -Kohlenstoff gebundenen Proton zuzuordnen. Die Arylprotonen ergeben im Bereich von 7.05 – 7.13 ppm ein Multiplett.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$  zeigt für das Vinamidingrundgerüst drei Signale (20.74 ppm (NC(CH<sub>3</sub>)), 95.75 ppm ( $\gamma$ -C), 172.36 ppm (NC)). Die Dipp-Liganden liefern mehrere Resonanzen für die aromatischen Kohlenstoffkerne (138.02, 141.24, 142.76 und 144.38 ppm) und drei Signale der Kohlenstoffkerne der *iso*-Propylgruppen (23.39 ppm (CH(CH<sub>3</sub>)), 24.60 und 28.60 ppm (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)).

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$  zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 38.34 ppm, welches den beiden Fluoratomen zuzuordnen ist.

#### **3.4.2.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$**

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt den angenommenen Aufbau der Zielverbindung und beweist ebenfalls den angenommenen Reaktionsverlauf.



**Abbildung 3.4.2.2: Struktur von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$  im Kristall**

**Tabelle 3.4.2.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]**

von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaF}_2$ .

Ga(1)-F(2)	175.55(17)	Ga(1)-F(1)	177.30(17)
Ga(1)-N(1)	189.55(19)	Ga(1)-N(2)	189.93(19)
N(1)-C(1)	134.6(3)	N(1)-C(11)	145.4(3)
N(2)-C(3)	134.0(3)	N(2)-C(21)	145.6(3)
C(1)-C(2)	139.5(3)	C(1)-C(4)	150.2(3)
C(2)-C(3)	139.9(3)	C(3)-C(5)	149.6(3)

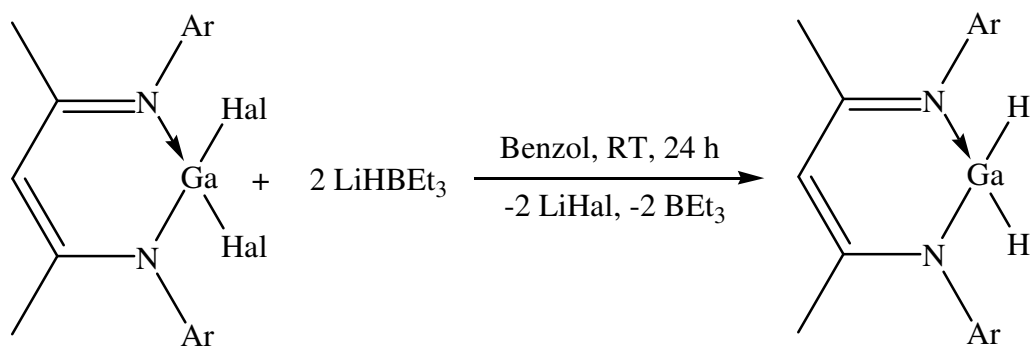
---

F(2)-Ga(1)-F(1)	103.70(10)	F(2)-Ga(1)-N(1)	111.89(9)
F(1)-Ga(1)-N(1)	114.02(9)	F(2)-Ga(1)-N(2)	114.46(9)
F(1)-Ga(1)-N(2)	112.41(8)	N(1)-Ga(1)-N(2)	100.79(8)
C(1)-N(1)-C(11)	119.97(18)	C(1)-N(1)-Ga(1)	121.23(15)
C(11)-N(1)-Ga(1)	118.78(14)	C(3)-N(2)-C(21)	121.83(19)
C(3)-N(2)-Ga(1)	120.95(16)	C(21)-N(2)-Ga(1)	117.21(14)
N(1)-C(1)-C(2)	123.6(2)	N(1)-C(1)-C(4)	118.7(2)
C(2)-C(1)-C(4)	117.7(2)	C(1)-C(2)-C(3)	129.4(2)
N(2)-C(3)-C(2)	124.0(2)	N(2)-C(3)-C(5)	118.8(2)
C(2)-C(3)-C(5)	117.2(2)		

Die Kristallisation erfolgte analog zum Bromderivat ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n. Im Gegensatz zum Bromderivat ist der zentrale sechsgliedrige Ring planar. Das zeigt, dass die Fluoratome genügend Platz haben und es nicht notwendig ist die Dipp-Funktion wegzudrücken und damit den Vinamidinring zu deformieren. Der N-Ga-N-Winkel ist mit 100° nur ein Grad größer und die Ga-N-Bindungslänge ist mit 190 pm zwei Pikometer kürzer als bei der analogen Bromverbindung. Die aromatischen Funktionen stehen senkrecht zum Vinamidingrundgerüst um den Fluoratomen am besten auszuweichen.

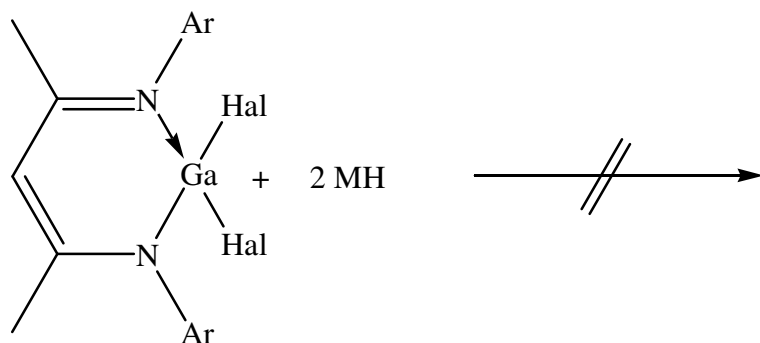
### 3.4.3.1 Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ aus $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaI}_2$ oder $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaCl}_2$ und Superhydrid

Die Darstellung von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  erfolgte durch Umsetzung von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaCl}_2$  oder  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaI}_2$  mit 2 Äquivalenten  $\text{LiHBET}_3$  (Superhydrid). Dazu wurde das  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaHal}_2$  in Benzol gelöst und eine 1M THF-Lösung des Superhydrids zugetropft. Innerhalb von 24 h bildete sich bei Raumtemperatur die Zielverbindung und  $\text{LiHal}$ .  $\text{LiI}$  ist im Benzol/THF-Gemisch vollständig löslich. Es wurde entfernt, indem das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, und der feste Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen wurde. Dabei löste sich die Zielverbindung, wobei das  $\text{LiI}$  als Feststoff abfiltriert werden konnte. Der Nachteil dieser Methode ist die signifikante Löslichkeit von  $\text{LiI}$  in *n*-Hexan. Die Elementaranalyse zeigt eine 6%ige Verunreinigung mit I. Die Verunreinigung mit dem Nebenprodukt kann vermieden werden, wenn vom  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaCl}_2$  ausgegangen wird.  $\text{LiCl}$  lag bei der Darstellung im Benzol/THF-Gemisch schon weitestgehend als Feststoff vor. Bei der Aufarbeitung mit *n*-Hexan wurde es vollständig durch Filtration entfernt. Die Gallium-Chlor-Bindung ist nicht zu stark, um sich der Hydrierung durch das Superhydrid zu entziehen. Somit ist es nicht nötig von der Iodverbindung mit der schwächeren Gallium-Iod-Bindung auszugehen. Das Superhydrid hat den Vorteil, dass es in einem Benzol/THF-Gemisch gelöst ist und dadurch eine ausreichende Reaktivität vorliegt.



### Reaktionsgleichung 3.4.3.1.1

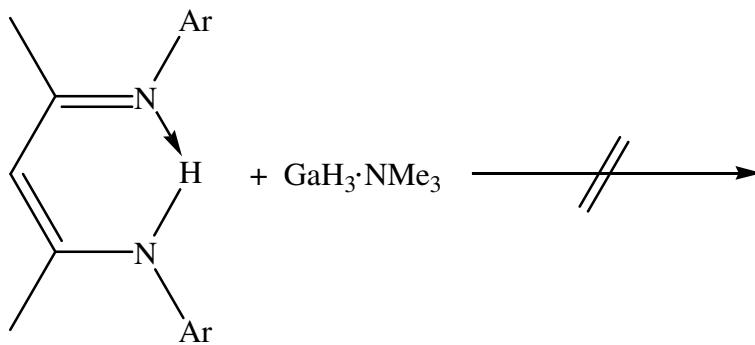
Andere Hydrierungsmittel wie z.B. NaH, KH oder LiH lösen sich nicht, so dass keine Reaktion eintritt.



### Reaktionsgleichung 3.4.3.1.2

Das lösliche Hydrierungsmittel  $\text{LiAlH}_4$  neigt zum Austausch des Zentralatoms der Ausgangsverbindung. Dies wurde bei Versuchen von P.P.Power und seinen Mitarbeitern gezeigt, als er  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacBiH}_2$  aus  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacBiHal}_2$  und  $\text{LiAlH}_4$  herstellen wollte und  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacAlH}_2$  erhielt.<sup>[21]</sup>  $\text{LiGaH}_4$  ist als Hydrierungsmittel ungeeignet, da es wegen seiner Zersetzlichkeit als Feststoff schlecht zu isolieren ist und somit nicht stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

(Dipp)<sub>2</sub>NacNacAlH<sub>2</sub> wird vorzugsweise aus AlH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub> und (Dipp)<sub>2</sub>NacNacH hergestellt.<sup>[23]</sup> Eine analoge Umsetzung mit GaH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub> funktioniert nicht. Die hydridischen Wasserstoffatome sind beim GaH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub> viel weniger reaktiv als beim Aluminiumhydrid, so dass das schwach acide Proton des (Dipp)<sub>2</sub>NacNac-Restes nicht mit den hydridischen Wasserstoffen zu H<sub>2</sub> reagiert. Es ist auch nicht möglich die Reaktion durch stärkeres Erhitzen voranzutreiben, da sich GaH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub> bei mehr als 55 °C schneller zersetzt, als es reagiert.



### Reaktionsgleichung 3.4.3.1.3

Die Analysen ergaben:

Das EI-Massenspektrum  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  488. Bei der Fragmentierung des Moleküls wurden nacheinander beide Hydridwasserstoffe abgespalten, was durch Signale bei  $m/e$  487 und 486 erkennbar ist. Da die Massen der Fragmente sich nur durch ein Wasserstoffatom unterscheiden ist eine Angabe der Intensität fragwürdig, da sich die Signale durch die Isotopenverteilung überlagern. Der größte Molekülionenpeak ist sichtbar bei  $m/e$  487. Zur Intensität von 100 % tragen alle drei Komponenten bei (M, M-H, M-2H).

Das IR-Spektrum zeigt zwei starke Absorptionsbanden die im Bereich der Ga-H-Valenzschwingung liegen bei Wellenzahlen von 1893 und 1861  $\text{cm}^{-1}$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein für diese Verbindung typisches Septett bei einer chemischen Verschiebung von 3.20 ppm, das den 4  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugeordnet werden kann. Weiterhin sichtbar sind zwei Dubletts bei 1.19 und 1.23 ppm, welche von den 24 Methylprotonen der 4 *iso*-Propylgruppen stammen. Das Singulett bei 1.52 ppm ist den Protonen der am Vinamidin gebundenen Methylgruppen, das Singulett bei 4.85 ppm dem am  $\gamma$ -Kohlenstoff gebundenen Proton zuzuordnen. Die Arylprotonen ergeben im Bereich von 7.10 – 7.24 ppm ein Multiplett. Ein sehr breite Resonanz bei 4.58 ppm ist zweifelsfrei den am Gallium gebundenen hydridischen Protonen zuzuordnen.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  zeigt für das VinamidinGrundgerüst drei Signale (22.93 ppm (NC(CH<sub>3</sub>)), 94.43 ppm ( $\gamma$ -C), 168.13 ppm (NC)). Die Dipp-Liganden liefern mehrere Resonanzen für die aromatischen Kohlenstoffkerne (124.64, 127.14, 1141.09 und 144.11 ppm) und drei

Signale der Kohlenstoffkerne der *iso*-Propylgruppen (24.46 ppm (CH(CH<sub>3</sub>)), 25.52 und 28.30 ppm (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 3.4.3.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse

#### von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub>

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt den angenommenen Aufbau der Zielverbindung und beweist ebenfalls den angenommenen Reaktionsverlauf.

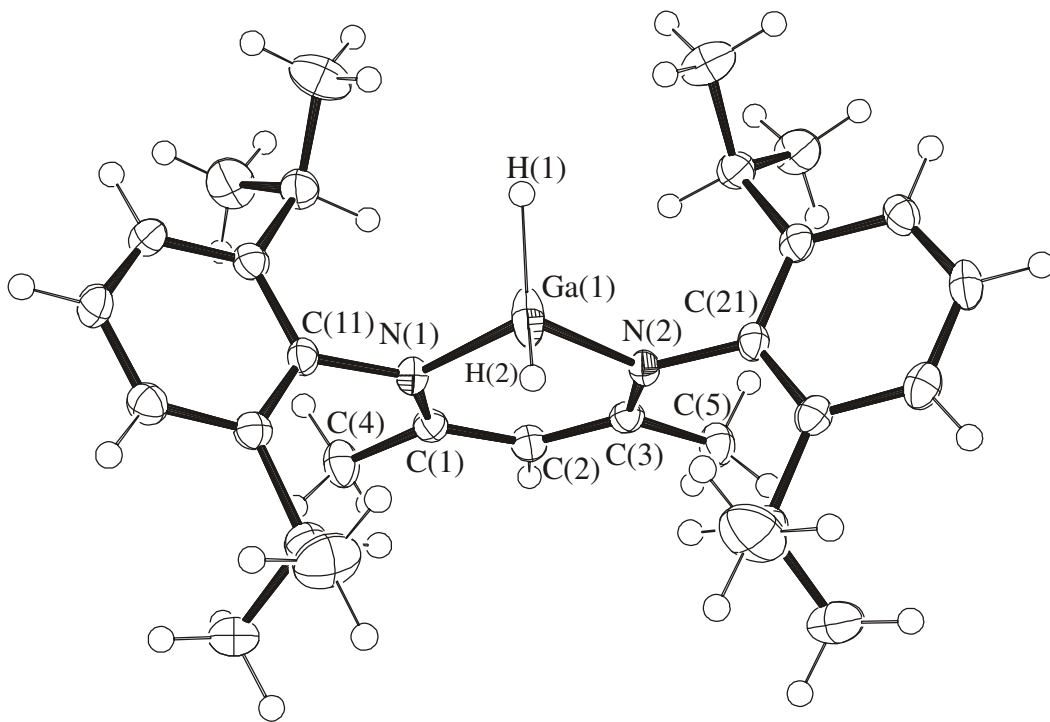


Abbildung 3.4.3.2: Struktur von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> im Kristall



**Tabelle 3.4.3.2:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]

von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub>.

Ga(1)-N(1)	195.95(14)	Ga(1)-N(2)	196.95(14)
N(1)-C(1)	132.9(2)	N(1)-C(11)	144.9(2)
N(2)-C(3)	132.6(2)	N(2)-C(21)	144.6(2)
C(1)-C(2)	140.2(2)	C(1)-C(4)	150.3(2)
C(2)-C(3)	140.2(2)	C(3)-C(5)	150.7(2)
N(1)-Ga(1)-N(2)	95.66(6)	C(1)-N(1)-C(11)	121.78(14)
C(1)-N(1)-Ga(1)	123.87(11)	C(11)-N(1)-Ga(1)	114.35(11)
C(3)-N(2)-C(21)	120.51(14)	C(3)-N(2)-Ga(1)	124.07(11)
C(21)-N(2)-Ga(1)	115.38(11)	N(1)-C(1)-C(2)	123.84(15)
N(1)-C(1)-C(4)	119.26(15)	C(2)-C(1)-C(4)	116.90(15)
C(3)-C(2)-C(1)	128.84(16)	N(2)-C(3)-C(2)	123.67(15)
N(2)-C(3)-C(5)	118.98(15)	C(2)-C(3)-C(5)	117.34(15)

Die Kristallisation erfolgte analog zu den Brom- und Fluorderivaten ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n. Im Gegensatz zum Bromderivat und analog zur Fluorverbindung ist der zentrale sechsgliedrige Ring planar. Das zeigt, dass die Wasserstoffatome obwohl sie hydridisch und somit etwas vergrößert sind genügend Platz haben und es nicht notwendig ist die Dipp-Funktion wegzudrücken und damit den Vinamidinring zu deformieren. Der N-Ga-N-Winkel ist beim Hydrid mit 96° vier Grad kleiner als beim Fluorid. Die Ga-N-Bindungslänge ist mit 196 pm sechs Pikometer länger als bei der analogen Fluorverbindung. Das lässt den Schluss zu, dass die hydridischen Wasserstoffe sterisch anspruchsvoller und somit größer als die

Fluoratome sind. Die Ga-N-Bindungen und der N-Ga-N-Winkel der analogen Ga(I)-Verbindung<sup>[24]</sup> (N-Ga-N-Winkel 87.5°, N-Ga-Bindungen 205 pm) sind unterschiedlich zum Hydrid. Die aromatischen Funktionen stehen senkrecht zum Vinamidingrundgerüst, um den Wasserstoffatomen am besten auszuweichen.

#### 3.4.4 Darstellung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaHCl

Zur Darstellung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaHCl wurde (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> mit einem Äquivalent TMSCl in Benzol umgesetzt. Das nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhaltene Produkt wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt Signale von drei Verbindungen vom Typ (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaR<sub>2</sub> die im Verhältnis 1 : 1 : 1 auftreten. Jeweils ein Satz von Signalen kann (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaCl<sub>2</sub><sup>[16]</sup> und (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> zugeordnet werden. Der dritte Satz beschreibt eine neue Verbindung. Signale vom Liganden sind nicht vorhanden. Das lässt den Schluss zu, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Edukt, der zweifach chlorierten Verbindung und der Zielverbindung einstellt. Das EI-Massenspektrum weist nur auf die Existenz des Zielproduktes hin. Ein Molekülionenpeak von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaCl<sub>2</sub> ist nicht erkennbar. Möglicherweise wird das Zielprodukt bei milderer Bedingungen (niedrigere Sublimationstemperatur) detektiert als das Dichlorid. Die Analysen ergaben:

Im EI-Massenspektrum ist ein Molekülionenpeak von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaHCl bei m/e 523 zu erkennen. Fragmente sind nicht zuzuordnen, da sie auch vom Edukt stammen können, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ebenfalls vorhanden war.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (bezieht sich nur auf  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaHCl}$ ) zeigt ein für diese Verbindung typisches Septett bei einer chemischen Verschiebung von 3.62 ppm, das den 4  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugeordnet werden kann. Weiterhin sichtbar sind zwei Dubletts bei 1.08 und 1.15 ppm, welche von den 24 Methylprotonen der 4 *iso*-Propylgruppen stammen. Das Singulett bei 1.53 ppm ist den Protonen der am Vinamidin gebundenen Methylgruppen, das Singulett bei 4.79 ppm dem am  $\gamma$ -Kohlenstoff gebundenen Proton zuzuordnen. Die Arylprotonen ergeben im Bereich von 6.90 – 7.20 ppm ein Multiplett. Ein sehr breites Signal bei 5.45 ppm ist zweifelsfrei dem am Gallium gebundenen hydridischen Proton zuzuordnen.

### **3.5 Untersuchung der Reaktivität von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ gegenüber unterschiedlichen Funktionalitäten**

#### **3.5.1 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$**

Nachdem gezeigt wurde, dass Phenylacetylen mit Galliumhydridtrimethylamin bei 55 °C erfolgreich reagiert, lag es nahe, die analoge Reaktion mit  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  durchzuführen. Bei Temperaturen von 55 °C und 110 °C fand weder eine Reaktion noch Zersetzung statt. Da das verwendete Galliumhydrid thermisch stabil ist, wurde der Reaktionsversuch in siedendem *p*-Xylol bei 141 °C gemacht. Bei einer anfänglichen Reaktionszeit von 12 h wurde weder eine Produktbildung noch eine signifikante Zersetzung des Hydrids  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Reaktionszeit wurde daraufhin schrittweise bis auf 7 Tage ausgedehnt, worauf nur noch  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}^{[25]}$ , also das Zersetzungsprodukt vorhanden war. Das lässt die

Erkenntnis zu, dass  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  wesentlich unreaktiver ist als Galliumhydridaddukte.

### 3.5.2 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit 1,2-*cis*-Diphenylethen

Ziel dieser Reaktion war es einen dreigliedrigen Ga-C-C-Ring durch Eliminierung von  $\text{H}_2$  zu bilden. Dazu wurde  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  mit 9 Äquivalenten 1,2-*cis*-Diphenylethen in siedendem Benzol 24 h lang gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile konnte durch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur Edukte festgestellt werden.

### 3.5.3 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit ICN

Ziel dieser Reaktion war es, analog zur Aluminiumverbindung ein Pseudohalogenderivat darzustellen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, dass ausschließlich  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaI}_2$  erhalten wurde, was literaturbekannt ist.<sup>[16]</sup> Die Tendenz mit einem Halogen eine Bindung einzugehen, ist demnach viel größer als eine Ga-C-Bindung zu bilden. Der Versuch HI mit einem Arduengocarben abzufangen, führte zum gleichen Resultat.

### 3.5.4 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Benzonitril

Aluminiumhydride bilden mit Nitrilen bei höheren Temperaturen interessante Cluster.<sup>[10]</sup> Galliumtrihydridaddukte sind thermisch nicht ausreichend belastbar, um

solche Reaktionen einzugehen. Mit  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  wurde ein bei hohen Temperaturen beständiger Vertreter dieser Verbindungsklasse eingesetzt. In mehreren Versuchen wurde die Reaktionstemperatur durch die Wahl von hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Toluol (110 °C) und Xylol (141 °C) gesteigert. Es trat aber keine Reaktion ein, was  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Befunde zeigten. Als letzte Steigerung wurde Benzonitril als Lösungsmittel und Reagenz eingesetzt. Bei diesen drastischen Bedingungen (180 °C) zersetzte sich das Galliumhydrid allerdings, und es wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}^{[25]}$  nachgewiesen.

### 3.5.5 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Methylhydrazin

Ziel dieses Versuches war es zu untersuchen, ob Aminfunktionen reaktiv genug sind, um mit Galliumhydriden erfolgreich umgesetzt werden zu können. In diesem Fall konnte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nur Edukt nachgewiesen werden. Das lässt den Schluss zu, dass Methylhydrazin nicht acid genug ist, um mit dem hydridischen Wasserstoff von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  zu reagieren.

### 3.5.6 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit *tert*-Butylhydroperoxid

Hydroperoxide sind durch den elektronenziehenden Effekt eines weiteren Sauerstoffatoms acider als Alkohole. Dadurch erschien es vielversprechend, *tert*-Butylhydroperoxid mit  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  umzusetzen.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Befunde zeigten allerdings, dass keine Reaktion stattgefunden hat.

### 3.5.7 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Trifluorethanol

Fluorhaltige Alkohole sind durch den stark elektronenziehenden Effekt des Fluors in ihrer Acidität wesentlich gesteigert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, dass dies nicht reicht, um mit  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  zu reagieren. Es wurde nur Edukt nachgewiesen.

### 3.6 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Säuren

Bis auf  $\text{TMSCl}$  und  $\text{ICN}$  reagierten alle bisher eingesetzten Reagenzien nicht mit  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ . Die Reaktivität von organischen Säuren müsste größer sein, da ihre Protonen acider sind als die von Alkoholen oder Acetylenen.

#### 3.6.1 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Benzoesäure

Bei dieser Reaktion wurde  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  mit 2 Äquivalenten Benzoesäure 24 h lang bei  $141\text{ }^\circ\text{C}$  in *p*-Xylol umgesetzt. Dabei bildete sich ein unlöslicher Feststoff und eine sich in Lösung befindliche Substanz. Das EI-Massenspektrum des Feststoffes zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  von 728. Das weist auf die Existenz von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGa}(\text{OOCPh})_2$  hin.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der löslichen Komponente zeigt für die Verbindung typischen Signale. Diese unterscheiden sich vom Edukt und vom Liganden. Weiterhin ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.13 ppm zu erkennen, was auf eine NH-Funktion hinweist. Bei der Protonierung des Liganden öffnet sich der

Vinamidinring. Es entstehen zwei NH-Funktionen, die durch die Delokalisierung der Doppelbindungen nicht unterscheidbar sind. Bei dem erhaltenen Produkt könnte es sich um  $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_2]^+[\text{OOCPh}]^-$  handeln. Von der löslichen Komponente wurden Einkristalle erhalten. Der Versuch die Struktur röntgenographisch aufzuklären scheiterte. Bei dem Analyseversuch wurde allerdings keine Elektronendichte eines schweren Elementes wie Gallium gefunden, was die beschriebene These der Produktbildung unterstützt.

### 3.6.2 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Essigsäure

Bei dieser Reaktion wurde  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  mit 2 Äquivalenten Essigsäure 12 h lang in siedendem Benzol umgesetzt. Dabei bildete sich ein unlöslicher Feststoff und eine sich in Lösung befindliche Substanz. Das EI-Massenspektrum des Feststoffes zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  604. Das weist auf die Existenz von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGa}(\text{OOCCH}_3)_2$  hin.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der löslichen Komponente zeigt für die Verbindung die typischen Signale. Diese unterscheiden sich vom Edukt und vom Liganden. Weiterhin ist ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 11.18 ppm zu erkennen, was auf eine  $\text{NH}_2$ -Funktion hinweist. Bei dem erhaltenen Produkt könnte es sich um  $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_3]^{2+}[\text{OOCCH}_3]_2^-$  handeln.

### 3.6.2.1 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Trifluoressigsäure

Bei dieser Reaktion wurde  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  mit 2 Äquivalenten Trifluoressigsäure 12 h lang bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt. Dabei bildete sich ein unlöslicher Feststoff und eine sich in Lösung befindliche Substanz. Das EI-Massenspektrum des Feststoffes zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/e$  712. Das weist auf die Existenz von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGa}(\text{OOCF}_3)_2$  hin.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der löslichen Komponente zeigt für die Verbindung typische Signale. Diese unterscheiden sich vom Edukt und vom Liganden. Weiterhin ist ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 10.03 ppm zu erkennen, was auf eine  $\text{NH}_2$ -Funktion hinweist. Bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich eventuell um  $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_3]^{2+}[\text{OOCF}_3]_2^-$ . Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab die einfach protonierte Form des Vinamidins mit einem Trifluoracetat als Anion.

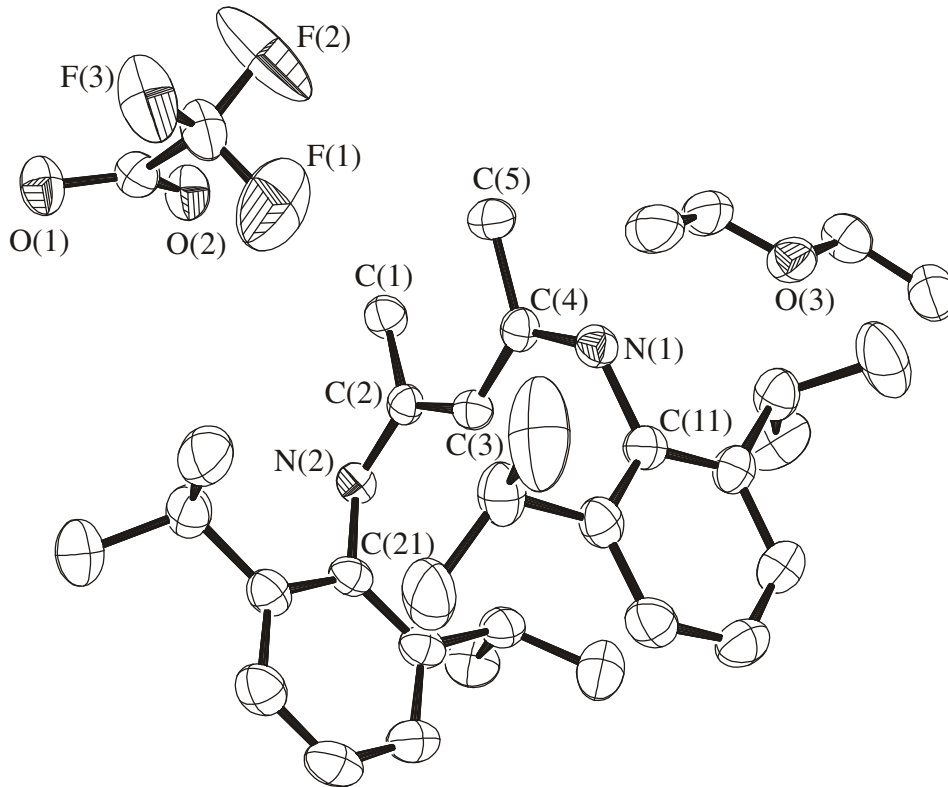
### 3.6.2.2 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse

#### von $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_2]^+[\text{OOCF}_3]^-$

Die Kristallisation erfolgte in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2(1)/n}$ . Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt die angenommene Hydrolyse des Edukts und macht den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befund erklärbar. Die Säurefunktion reagierte nicht nur mit den hydridischen Wasserstoffen am Gallium sondern es hydrolysierte auch die Ga-N-Bindung, was zur Abspaltung des Vinamidins führte.



Desweiteren wurde die Aminfunktion durch die Säure protoniert und es entstand das Amid welches mit dem Säureanion zusammen kristallisierte.



**Abbildung 3.6.1.2:** Struktur von  $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_2]^+[\text{OOCF}_3]^-$  im Kristall

**Tabelle 3.6.1.2:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]

von  $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_2]^+[\text{OOCF}_3]^-$ .

N(2)-C(2)	132.9(3)	N(1)-C(4)	133.5(3)
N(2)-C(21)	144.5(3)	N(1)-C(11)	144.4(3)
C(2)-C(3)	140.0(3)	C(3)-C(4)	138.9(3)
C(1)-C(2)	150.1(3)	C(4)-C(5)	150.4(3)

---

C(2)-N(2)-C(21)	124.7(19)	C(4)-N(1)-C(11)	124.2(2)
N(2)-C(2)-C(3)	120.2(2)	N(1)-C(4)-C(3)	120.6(2)
N(2)-C(2)-C(1)	113.9(2)	N(1)-C(4)-C(5)	114.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	125.8(2)	C(3)-C(4)-C(5)	125.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	127.9(2)		

Die in Tabelle 3.6.1.2 beschriebenen Bindungslängen und Winkel zeigen, dass N(1) und N(2) äquivalent sind. Die N(2)-C(2)-Bindung ist mit 132.9 pm nahezu gleichlang wie die N(1)-C(4)-Bindung mit 133.5 pm. Ebenfalls ist die C(2)-C(3)-Bindung mit 140.0 pm ähnlich lang wie die C(3)-C(4)-Bindung mit 138.9 pm. Die beiden Doppelbindungen sind delokalisiert. An jedem Stickstoffatom befindet sich im Gegensatz zum  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befund ein Proton. Das Amid liegt im Kristall einfach protoniert vor.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.0 Allgemeine Arbeitstechniken, Meßmethoden und Darstellung der Ausgangsverbindungen

#### 4.0.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Versuche wurden in ausgeheizten und im Vakuum abgekühlten Apparaturen unter einer mit  $P_4O_{10}$  getrockneten Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Methoden getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.<sup>[26]</sup>

#### 4.0.2 Meßmethoden

**Schmelzpunkte** wurden in abgeschlossenen Glaskapillaren mit dem Gerät Büchi Melting Point B-540 bestimmt.

**NMR-Spektren** wurden mit den Geräten Bruker AM 200, Bruker AC 250 und Bruker MLS 400 aufgenommen.

Als externe Standards wurden Tetramethylsilan ( $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{29}Si$ -NMR) und  $C_6F_6$  ( $^{19}F$ -NMR) verwendet. Heterokern-NMR-Spektren wurden  $^1H$ -breitbandenkoppelt aufgenommen. Lösungsmittel und Betriebsfrequenzen sind in den Versuchsbeschreibungen aufgeführt. Die Multiplizitäten werden wie folgt angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multipllett.

---

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben, wobei negative Vorzeichen eine Hochfeldverschiebung und positive Vorzeichen eine Tieffeldverschiebung bezogen auf den jeweiligen Standard bedeuten. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

**Massenspektren** wurden mit den Geräten Varian MAT CH5, Finnigan MAT 95 und Finnigan MAT System 8230 aufgenommen. In allen Fällen wurde Elektronenstoß-Ionisation (EI) bei 70 eV als Ionisationsmethode verwendet. Es wird der stärkste zu einer Isotopenverteilung gehörende Peak mit seiner relativen prozentualen Intensität angegeben.

**IR-Spektren** wurden auf einem BIO-RAD Digilab FTS 7 Spektrometer aufgenommen. Alle Substanzen wurden als Nujolverreibung zwischen KBr-Platten gemessen. Die Bandenintensitäten sind wie folgt abgekürzt: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach. Es werden nur mittelstarke, starke, sehr starke und charakteristische Banden angegeben.

**Elementaranalysen** wurden im Analytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

**Einkristall-Röntgenstrukturanalysen** wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer oder auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, ausgerüstet mit einem Siemens-Smart-CCD-Flächenzähler, an einem schockgekühlten Kristall im Öltröpfchen<sup>[27]</sup> mit monochromatisierter

Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97),<sup>[28]</sup> die Verfeinerung gegen F<sup>2</sup> unter Verwendung aller Daten (SHELXL-97).<sup>[29]</sup> Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionierung der Wasserstoffatome erfolgte nach dem Reitermodell. Am Gallium gebundene Wasserstoffe wurden ebenfalls anisotrop verfeinert.

### 4.0.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen waren im Handel erhältlich oder wurden nach folgenden Literaturvorschriften dargestellt:

Di-*iso*-propylarduengocarben,<sup>[30]</sup> Dimesitylarduengocarben,<sup>[31]</sup> (Dipp)<sub>2</sub>NacNacH,<sup>[25]</sup> (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaCl<sub>2</sub>,<sup>[16]</sup> (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaI<sub>2</sub>,<sup>[16]</sup> H-C $\equiv$ C-S-*n*-Bu,<sup>[32]</sup> H-C $\equiv$ C-SO<sub>2</sub>-(*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),<sup>[33]</sup> GaCl<sub>3</sub>,<sup>[34,35]</sup> GaBr<sub>3</sub>,<sup>[36]</sup> GaI<sub>3</sub>,<sup>[37]</sup> TMSacetylen,<sup>[13,14,15]</sup> (Dipp)<sub>2</sub>NacNacLi·Et<sub>2</sub>O,<sup>[38]</sup> LiGaH<sub>4</sub>,<sup>[5]</sup> GaH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub>,<sup>[6]</sup> LiHBEt<sub>3</sub>,<sup>[39,40]</sup> Me<sub>3</sub>SnF.<sup>[41]</sup>

#### 4.0.3.1 Modifizierte Darstellung von GaH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub>

12.00 g (1.500 mol) LiH-Pulver werden zwei Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen. Das gemahlene Hydrid wird in 800 ml Diethylether suspendiert. 16.50 g (93.70 mmol) frisch sublimiertes GaCl<sub>3</sub> werden bei ca. -40 °C in 200 ml Diethylether gelöst, wobei sich bei einer stark exothermen Reaktion das Etherat bildet. Bei 0 °C wird unter starkem Rühren die GaCl<sub>3</sub>-Lösung zur LiH-Suspension getropft. Eine Stunde nach der Zugabe wird die Kühlung entfernt und weiter 24 h gerührt. Die

entstandene  $\text{LiGaH}_4$ -Lösung wird durch Filtration vom entstandenem  $\text{LiCl}$  und dem überschüssigen  $\text{LiH}$  getrennt. Die Ausbeute wird auf 75 % geschätzt. Zu dieser Lösung wird bei 0 °C ein Äquivalent (6.72 g, 70.27 mmol) getrocknetes  $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$  mittels Schneckenradfeststofftrichter zugeführt. Bei vorzeitiger Beendigung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung ist gegebenenfalls die Zugabe abubrechen (Ausbeute von  $\text{LiGaH}_4$  geringer als 75 %). Das Reaktionsgemisch ist noch eine Stunde lang nach Beendigung der Zugabe bei Raumtemperatur zu rühren. Danach wird die Lösung mit einem Kühlaggregat auf -45 °C gekühlt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wird mit dem Abdestillieren des Ethers im Vakuum begonnen. Dieser Prozess dauert ca. 12 h. Das zurückgebliebene Reaktionsprodukt wird bei Raumtemperatur sublimiert. Dies geschieht direkt aus dem Reaktionsgefäß über Umfüllbögen in ein breites Schlenkrohr. Dabei ist darauf zu achten, dass große Querschnitte benutzt werden. Das Schlenkrohr ist ein Gefäß, das aus zwei parallelen Glasrohren besteht. Ein breites mit einem großen Schliff an der Oberseite und ein schmales mit einem Hahn an der Oberseite. Beide Rohre sind an der Unterseite miteinander verbunden. An das schmale Rohr wird Vakuum angelegt (Schlenkhahn) und in das breite Rohr wird hineinsublimiert. Bei der Sublimation ist das Schlenkrohr mit einem Kühlaggregat auf -45 °C zu kühlen. Die Ausbeute beträgt ca. 43 % (6 g, 40 mmol) bezogen auf das eingesetzte  $\text{GaCl}_3$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.00 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.97 (s (br), 3 H,  $\text{GaH}$ ) ppm.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$ : 3160(s), 1906 (s), 1837(st), 1631(st), 1307(s), 1272(m), 1153(m), 972(s), 739(ss), 618(s), 486(s).

## 4.1 Umsetzung von $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit Acetylenen

### 4.1.1 Darstellung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_3$

Zu 3.00 g, 22.7 mmol  $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  gelöst in 150 ml Toluol werden 10 Äquivalente (23.1 g, 227 mmol) Phenylacetylen getropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h lang bei einer Ölbadtemperatur von 55 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird erneut in 50 ml Toluol gelöst und filtriert. Die Lösung wird auf ca. 10 bis 20 ml eingengt, wobei das Produkt ausfällt. Durch Erhitzen löst sich das Produkt wieder vollständig und kristallisiert bei 4 °C mit einer Ausbeute von 71 % (6.96 g, 16.1 mmol).

**Schmelzpunkt:** 151 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.28 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.97 – 6.95 (m, 9 H, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.51 – 7.49 (m, 6 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  47.3 ( $\text{CH}_3$ ), 99.2 (br,  $\text{Ga}-\text{C}$ ), 107.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$ ), 132.3, 128.4, 128.0, 125.1 (arom. C) ppm.

**MS:** m/e (%) 431 (M, 30), 372 (M –  $\text{NMe}_3$ , 100).

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  : 3053(s), 2137 (st), 1981(s), 1960(s), 1890(s), 1815(s), 1683(s), 1597(m), 1570(m), 1487(s), 1303(s), 1277(s), 1249(m), 1210(st), 1176(m), 1158(s),

1105(m), 1070(m), 1024(m), 996(s), 920(st), 848(s), 823(m), 811(m), 796(st), 764(st), 756(st), 725(m), 692(st), 623(s), 568(st), 535(st), 520(st), 422(m), 384(st).

**Elementaranalyse:** ber. C 75.03, H 5.60, Ga 16.13, N 3.24;

gef. C 75.10, H 5.60, Ga 15.30, N 3.33.

#### 4.1.2 Darstellung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS})_3$

Zu 1.00 g (7.58 mmol)  $\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3$  gelöst in 50 ml Toluol werden 9 Äquivalente (6.70 g, 0.0682 mol) Trimethylsilylacetylen getropft. Die Lösung wird 1 d lang bei 55 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Die erhaltene Lösung wird auf 15 ml eingengt. Das dabei als Feststoff anfallende Produkt wird durch kurzes Erwärmen wieder gelöst. Die erhaltene Zielverbindung kristallisiert bei Raumtemperatur mit einer Ausbeute von 44 % (1.40 g, 3.35 mmol).

**Schmelzpunkt:** 154 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.12 (s, 27 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.96 (s, 9 H,  $\text{NCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.06 ( $\text{SiCH}_3$ ), 46.73 ( $\text{NCH}_3$ ), 89.71 ( $\text{Ga}-\text{C}$ ), 93.88 ( $\text{TMS}-\text{C}$ ) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (59.68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -19.64 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ ) ppm.



**MS:** m/e (%) 419 (M, 9), 404 (M – Me, 33), 359 (M – NMe<sub>3</sub>, 16),  
344 (M – NMe<sub>3</sub> – Me, 100).

**Elementaranalyse:** ber. C 51.42, H 8.63, Ga 16.58, N 3.33, Si 20.04;  
gef. C 49.88, H 8.31, Ga 16.30, N 3.45, Si 19.64.

#### 4.1.3 Darstellung von Me<sub>3</sub>N·Ga(–C≡C–S–*n*-Bu)<sub>3</sub>

Zu 1.00 g (7.58 mmol) Me<sub>3</sub>N·GaH<sub>3</sub> gelöst in 50 ml Toluol werden 3 Äquivalente (2.59 g, 0.0227 mol) des Acetylens (in 30 ml Toluol gelöst) getropft. Die Lösung wird 1 d lang bei RT gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Nach dem Entfernen des Diethylethers wird die ölige Zielverbindung mit einer Ausbeute von 48 % erhalten (1.70 g, 3.64 mmol).

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.87 (m, 9 H, S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 1.41 (m, 6 H, S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 1.68 (m, 6 H, S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 9 H, NCH<sub>3</sub>), 2.70 (m, 6 H, S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS:** m/e (%) 393 (M – NMe<sub>3</sub> – Me, 2), 366 (M – NMe<sub>3</sub> – *n*-Propyl, 2),  
182 (Ga–C≡C–S–*n*-Bu, 15), 92 (Ga–C≡C, 100).

#### 4.1.4 Darstellung von $\text{NMe}_3 \cdot \text{Ga}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SO}_2-(p\text{-MeC}_6\text{H}_4))_3$

Zu 1.00 g (7.58 mmol)  $\text{GaH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  gelöst in 50 ml Toluol werden 3 Äquivalente (4.09 g, 0.0227 mol) des Acetylens (gelöst in 30 ml Toluol) getropft. Die Lösung wird 1 d lang bei RT gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Nach dem Entfernen des Diethylethers wird die ölige Zielverbindung mit einer Ausbeute von 63 % erhalten (3.18 g, 4.77 mmol).

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.42 (s, 9 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.58 (s, 9 H,  $p\text{-CH}_3\text{-Ph}$ ), 7.33 (m, 6 H,  $m\text{-arom}$ ), 7.78 (m, 6 H,  $o\text{-arom}$ ) ppm.

**MS:** m/e (%) 202 ( $\text{Ga-C}\equiv\text{C-S-Ph}$ , 8), 150 ( $\text{NMe}_3\text{Ga-C}\equiv\text{C}$ , 55), 114 ( $\text{GaNMe}_2$ , 45), 57 ( $\text{NMe}_2\text{CH}$ , 100).

## 4.2 Austausch von $\text{NMe}_3$ durch Arduengocarbene am $\text{GaH}_3$

### 4.2.1 Darstellung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{N}(\text{iso-propyl}))_2\text{C}_2\text{H}_2$

Zu 1.00 g (7.58 mmol)  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$  gelöst in 50 ml Toluol wird 1 Äquivalent *iso*-Propylarduengocarbon (7.58 mmol, 1.15 g) gelöst in 20 ml Toluol getropft. Die Lösung wird 1 d lang bei Raumtemperatur gerührt. Die bei der Reaktion entstehenden unlöslichen Zersetzungsprodukte werden abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im

Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt kristallisiert in Toluol bei  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Ausbeute von 10 % (0.17 g, 0.76 mmol).

**Schmelzpunkt:**  $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.91 (d,  $J = 6.7\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.55 (s br, 3 H,  $\text{GaH}_3$ ), 5.18 (sept, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.23 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ) ppm.

#### 4.2.2 Darstellung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$

Zu 1.00 g (7.58 mmol)  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$  gelöst in 50 ml Benzol wird 1 Äquivalent Mesitylarduengocarben (7.58 mmol, 2.02 g) gelöst in 20 ml Benzol getropft. Die Lösung wird 1 d lang bei Raumtemperatur gerührt. Das schwer lösliche Produkt bildet im Verlauf der Reaktion einen Niederschlag. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 96 % (2.47 g, 7.28 mmol).

**Schmelzpunkt:**  $247\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (200.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.33 (s, 12 H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.60 (s, 6 H,  $p\text{-CH}_3$ ), 3.05 (s br, 3 H,  $\text{GaH}_3$ ), 7.39 (s, 4 H,  $\text{Ar-H}$ ), 7.51 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  17.52 ( $o\text{-CH}_3$ ), 21.16 ( $p\text{-CH}_3$ ), 122.68 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 129.13 ( $\text{Ar-C}$ ), 134.78 ( $\text{Ar-C}$ ), 139.50 ( $\text{Ar-C}$ ) ppm.

**MS:** m/e (%) 376 (M, 35), 375 (M – H, 100), 361 (M – Me, 12).

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  : 3621(s), 3160(s), 2030(s), 1797(ss), 1683(s), 1610(s), 1305(m), 1235(s), 1155(m), 1112(s), 1081(s), 1035(m), 964(m), 932(s), 895(m), 856(st), 723(ss), 645(s), 571(m), 550(m), 513(m), 492(s), 455(s).

**Elementaranalyse:** ber.: C 66.87, H 7.22, Ga 18.49, N 7.43;

gef.: C 66.96, H 7.23, Ga 18.25, N 7.51.

### 4.3 Umsetzung von $\text{GaH}_3$ -Arduengocarbonadukt mit TMSI

#### 4.3.1 Umsetzung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$ mit 1, 2 und 3 Äq. TMSI

0.20 g (0.59 mmol)  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$  gelöst in 50 ml Benzol werden jeweils mit einem, zwei und drei Äquivalenten Trimethylsilyliodid versetzt und 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Bei einem und zwei Äquivalenten wird ein Gemisch aus  $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{I}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$  erhalten. Bei drei Äquivalenten bildet sich ausschließlich  $\text{I}_3\text{Ga}\cdot\text{C}(\text{NMes})_2\text{C}_2\text{H}_2$  mit einer Ausbeute von 92 % (0.39 g, 0.54 mmol).

Analytische Daten bei Umsetzung mit 3 Äquivalenten TMSI:

**Schmelzpunkt:** 280 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.79 (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 6.71 (s, 4 H, Ar-*H*), 5.77 (s, 2 H, *HC=CH*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  18.93 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.17 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 68.01 (Ga-C-N), 124.27 (HC=CH), 130.13 (Ar-C), 135.63 (Ar-C), 141.75 (Ar-C) ppm.

**MS:** m/e (%) 753 (M, 1), 627 (M – I, 100), 499 (M – 2I, 5), 373 (M – 3I).

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  : 3618(s), 3149(s), 2405(s), 1733(sst), 1664(s), 1603(s), 1302(m), 1263(m), 1154(s), 1121(s), 1073(s), 1031(m), 965(s), 932(s), 892(s), 848(s), 802 (s), 769 (s), 722(sst), 640(s), 565(s), 469(s).

**Elementaranalyse:** ber.: C 33.41, H 3.20, Ga 9.24, I 50.43, N 3.71

gef.: C 33.56, H 3.27, Ga 9.12, I 49.86, N 3.85.

## 4.4 Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGa}$ -Halogeniden und Hydriden

### 4.4.1 Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaBr}_2$

1.00 g (3.23 mmol)  $\text{GaBr}_3$  wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in 40 ml Diethylether gelöst. Dazu werden ebenfalls bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1.61 g (3.23 mmol)  $\text{NacNacLi}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ , gelöst in 20 ml Diethylether, getropft. Nachdem die Zugabe beendet ist, wird die Reaktionslösung 12 h lang gerührt, wobei diese sich langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das *n*-Hexan wird ebenfalls im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml Diethylether gelöst, und kristallisiert bei  $-27\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von 82% (1.71 g, 2.65 mmol).

**Schmelzpunkt:** 236 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.90 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.37 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.31 (s, 1 H, CH), 7.20 – 7.30 (m, 6 H, ArH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 24.15 (NC(CH<sub>3</sub>)), 24.57 (CH(CH<sub>3</sub>)), 25.54 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.58 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 97.52 (γ-C), 124.51 (ArC), 127.86 (ArC), 138.19 (ArC), 144.50 (ArC), 171.18 (NC) ppm.

**MS:** m/e (%) 646 (M, 38), 567 (M – Br, 100), 486 (M – 2Br, 7).

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$ : 1877 (s), 1654 (m), 1522 (st), 1261(m), 1149 (m), 1099 (sst), 1021 (sst), 934 (s), 875 (s), 799 (st), 722 (st), 638 (s), 535 (m).

**Elementaranalyse:** ber.: C 53.82, H 6.39, Br 24.69, Ga 10.77, N 4.33

gef.: C 53.91, H 6.42, Br 24.32, Ga 10.54, N 4.39.

#### 4.4.2 Darstellung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaF<sub>2</sub>

1.00 g (1.35 mmol) NacNacGaI<sub>2</sub> gelöst in 60 ml Benzol werden mit 2 Äquivalenten (0.494 g, 2.70 mmol) Me<sub>3</sub>SnF versetzt. Die Suspension wird solange bei Raumtemperatur gerührt bis sich eine klare Lösung bildet (4 Wochen). Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum destillativ entfernt. Der verbliebene

Feststoff wird in 30 ml Diethylether aufgenommen. Nach dem Filtrieren der Lösung kristallisiert das Produkt bei 4 °C mit einer Ausbeute von 90 % (0.63 g, 1.2 mmol).

**Schmelzpunkt:** 237 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1.09 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.30 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.87 (s, 1 H, CH), 7.05 – 7.13 (m, 6 H, ArH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 20.74 (NC(CH<sub>3</sub>)), 23.39 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.60 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.60 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 95.75 (γ-C), 138.02 (ArC), 141.24 (ArC), 142.76 (ArC), 144.38 (ArC), 172.36 (NC) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (188.28 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 38.34 (GaF) ppm.

**MS:** m/e (%) 524 (M, 13), 505 (M – F, 100), 486 (M – 2 F, 33).

**Elementaranalyse:** ber. C 66.30, H 7.87, F 7.23, Ga 13.27, N 5.33;

gef. C 66.42, H 7.90, F 7.19, Ga 13.10, N 5.38.

#### 4.4.3.a Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ aus $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaI}_2$ und Superhydrid

Zu 1.00 g (1.35 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaI}_2$  gelöst in 50 ml Benzol werden 2 Äquivalente (2.7 ml, 2.70 mmol) 1 M Superhydridlösung (in THF gelöst) getropft. Die Lösung wird 12 h gerührt. Dabei entsteht LiI, das vollständig gelöst bleibt. Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen, wobei sich das Produkt löst und das LiI nahezu ungelöst bleibt. Die Suspension wird filtriert und das *n*-Hexan wird im Vakuum abdestilliert. Das Produkt kristallisiert in Diethylether bei  $-27\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von 75 % (0.49 g, 1.0 mmol). Das Produkt ist mit ca. 5 % LiI verunreinigt, da sich LiI zu einem geringen Anteil in *n*-Hexan löst.

**Schmelzpunkt:** 135 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.19 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.23 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.72 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.58 (br s, 2 H,  $\text{GaH}$ ), 4.85 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 7.10 – 7.24 (m, 6 H,  $\text{ArH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  22.93 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)$ ), 24.46 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.52 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.30 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 94.43 ( $\gamma\text{-C}$ ), 124.64 ( $\text{ArC}$ ), 127.14 ( $\text{ArC}$ ), 141.09 ( $\text{ArC}$ ), 144.11 ( $\text{ArC}$ ), 168.13 ( $\text{NC}$ ) ppm.

**MS:** m/e (%) 488 (M, 65), 487 (M – H, 100), 486 (M – 2H, 8).



**IR** (KBr, Nujol)  $\tilde{\nu}$  : 1893 (st), 1861 (st), 1562 (m), 1526 (st), 1405 (s), 1320 (m), 1263 (s), 1253 (s), 1233 (s), 1176 (m), 1101 (m), 1055 (s), 1023 (m), 965 (s), 935 (m), 869 (s), 799 (st), 763 (st), 743 (st), 722 (m), 713 (m), 666 (m), 638 (m), 596 (s), 545 (s), 526 (s), 500 (m), 441 (s).

**Elementaranalyse:** ber.: C 71.17, H 8.86, Ga 14.25, N 5.72

gef.: C 66.36, H 8.43, Ga 11.39, N 5.15, I 6.76.

#### 4.4.3.b Darstellung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ aus $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaCl}_2$ und Superhydrid

Zu 1.00 g (1.79 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaCl}_2$  gelöst in 50 ml Benzol werden 2 Äquivalente (3.6 ml, 3.58 mmol) 1 M Superhydridlösung (in THF gelöst) getropft. Die Lösung wird 12 h lang gerührt. Dabei entsteht LiCl. Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen, wobei sich das Produkt löst und das LiCl ungelöst bleibt. Die Suspension wird filtriert und das *n*-Hexan wird im Vakuum abdestilliert. Das Produkt kristallisiert in Diethylether bei  $-27\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von 80 % (0.70 g, 1.4 mmol).

**Schmelzpunkt:** 135 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.19 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.20 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.58 (br s, 2 H, GaH), 4.85 (s, 1 H, CH), 7.10 – 7.24 (m, 6 H, ArH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 22.93 (NC(CH<sub>3</sub>)), 24.46 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.52 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.30 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 94.43 (γ-C), 124.64 (ArC), 127.14 (ArC), 141.09 (ArC), 144.11 (ArC), 168.13 (NC) ppm.

**MS:** *m/e* (%) 488 (M, 65), 487 (M – H, 100), 486 (M – 2H, 8).

**IR** (KBr, Nujol)  $\tilde{\nu}$ : 1893 (st), 1861 (st), 1562 (m), 1526 (st), 1405 (s), 1320 (m), 1263 (s), 1253 (s), 1233 (s), 1176 (m), 1101 (m), 1055 (s), 1023 (m), 965 (s), 935 (m), 869 (s), 799 (st), 763 (st), 743 (st), 722 (m), 713 (m), 666 (m), 638 (m), 596 (s), 545 (s), 526 (s), 500 (m), 441 (s).

**Elementaranalyse:** ber.: C 71.17, H 8.86, Ga 14.25, N 5.72

gef.: C 71.25, H 8.89, Ga 14.19, N 5.73

#### 4.4.4 Darstellung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaHCl

Zu 1.00 g (2.05 mmol) NacNacGaH<sub>2</sub> gelöst in 50 ml Benzol wird 1 Äquivalent (0.22 g, 2.05 mmol) TMSCl gelöst in 20 ml Benzol getropft. Die Lösung wird 24 h lang gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen und filtriert.

Bei der erhaltenen Substanz handelt es sich um ein Gemisch aus  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ ,  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaHCl}$  und  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaCl}_2$ .

Spektroskopische Daten von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaHCl}$ :

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.08 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.53 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.62 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.45 (br s, 1 H,  $\text{GaH}$ ), 4.79 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 6.90 – 7.20 (m, 6 H,  $\text{ArH}$ ) ppm.

**MS:** m/e (%) 523 (M, 40), 471 (M – H – Cl – Me, 100).

## 4.5 Untersuchung der Reaktivität von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ gegenüber unterschiedlichen Funktionalitäten

### 4.5.1 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit $\text{H-C}\equiv\text{C-Ph}$

Zu 1.00 g (2.04 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  gelöst in 50 ml Xylol werden 9 Äquivalente (1.88 g, 18.4 mmol) Phenylacetylen getropft. Die Reaktionsmischung wird 7 Tage lang am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 50 ml Diethylether aufgenommen. Unlösliche Substanzen werden durch Filtration abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers wird ausschließlich  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}$  erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1.13 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.63 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.28 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.86 (s, 1 H, CH), 7.10 – 7.16 (m, 6 H, ArH), 12.40 (br s, 1 H, NH) ppm.

#### 4.5.2 Umsetzung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> mit 1,2-*cis*-Diphenylethen

Zu 1.00 g (2.04 mmol) (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> gelöst in 50 ml Benzol werden 9 Äquivalente (3.24 g, 18.4 mmol) 1,2-*cis*-Diphenylethen getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h lang am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 50 ml Diethylether aufgenommen. Unlösliche Substanzen werden durch Filtration abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers werden 0.92 g (1.8 mmol) (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.19 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.20 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.58 (br s, 2 H, GaH), 4.85 (s, 1 H, CH), 7.10 – 7.24 (m, 6 H, ArH) ppm.

#### 4.5.3 Umsetzung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> mit ICN

Zu 1.00 g (2.04 mmol) (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> gelöst in 40 ml Benzol wird ein Äquivalent (0.312 g, 2.04 mmol) ICN gelöst in 40 ml Benzol getropft. Die Lösung wird 24 h lang gerührt. Bei der Reaktion entsteht ein unlöslicher Feststoff der abfiltriert wird. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ

entfernt. Der feste Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen, filtriert und kristallisiert bei  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die erhaltenen Einkristalle wurden röntgenographisch untersucht. Bei dem entstandenen Produkt handelt es sich um das literaturbekannte  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaI}_2$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.15 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.20 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.66 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.30 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.85 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 6.90 – 7.20 (m, 6 H,  $\text{ArH}$ ) ppm.

#### 4.5.4 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Benzotrifluorid

1.00 g (2.04 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  werden in 15 ml Benzotrifluorid gelöst und 24 h lang auf  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Benzotrifluorid im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 50 ml Diethylether aufgenommen. Unlösliche Substanzen werden durch Filtration abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers werden 0.82 g (1.67 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}$  erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.13 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.63 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.28 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.86 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 7.10 – 7.16 (m, 6 H,  $\text{ArH}$ ), 12.40 (br s, 1 H,  $\text{NH}$ ) ppm.

#### 4.5.5 Umsetzung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> mit Methylhydrazin

Zu 1.00 g (2.04 mmol) (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> gelöst in 50 ml Benzol werden 9 Äquivalente (0.84 g, 18 mmol) Methylhydrazin getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h lang am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 50 ml Diethylether aufgenommen. Unlösliche Substanzen werden durch Filtration abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers werden 0.96 g (1.9 mmol) (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.19 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.20 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.58 (br s, 2 H, GaH), 4.85 (s, 1 H, CH), 7.10 – 7.24 (m, 6 H, ArH) ppm.

#### 4.5.6 Umsetzung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> mit *tert*-Butylhydroperoxid

Zu 1.00 g (2.04 mmol) (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> gelöst in 50 ml Benzol werden 9 Äquivalente (1.62 g, 18.4 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h lang am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 50 ml Diethylether aufgenommen. Unlösliche Substanzen werden durch Filtration abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers werden 0.72 g (1.5 mmol) (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.19 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.23 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.72 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.58 (br s, 2 H,  $\text{GaH}$ ), 4.85 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 7.10 – 7.24 (m, 6 H,  $\text{ArH}$ ) ppm.

#### 4.5.7 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Trifluorethanol

Zu 1.00 g (2.04 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  gelöst in 50 ml Benzol werden 9 Äquivalente (1.84 g, 18.4 mmol) Trifluorethanol getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h lang am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 50 ml Diethylether aufgenommen. Unlösliche Substanzen werden durch Filtration abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers werden 0.89 g (1.8 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.19 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.23 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.72 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.58 (br s, 2 H,  $\text{GaH}$ ), 4.85 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 7.10 – 7.24 (m, 6 H,  $\text{ArH}$ ) ppm.

#### 4.6 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Säuren

##### 4.6.1 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Benzoesäure

Zu 1.00 g (2.04 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  gelöst in 50 ml *p*-Xylol werden 2 Äquivalente (0.50 g, 4.08 mmol) Benzoesäure gelöst in 30 ml *p*-Xylol getropft. Die

Lösung wird 24 h lang am Rückfluss erhitzt. Es bildet sich eine unlösliche Substanz, die nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert wird. Von der klaren Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Produkt kristallisiert in Diethylether bei  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Ausbeute von 44 % (0.60 g, 0.9 mmol). Dabei handelt es sich nicht um die Zielverbindung, sondern um  $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_2]^+[\text{OOCPh}]^-$ . Bei der massenspektrometrischen Untersuchung der unlöslichen Komponente lässt sich  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGa}(\text{OOCPh})_2$  nachweisen.

**Schmelzpunkt:**  $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Analytischer Befund der löslichen Komponente:

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.15 (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.21 (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.66 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 2 H,  $\text{NH}$ ), 3.31 (sept,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.87 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 6.90 – 7.20 (m, 16 H,  $\text{ArH}$ ) ppm.

Analytischer Befund der unlöslichen Komponente:

**MS:** m/e (%) 728 (M, 3), 607 (M – Benzoat, 6), 507 (M – Benzoat – 2 *iso*-Propyl – Me, 100).

#### 4.6.2 Umsetzung von $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$ mit Essigsäure

Zu 1.00 g (2.04 mmol)  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGaH}_2$  gelöst in 50 ml Benzol werden 2 Äquivalente (0.245 g, 4.08 mmol) Essigsäure getropft. Die Lösung wird 12 h lang am



Rückfluß gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Die erhaltene Substanz kristallisiert in Diethylether bei  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Ausbeute von 18 % (0.20 g, 0.37 mmol). Dabei handelt es sich um  $[(\text{Dipp})_2\text{NacNacH}_3]^{2+}[\text{OOCCH}_3]_2^-$ . Bei der massenspektrometrischen Untersuchung der unlöslichen Komponente lässt sich  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacGa}(\text{OOCCH}_3)_2$  nachweisen.

**Schmelzpunkt:**  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Analytischer Befund der löslichen Komponente:

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.10 (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19 (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.70 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.08 (s, 6 H,  $\text{O}=\text{CCH}_3$ ), 3.09 (sept,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.85 (s, 1 H,  $\text{CH}$ ), 7.09 – 7.34 (m, 6 H,  $\text{ArH}$ ), 9.50 – 11.18 (br s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  15.26 ( $\text{O}=\text{CCH}_3$ ), 20.74 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)$ ), 23.21 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 254.26 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.19 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 93.23 ( $\gamma\text{-C}$ ), 123.01 ( $\text{ArC}$ ), 123.20 ( $\text{ArC}$ ), 125.07 ( $\text{ArC}$ ), 128.33 ( $\text{ArC}$ ), 140.73 ( $\text{NC}$ ), 142.46 ( $\text{NC}$ ), 161.18 ( $\text{O}=\text{CCH}_3$ ) ppm.

Analytischer Befund der unlöslichen Komponente:

**MS:**  $m/e$  (%) 604 (M, 1), 418 ( $(\text{Dipp})_2\text{NacNac}$ , 30), 403 ( $(\text{Dipp})_2\text{NacNac} - \text{Me}$ , 90), 187 (Dipp-N-C, 100).

#### 4.6.3 Umsetzung von (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> mit Trifluoressigsäure

Zu 1.00 g (2.04 mmol) (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> gelöst in 50 ml Benzol werden 2 Äquivalente (0.46 g, 4.08 mol) Trifluoressigsäure getropft. Die Lösung wird 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum destillativ entfernt. Der feste Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Produkt kristallisiert in Diethylether bei -27 °C mit einer Ausbeute von 90 % (1.19 g, 1.84 mmol). Dabei handelt es sich nicht um die gewünschte Zielverbindung sondern um [(Dipp)<sub>2</sub>NacNacH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[OOCF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung der unlöslichen Komponente lässt sich (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGa(OOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nachweisen.

Analytischer Befund der löslichen Komponente:

<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.81 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.10 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.62 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.56 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.45 (s, 1 H, CH), 6.90 – 7.40 (m, 6 H, ArH), 10.03 (br s, 2 H, NH<sub>2</sub> ppm).

<sup>19</sup>F-NMR (188.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 85.64 (s, CF<sub>3</sub>) ppm.

Analytischer Befund der unlöslichen Komponente:

MS: m/e (%) 712 (M, 85), 599 (M – Trifluoracetat, 28), 583 (M – Trifluoracetat – Me, 100).

## 5. Ergebnisse

Das Galliumhydridetherate thermisch instabil sind, ist bekannt. Frühere Arbeiten zeigen, dass Aluminiumhydridaminaddukte mit aciden Acetylenen und Nitrilen eine Vielzahl von Reaktionen eingehen, bei denen bei erhöhten Temperaturen und einem Überschuss vom Hydrid, interessante Cluster gebildet werden. Vergleichbare Reaktionen mit Galliumhydridtrimethylamin waren nicht möglich, da sich dieses bei Temperaturen über 55 °C in Ga und H<sub>2</sub> zersetzt. Im Rahmen dieses niedrigen Temperaturbereiches konnten allerdings einfache Galliumacetylidderivate dargestellt und charakterisiert werden. Weiterhin wurden Arduengocarbene als stabilisierende Basen eingesetzt. Im Falle des *iso*-Propylarduengocarbens konnten nur geringe Ausbeuten erzielt werden. Mesitylarduengocarbengalliumhydrid ist sehr schlecht löslich und somit für weitere Reaktionen nur bedingt geeignet.

Mit (Dipp)<sub>2</sub>NacNac als Substituent konnten die Fluor- und Bromderivate dargestellt und strukturell untersucht werden. Als weiteres vielversprechendes Hydrid konnte das (Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub> hergestellt werden, was sich durch seine hohe thermische Stabilität und gute Löslichkeit auszeichnet. Der hydridische Charakter der Wasserstoffe ist allerdings zu gering um eine Derivatisierung mit Acetylenen oder Nitrilen zu ermöglichen. Bei Reaktionen mit stark aciden Reagenzien, wie organischen Säuren, wurde die Hydrolyse des (Dipp)<sub>2</sub>NacNac-Substituenten beobachtet. Die Zielverbindungen sind unlöslich und konnten nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den Galliumhydridaddukten konnte selektiv nur ein Hydridwasserstoff durch ein

---

Halogenatom substituiert werden, was durch die Synthese von  $(\text{Dipp})_2\text{NacNacHCl}$  gezeigt wurde.

## 6. Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden abdestilliert oder im Vakuum in Kühlfallen einkondensiert und in die bereitgestellten Behälter gegeben.

Ethanol aus Kühlbädern wurde dem KOH-Reinigungsbad für Glasgeräte zugeführt.

Natriumreste die bei Trocknungen von Lösungsmitteln anfielen, wurden mit *iso*-Propanol hydrolysiert und dem KOH-Reinigungsbad zugeführt.

Andere Trockenmittelreste wie Calciumhydrid oder  $P_4O_{10}$  wurden nach vollständiger Hydrolyse mit Wasser in die Basen- bzw. Säureabfälle gegeben.

Konzentrierte Salpetersäure und Königswasser zur Reinigung von Glasfiltern wurden in den Säureabfallbehältern gesammelt.

Schwermetallfreie Chemiekalienrückstände wurden hydrolysiert und in die Gefäße für saure bzw. basische Abfälle gegeben.

Die in die bereitgestellten Kanister entsorgten Abfälle wurden in ausliegenden Listen ordnungsgemäß deklariert.

Das KOH-Reinigungsbad wurde unter Spezifikation und Angabe des Gehalts aller Bestandteile am zentralen Sammelager der chemischen Institute zur Entsorgung abgegeben.

Das Säurebad wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und die entstandene Natriumchloridlösung dem kommunalen Abwassernetz zugeführt.

Die bei der Anfertigung dieser Arbeit angefallen Mengen Sonderabfall können wie folgt abgeschätzt werden:

Lösungsmittelabfälle	150 l
Säureabfälle	50 l
Basenabfälle	70 l.

## 7. Röntgenographischer Anhang

7.1 Verbindung	$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Ga}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_3$	
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{GaN}$	
Molare Masse	432.19	
Temperatur	203(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	$a = 1391.9(2)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1192.12(15)$ pm	$\beta = 94.363(16)^\circ$
	$c = 1401.9(4)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2.3195(8) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.238 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.198 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	896	
Kristallgröße	0.80 x 0.80 x 0.40 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.59 - 22.54°	
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -8 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 15	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3241	
Unabhängige Reflexe	3022 [R(int) = 0.1175]	
Vollständigkeit an $\theta = 22.54^\circ$	99.4%	
Max. und min. Transmission	0.6459 und 0.4475	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	3022 / 0 / 265	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.184	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.1212	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0455, wR2 = 0.1231	
Größtes Maximum und Minimum	0.827 und -0.706 e.Å <sup>-3</sup>	

<b>7.2 Verbindung</b>	<b>Me<sub>3</sub>N·Ga(C≡C-TMS)<sub>2</sub>Cl</b>	
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ClGaNSi <sub>2</sub>	
Molare Masse	358.71	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 660.96(6) pm	α = 82.983(8)°
	b = 1052.18(10) pm	β = 82.129(8)°
	c = 1459.59(14) pm	γ = 84.197(8)°
Zellvolumen	0.99429(16) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1.198 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.626 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	376	
Kristallgröße	0.50 x 0.10 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	1.96 - 24.74°	
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13096	
Unabhängige Reflexe	3381 [R(int) = 0.0781]	
Vollständigkeit an θ = 22.54°	99.5%	
Max. und min. Transmission	0.8543 und 0.4969	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	3381 / 0 / 172	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.008	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0814	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.0860	
Größtes Maximum und Minimum	0.481 und -0.560 e.Å <sup>-3</sup>	

<b>7.3 Verbindung</b>	<b>H<sub>3</sub>Ga·C(N(<i>iso</i>-propyl))<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	
Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> GaN <sub>2</sub>	
Molare Masse	224.98	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2(1)	
Zelldimensionen	a = 1181.16(12) pm	α = 90°
	b = 1067.24(12) pm	β = 90°
	c = 1895.0(2) pm	γ = 90°
Zellvolumen	2.3888(4) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
Berechnete Dichte	1.251 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.262 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	944	
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	1.91 - 26.96°	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 22	
Anzahl der gemessenen Reflexe	6879	
Unabhängige Reflexe	3765 [R(int) = 0.0299]	
Vollständigkeit an θ = 22.54°	77.6 %	
Max. und min. Transmission	0.6604 und 0.5502	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	3765 / 16 / 249	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.023	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0761	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0780	
Größtes Maximum und Minimum	0.492 und -0.375 e.Å <sup>-3</sup>	



<b>7.4 Verbindung</b>	<b>I<sub>3</sub>Ga·C(NMes)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> GaI <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
Molare Masse	846.98	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	a = 1464.5(3) pm	α = 90°
	b = 2429.8(9) pm	β = 90°
	c = 869.45(17) pm	γ = 90°
Zellvolumen	3.0938(14) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.818 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	3.901 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	1616	
Kristallgröße	0.70 x 0.60 x 0.60 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	3.64 - 24.96°	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -28 ≤ k ≤ 28, -10 ≤ l ≤ 10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5560	
Unabhängige Reflexe	2780 [R(int) = 0.0912]	
Vollständigkeit an θ = 22.54°	99.6 %	
Max. und min. Transmission	0.2031 und 0.1710	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	2780 / 286 / 178	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.125	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1485	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1537	
Größtes Maximum und Minimum	1.503 und -1.574 e.Å <sup>-3</sup>	

<b>7.5 Verbindung</b>	<b>(Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaBr<sub>2</sub></b>	
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> Br <sub>2</sub> GaN <sub>2</sub>	
Molare Masse	647.18	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	a = 1268.51(15) pm	α = 90°
	b = 1972.9(2) pm	β = 117.426(9)°
	c = 1332.12(19) pm	γ = 90°
Zellvolumen	2.9591(6) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.453 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	3.650 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	1320	
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	1.84 - 24.84°	
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 21, -15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16490	
Unabhängige Reflexe	5068 [R(int) = 0.0707]	
Vollständigkeit an θ = 22.54°	99.1 %	
Max. und min. Transmission	0.5289 und 0.4073	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5068 / 0 / 317	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.950	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0926	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0962	
Größtes Maximum und Minimum	1.297 und -1.037 e.Å <sup>-3</sup>	

<b>7.6 Verbindung</b>	<b>(Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaF<sub>2</sub></b>	
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> F <sub>2</sub> GaN <sub>2</sub>	
Molare Masse	525.36	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	a = 1250.03(8) pm	α = 90°
	b = 1586.89(6) pm	β = 104.495(5)°
	c = 1428.49(7) pm	γ = 90°
Zellvolumen	2.7434(2) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.272 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.035 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	1112	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	1.94 - 24.82°	
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40901	
Unabhängige Reflexe	4709 [R(int) = 0.0688]	
Vollständigkeit an θ = 22.54°	99.7 %	
Max. und min. Transmission	0.8197 und 0.8197	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4709 / 0 / 317	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.951	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0701	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0539, wR2 = 0.0746	
Größtes Maximum und Minimum	0.413 und -0.377 e.Å <sup>-3</sup>	

<b>7.7 Verbindung</b>	<b>(Dipp)<sub>2</sub>NacNacGaH<sub>2</sub></b>	
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>43</sub> GaN <sub>2</sub>	
Molare Masse	489.37	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	a = 1250.80(7) pm	α = 90°
	b = 1618.84(6) pm	β = 105.055(4)°
	c = 1409.49(7) pm	γ = 90°
Zellvolumen	2.7560(2) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.179 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.016 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	1048	
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	1.96 - 24.79°	
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	38900	
Unabhängige Reflexe	4716 [R(int) = 0.0630]	
Vollständigkeit an θ = 22.54°	99.6%	
Max. und min. Transmission	0.8226 und 0.7503	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4716 / 0 / 307	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.033	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0668	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0697	
Größtes Maximum und Minimum	0.223 und -0.343 e. Å <sup>-3</sup>	

<b>7.8 Verbindung</b>	<b>[(Dipp)<sub>2</sub>NacNacH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[OOCF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>·OEt<sub>2</sub></b>	
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>53</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Molare Masse	606.79	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	a = 1716.35(11) pm	α = 90°
	b = 1291.88(7) pm	β = 117.301(4)°
	c = 1798.87(11) pm	γ = 90°
Zellvolumen	3.5444(4) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.137 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.082 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	1312	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	2.03 - 24.81°	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21	
Anzahl der gemessenen Reflexe	35819	
Unabhängige Reflexe	6092 [R(int) = 0.0877]	
Vollständigkeit an θ = 22.54°	99.5 %	
Max. und min. Transmission	0.9918 und 0.9838	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	6092 / 0 / 401	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.011	
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1371	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0974, wR2 = 0.1537	
Größtes Maximum und Minimum	0.600 und -0.493 e.Å <sup>-3</sup>	

---

## 8.0 Literaturverzeichnis

- [1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Gallium-Arsenid>
- [2] [http://www.it2006.de/kapitel4\\_3\\_4.html](http://www.it2006.de/kapitel4_3_4.html)
- [3] Ashby, E. C., *Adv. Inorg. Radiochem.* **1966**, 8, 283-335.
- [4] Wiberg, E.; Amberger, E.: „Hydrides“, Elsevier, Amsterdam, **1971**, S. 443-454.
- [5] Shirk, A. E.; Shriver, D. F., *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 45-47.
- [6] Shriver, D. F.; Shirk, A. E., *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 42-45.
- [7] Uhl, W.; Breher, F.; Lützen, A.; Saak, W., *Angew. Chem.* **2000**, 112, 414.
- [8] Uhl, W.; Breher, F.; Grunnenberg, J.; Lützen, A.; Saak, W., *Organometallics* **2000**, 19, 4536.
- [9] Uhl, W.; Breher, F.; Mbonimana, A.; Gauss, J.; Haase, D.; Lützen, A.; Saak, W., *J. Inorg. Chem.* **2001**, 3059.
- [10] Schiefer, M.; Reddy, N. D., Ahn, H.-J.; Stasch, A.; Roesky, H. W.; Schlicker, A. C.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M.; Vidovic, D., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4970.
- [11] Uhl, W.; Breher, F.; Haddadpour, S.; Rogel, F., *Organometallics* **2005**, 24, 2210-2213.
- [12] Uhl, W.; Cuyppers, L.; Neumueller, B.; Weller, F., *Organometallics* **2002**, 21, 2365-2368.
- [13] Novikova, O. A.; Kuznetsova, V. P.; Kornev, K. A., *Zhurnal Obshchei Khimii* **1968**, 38, 178-180.
- [14] Kruerke, U., *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 83-90.
- [15] Komarov, N. V.; Loi, L. I., *Zhurnal Obshchei Khimii* **1975**, 45, 2101.

- 
- [16] Stender, M.; Eichler, B. E.; Hardman, N. J.; Power, P. P.; Prust, J.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794-2799.
- [17] Herzog, A.; Liu, F.-Q.; Roesky, H. W.; Demsar, A.; Keller, K.; Noltemeyer, M.; Pauer, F., *Organometallics* **1994**, *13*, 1251-1256.
- [18] Murphy, E. F.; Luebben, T.; Herzog, A.; Roesky, H. W.; Demsar, A.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 23-29.
- [19] Liu, F.-Q.; Herzog, A.; Roesky, H. W.; Uson, I., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 741-744.
- [20] Herzog, A.; Roesky, H. W.; Jaeger, F.; Steiner, A., *Chem. Commun.* **1996**, *1*, 29-30.
- [21] Twamley, B.; Hardman, N. J.; Power, P. P., *Acta Crystallogr., Sect. E: Structure Reports Online* **2001**, *E57*, m227-m228.
- [22] Roesky, H. W.; Herzog, A.; Keller, K., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sciences* **1994**, *49*, 981-982.
- [23] Cui, C.; Roesky, H. W.; Hao, H.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815-1817.
- [24] Hardman, N. J.; Eichler, B. E.; Power, P. P., *Chem. Commun.* **2000**, *20*, 1991-1992.
- [25] Clegg, W.; Cope, E. K.; Edwards, A. J.; Mair, F. S., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2317-2319.
- [26] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**.
- [27] Kottke, T.; Stalke, D., *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [28] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.* **1990**, *A 46*, 467.

- 
- [29] SHELXL, Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung, Sheldrick, G. M., Universität Göttingen, **1997**.
- [30] Starikova, O. V.; Dolgushin, G. V.; Larina, L. I.; Komarova, T. N.; Lopyrev, V. A., *ARKIVOC (Gainesville, FL, United States)* **2003**, *13*, 119-124.
- [31] Arduengo, A. J., III; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M., *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [32] Sauvetre, R.; Normant, J.; Villiras, J., *Tetrahedron* **1975**, *31*, 897-903.
- [33] Waycole, L.; Paquette, L. A., *Organic Syntheses* **1989**, *67*, 149-156.
- [34] Agliukov, N. Kh.; Nikolaeva, L. G., *Trudy po Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* **1973**, *4*, 49-50.
- [35] Kovar, R. A., *Inorg. Synt.* **1977**, *17* 167-172.
- [36] Breusov, O. N.; Lavrent'eva, V. G., *Metody Polucheniya Khimicheskikh Reaktivov i Preparatov* **1967**, *16* 130-131.
- [37] Gil, F. J. M.; Salgado, M. A.; Gil, J. M., *Synth. and React. Inorg. Metal-Organic Chem.* **1986**, *16*, 663-666.
- [38] Stender, M.; Wright, R. J.; Eichler, B. E.; Prust, J.; Olmstead, M. M.; Roesky, H. W.; Power, P. P., *J. Chem. Soc, Dalt. Trans.* **2001**, *23*, 3465-3469.
- [39] Song, L.; Zhao, Z.; Wang, J., *Huaxue Shiji* **1986**, *8*, 104-105.
- [40] Brown, H. C.; Kramer, G. W.; Hubbard, J. L.; Krishnamurthy, S., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 1-10.
- [41] Wood, M. E., *Science of Synthesis* **2003**, *5*, 315-352.



## Lebenslauf:

Name : Ahn  
Geburtsname : Schuster  
Vorname : Hans-Jürgen  
Geburtsort : Erfurt  
Geburtsdatum : 17.07.1968  
Adresse : Erich-Schmidt-Weg 1, 37083 Göttingen  
Tel. : 0551/5030571  
Eltern : Siegfried Schuster (Ingenieur)  
: Christine Schuster, geb. Walter  
(Krankenschwester)  
Familienstand : verheiratet (seit 07.07.2001 mit Soo-Hyun Ahn)  
Kinder : Leonard Jae-Won Ahn, geboren am 08.11.2001  
: Aaron Jae-Sun Ahn, geboren am 02.03.2004  
Staatsangehörigkeit : deutsch

## schulische Ausbildung:

1975 – 1977 Pestalozzi-Oberschule Erfurt  
1977 – 1978 Hochheimer-Oberschule Erfurt  
1978 – 1982 Maxim-Gorki-Oberschule Dermbach  
1982 – 1984 Geschwister-Scholl-Oberschule Dachwig  
04.1984 Übersiedlung von der „DDR“ in die Bundesrepublik  
Deutschland  
1984 Gesamtschule-Ahnatal Vellmar  
1984 – 1985 Goethe-Gymnasium I Kassel  
1985 – 1988 Goethe-Gymnasium II Kassel  
06.1988 Abitur

## Bundeswehr:

10. – 12.1988 Grundausbildung in Koblenz  
01. – 12.1989 Stammeinheit in Homberg/Efze

## universitäre Ausbildung:

10.1989 Immatrikulation an der Georg-August-Universität  
Göttingen  
07.1996 Diplomvorprüfung in Chemie  
07.1999 – 03.2000 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Dr.  
h.c.mult. H. W. Roesky am Institut für Anorganische  
Chemie der Georg-August-Universität Göttingen  
05.2000 Diplomprüfung in Chemie  
seit 05.2000 Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c.mult.  
H. W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der  
Georg-August-Universität Göttingen

## Publikationsliste

- [1] Schiefer, M.; Reddy, N. D.; Ahn, H.-J.; Stasch, A.; Roesky, H. W.; Schlicker, A. C.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M.; Vidovic, D., **Neutral and ionic aluminum, gallium, and indium compounds carrying two or three terminal ethynyl groups**, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4970.
- [2] Singh, S.; Kumar, S. S.; Chandrasekhar, V.; Ahn, H.-J.; Biadene, M.; Roesky, H. W.; Hosmane, N. S.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G., **Tetranuclear Homo- and Heteroalumoxanes Containing Reactive Functional Groups: Syntheses and X-ray Crystal Structures of  $[[\text{LAl}(\text{Me})](\mu\text{-O})(\text{MH}_2)]_2$** , *Ang. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4940-4943.
- [3] Singh, S.; Ahn, H.-J.; Stasch, A.; Jancik, V.; Roesky, H. W.; Pal, A.; Biadene, M.; Herbst-Irmer, R.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G., **Syntheses, Characterization and X-ray Crystal Structures of  $\beta$ -diketiminato Group 13 Hydrides, Chlorides and Fluorides**, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1853-1860.