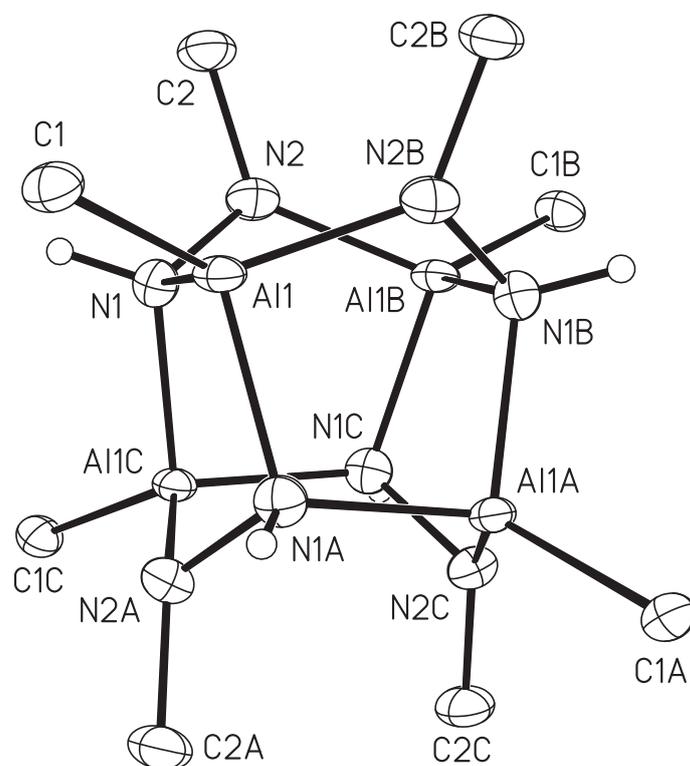


Thomas Abel

Synthese und Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium, Gallium und Indium

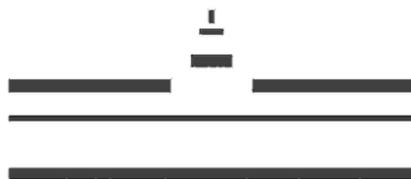


MÜNSTER 2008

“So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.”

(Johann Wolfgang von Goethe)

meinen Eltern



Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Synthese und Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium, Gallium und Indium

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Thomas Abel
aus Beckum

Dekan: Prof. Dr. Andreas Hensel

Erster Gutachter: Prof. Dr. W. Uhl
Zweiter Gutachter: PD Dr. T. Nilges

Tag der mündlichen Prüfung: _____
Tag der Promotion: _____

Inhaltsverzeichnis

1. Liste der verwendeten Abkürzungen	1
2. Einleitung	3
2.1. Physikalische Eigenschaften von AlN, GaN und InN und ihre Anwendung in der Technik	3
2.2. Darstellung von Gruppe III - Nitriden aus metallorganischen Vorläufermolekülen	4
2.3. Probleme und Nachteile der MOVPE bei der Nitridherstellung	5
2.4. Die Suche nach der geeigneten Alternative	6
2.5. Hydrazide als potentielle "Single-source"-Vorläufermoleküle	7
2.6. Der "Stand der Technik"	7
2.7. Strukturvarianten der Hydrazide	9
2.8. Zielsetzung	11
3. Synthese von $R_3E\leftarrow NH_2-N(H)R'$-Addukten	14
3.1. Molekülstrukturen der Addukte	18
3.1.1. Quantenchemische Berechnungen der relativen Energien von $Me_3Ga\leftarrow NH(Me)NH_2$ und $(t-Bu)_3Ga\leftarrow NH_2-N(H)Me$	22
4. Synthese von Hydraziden	25
4.1. Synthese von Aluminiumhydraziden	25
4.1.1. Umsetzung von $AlMe_3$ mit Methylhydrazin - Reaktion zum Sesquihydrazid 5	25
4.1.2. Diskussion der Molekülstruktur von 5	27
4.1.3. Umsetzung von $AlMe_3$ mit <i>tert</i> -Butylhydrazin - Bildung von 6	28
4.1.4. Diskussion der Molekülstruktur von 6	30
4.1.5. Synthese von Bis(dimethylaluminium-phenylhydrazid) (7)	33
4.1.6. Synthese von Bis[di(<i>tert</i> -butyl)aluminium-methylhydrazid] (8)	34
4.1.7. Diskussion der Molekülstruktur von 8	35
4.2. Synthese von Galliumhydraziden	37
4.2.1. Synthese der bizyklischen Galliumhydrazide 19 und 22	37
4.2.2. Diskussion der Molekülstrukturen von 19 und 22	40
4.2.3. Synthese von dimeren Galliumhydraziden	43

4.2.4.	Diskussion der Molekülstrukturen von viergliedrigen, heterozyklischen Galliumhydraziden [20 , 21 , 23 , 24 und 26]. . .	48
4.2.5.	Diskussion der Molekülstruktur von 25	50
5.	Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium und Gallium	53
5.1.	Einleitung	53
5.1.1.	Darstellung der [RENHNPh] ₄ -Käfige 32 und 36	53
5.1.2.	Darstellung des Thermolyseproduktes 33	55
5.1.3.	Diskussion der Molekülstruktur von 33	56
5.1.4.	Darstellung des Thermolyseproduktes 34	58
5.1.5.	Diskussion der Molekülstrukturen von 32 , 34 und 36 . . .	59
5.1.6.	Darstellung des Thermolyseproduktes 35	62
5.1.7.	Thermolyse von 8 bei hohen Temperaturen (bis 600 °C) . .	64
6.	Zusammenfassung	65
7.	Experimenteller Teil	71
7.1.	Synthese von 1	71
7.2.	Synthese von 2 , 3 und 4	72
7.3.	Synthese von 5	74
7.4.	Synthese von 6	76
7.5.	Synthese von 7	77
7.6.	Synthese von 8	78
7.7.	Synthese von 9	80
7.8.	Synthese von 10	81
7.9.	Synthese von 11	82
7.10.	Synthese von 12	83
7.11.	Synthese von 13 , 14 und 15	84
7.12.	Synthese von 16 , 17 und 18	87
7.13.	Synthese von 19	89
7.14.	Synthese von 20	91
7.15.	Synthese von 21	92
7.16.	Synthese von 22	93
7.17.	Synthese von 23	95
7.18.	Synthese von 24	97
7.19.	Synthese von 25	98
7.20.	Synthese von 26	100
7.21.	Synthese von 27	101
7.22.	Synthese von 28	102
7.23.	Synthese von 29 , 30 und 31	103
7.24.	Thermolyse von 7 - Darstellung von 32	105
7.25.	Thermolyse von 8 - Darstellung von 33	106

7.26. Thermolyse von 8 - Darstellung von 34	107
7.27. Thermolyse von 8 - Darstellung von 35	108
7.28. Thermolyse von 8 (bis 600 °C)	109
7.29. Thermolyse von 23 - Darstellung von 36	110
8. Kristalldaten	112
9. Nummerierung der Verbindungen	141
Literaturverzeichnis	145

Tabellenverzeichnis

2.1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Nitride	4
3.1. Bezeichnung, Eigenschaften und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Addukte des Typs $\text{R}_3\text{E}\leftarrow\text{N}(\text{H})_2\text{N}(\text{H})\text{R}'$	16
3.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Hydrazin-Addukte.	21
4.1. Ausgewählte Bindungsparameter von 5	29
4.2. Ausgewählte Bindungsparameter von 6	32
4.3. Ausgewählte Bindungsparameter von 8	36
4.4. Ausgewählte Bindungsparameter von 19	41
4.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 22	42
4.6. Bezeichnung, ausgewählte Reaktionsparameter und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der dimeren Galliumhydrazide.	46
4.7. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Hydrazide 20, 21, 23, 24 und 26	49
4.8. Ausgewählte Bindungsparameter von 25	51
5.1. Ausgewählte Bindungsparameter von 33	57
5.2. Ausgewählte Bindungsparameter von 32, 34 und 36	61

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Darstellung von polymerem Aluminiumnitrid nach Wiberg	5
2.2.	Das erste eindeutig charakterisierte Aluminiumhydrazid von Fetter.	7
2.3.	Das erste publizierte neutrale Indiumhydrazid.	8
2.4.	Strukturvarianten dimerer Elementhydrazide.	9
2.5.	Beispiele für Hydrazide mit einer außergewöhnlichen Struktur.	10
2.6.	Erste Abbaustufen bei der Thermolyse von Metallhydraziden.	11
2.7.	Darstellung eines Ga ₄ N ₈ -Käfigs.	12
2.8.	Darstellung eines Amidoalans sowie eines Thermolyseproduktes mit Al ₆ N ₆ -Käfigstruktur.	12
3.1.	Schematische Darstellung der Synthese von R ₃ E-H←2N-N(H)R'-Addukten.	14
3.2.	Darstellung jeweils eines Moleküls von 1 , 9 , 15 , 16 und 31	18
3.3.	Vergleich der berechneten relativen Energien unterschiedlicher Isomere von Me ₃ Ga←NH(Me)NH ₂ und (t-Bu) ₃ Ga←NH ₂ -N(H)Me	22
4.1.	Reaktion von Trimethylalan mit Methylhydrazin unter Bildung von 5	25
4.2.	Dissoziation von 5 in Lösung	26
4.3.	Diskussion der Molekülstruktur von 5	28
4.4.	Reaktion von Trimethylalan mit <i>tert</i> -Butylhydrazin zu 6	29
4.5.	Diskussion der Molekülstruktur von 6	30
4.6.	Reaktion von Trimethylalan mit Phenylhydrazin zu 7	33
4.7.	Darstellung von 8 durch Thermolyse von 2	35
4.8.	Diskussion der Molekülstruktur von 8	36
4.9.	Reaktion von Trimethyl- und Triethylgallan mit Methylhydrazin zu 19 bzw. 22	37
4.10.	Darstellung verschiedener möglicher Isomere von 22 in Lösung.	39
4.11.	Darstellung eines Moleküls von 19 und 22	40
4.12.	Thermolyse von ER ₃ -Hydrazin-Addukten zu dimeren Hydraziden.	43
4.13.	Darstellung der <i>cis/trans</i> -Isomerie von 21 in Lösung.	44
4.14.	Schematische Darstellung des <i>cis/trans</i> -Austauschprozesses.	45
4.15.	Schematische Darstellung von 23 als <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomer sowie als fünfgliedriger Heterozyklus in Lösung.	45
4.16.	Darstellung eines Moleküls von 26	48

4.17. Diskussion der Molekülstruktur von 25	50
5.1. Thermolyse von 7 bzw. 23 unter Bildung von 32 bzw. 36	54
5.2. Schematischer Reaktionsverlauf der Thermolyse von Bis[di(<i>tert</i> -butyl)aluminium-methylhydrazid] (8) zu 33 in der Schmelze.	55
5.3. Diskussion der Molekülstruktur von 33	56
5.4. Thermolyse von Bis[di(<i>tert</i> -butyl)aluminium-methylhydrazid] (8) zu 34 unterhalb des "Schmelzpunktes".	58
5.5. Darstellung je eines Moleküls von 32 und 34	59
5.6. Thermogravimetriediagramm von 8	62
5.7. Darstellung der käfigartigen Verbindung 35	63
5.8. Darstellung eines Moleküls von 35 aus zwei unterschiedlichen Perspektiven	64
6.1. Addukte des Typs $R_3E \leftarrow H_2N-NHR$	65
6.2. Kristallstrukturanalytisch untersuchte Hydrazide.	66
6.3. In dieser Arbeit erhaltene Thermolyseprodukte.	67
6.4. Reaktionsschema der Synthese und Thermolyse von 8	69

1. Liste der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
Bu	Butyl
c-Pentan	Cyclopentan
d	Dublett
E	Element
EA	Elementaranalyse
EI	electron impact, Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
g	Gramm
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
h	Stunde
<i>i</i>-Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
m	Multipllett
Me	Methyl
M	Molmasse
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladung

1. Liste der verwendeten Abkürzungen

NMR	N uclear M agnetic R esonance
Ph	P henyl
ppm	parts per million
q	Q uartett
RT	R aumtemperatur
s	S ingulett
SF	S ummenformel
Smp.	S chmelzpunkt
t	T riplett
Tab.	T abelle
<i>t</i>-Bu	<i>tertiär</i> - B utyl
<i>t</i>-BuLi	1,6 M <i>tertiär</i> - B utyl l ithiumlösung in <i>n</i> -Pentan
TG	T hermogravimetrie

2. Einleitung

Hydrazinverbindungen mit den schweren Elementen der dritten Hauptgruppe zeigen aufgrund der faszinierenden Koordinationseigenschaften von Hydrazinliganden ein breites Spektrum sehr interessanter Struktur motive. Die Ausbildung vorwiegend heterozyklischer und käfigartiger Verbindungen beruht auf dem zwei-zähligen Charakter dieser Liganden mit freien Elektronenpaaren an benachbarten Stickstoffatomen^[1]. Das Interesse an der Erforschung von Organoelement-Hydraziden mit den Metallen Aluminium, Gallium und Indium im Hinblick auf ihre Synthesen, ihre Strukturen und ihre Eigenschaften gewinnt in jüngster Zeit zunehmend an Bedeutung, da diese Verbindungen prinzipiell geeignet sind, die entsprechenden Nitride unter relativ milden Bedingungen darzustellen^[2-12].

2.1. Physikalische Eigenschaften von AlN, GaN und InN und ihre Anwendung in der Technik

Die hexagonale Wurtzitstruktur, auch als α -Phase bezeichnet, ist die thermodynamisch stabilste Phase der drei bekannten Kristallmodifikationen von AlN, GaN und InN (auf sie beziehen sich die hier beschriebenen Eigenschaften^[13]). Die dichteste Kugelpackung der Atome und die tetraedrische Koordination führt zu hohen Gitterenergien. Aufgrund des kleinen Atomradius des Stickstoffatoms von nur 0,7 Å^[14] können sich kurze und damit starke kovalente Bindungen ausbilden. Die beispielsweise im Vergleich zu Arsen hohe Differenz der Elektronegativitäten zu den Metallen erhöht den ionischen Anteil der Bindung. Daraus resultieren nicht nur die großen Bandlücken der Nitride, sondern auch die hervorragenden chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise ihre hohen Schmelzpunkte weit über 2000 °C oder ihre Härte.^[15-17] Letztere äußert sich in Elastizitätskonstanten, die mit Ausnahme von InN, in der Größenordnung von Diamant liegen^[18-20]. Daher werden sie auch zum Teil als diamantartige Nitride bezeichnet^[21]. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1.: Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Nitride

Material	Nitride		
	InN	GaN	AlN
Kristallstruktur	Wurtzit	Wurtzit	Wurtzit
Schmelzpunkt T_s [° C]	2146	2791	3487
Bandlücke E_g [eV]	0,9	3,42	6,2

Aufgrund ihrer interessanten elektrischen und optoelektronischen Eigenschaften sind diese Nitride prädestiniert für Anwendungen in der Mikro- und Nanomechanik^[22-30]. Zum Beispiel stellt Aluminiumnitrid als elektrischer Isolator einen Werkstoff für hochfeuerfeste High-Tech-Keramiken dar^[31]. GaN als halbleitendes Material findet Anwendung bevorzugt als Ausgangsmaterial für blaue Leuchtdioden^[32]. Obwohl die erste epitaktische Abscheidung dieser Nitride nun schon rund 40 Jahre zurückliegt^[33], werden noch immer überraschende Ergebnisse erzielt. War man sich bisher sicher, die Bandlücken von AlN, GaN und InN zu kennen, musste der Wert für InN erst in jüngster Zeit revidiert werden. Für die Bandlücke von InN hatte sich ein Wert von 1,89 eV, entsprechend einer Wellenlänge von 653 nm, etabliert. In den Jahren 2001 bis 2003 lieferten Messungen einer Reihe unabhängiger Gruppen Ergebnisse, die diesen Wert auf höchstens 1 eV nach unten korrigierten. Die Tendenz geht zu einem Wert von $E_g(\text{InN}) = 0,9 \text{ eV}$ ^[34,35]. Somit ist der spektral abdeckbare Bereich theoretisch bis auf 1380 nm in das Infrarote hinein erweitert. Für die Anwendung von InN als Verbundbeschichtung zur Ausbeutesteigerung in Solarzellen ergeben sich so theoretische Wirkungsgrade von bis zu 70 Prozent^[36].

2.2. Darstellung von Gruppe III - Nitriden aus metallorganischen Vorläufermolekülen

Die Herstellung von Einkristallen aus GaN und AlN ist schon seit langem ein intensiv verfolgtes Ziel. Im Gegensatz zu herkömmlichen Halbleitern wie Silizium oder GaAs gelingt das Ziehen aus der Schmelze, wie zum Beispiel im Czochralski- oder Bridgeman-Verfahren, bei den Nitriden nicht^[37]. Grund dafür ist die Zersetzung der Verbindungshalbleiter weit unterhalb ihres Schmelzpunktes. Daher werden III/V-Halbleiter vorwiegend durch Abscheidung aus der Gasphase mittels MBE (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy) oder MOVPE (**M**etal **O**rganic **V**apor **P**hase **E**pitaxy) bzw. MOCVD (**M**etal **O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition) in Form dünner Schichten hergestellt. Die zum Schichtaufbau benötigten Atome liegen bei der MOVPE nicht isoliert, sondern wie bei allen CVD-Methoden (CVD = **C**hemical **V**apor **D**eposition) in Form von chemischen Verbindungen, sogenannten Vorstufen (Precursoren) vor, wie zum Beispiel Trimethylaluminium, Tri-(*tert*-

butyl)gallium oder Trimethylindium. Als Stickstoffquelle dient Ammoniak. Dieser wird wie die Metallverbindungen durch Trägergase in den Reaktorraum geführt und reagiert dort an den heißen Substratoberflächen mit den Metallorganen, wobei sich die Nitridüberzüge abscheiden. Als Transportgase werden Wasserstoff oder Stickstoff verwendet, die keinen direkten Einfluss auf die Reaktionsführung nehmen, sehr wohl aber auf die Thermodynamik und Kinetik im Reaktor^[38–40]. Am Beispiel der Umsetzung von Trimethylaluminium mit Ammoniak verdeutlicht die folgende Gleichung den von Wiberg *et al.* postulierten Reaktionsverlauf des oben beschriebenen Verfahrens^[31].

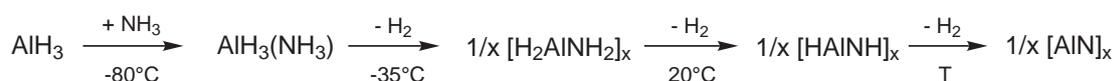


Abbildung 2.1.: Darstellung von polymerem Aluminiumnitrid nach Wiberg

Für eine möglichst effiziente und effektive Nitridherstellung erfordern die komplexen chemischen Vorgänge bei der MOVPE eine genaue Analyse. Zur Detektion instabiler Gasphasenbestandteile benötigt die Massenspektrometrie bei den in der MOVPE herrschenden Drücken von 30 mbar bis 1000 mbar jedoch einen enormen technischen Aufwand. Durch Zeitverzögerungen lassen sich dabei instabile Gasphasenbestandteile nur schwer nachweisen. Aus diesem Grund galt die MOVPE bezüglich der einzelnen Reaktionsschritte für die Produktion der Nitride lange Zeit als “black box”. Stringfellow erarbeitete Ende der 80er Jahre theoretische Analysen zu chemischen, kinetischen und thermischen Vorgängen^[41] und mittlerweile gilt der obige, von Wiberg postulierte Reaktionsweg aufgrund von Matrixisolationstechniken als weitgehend gesichert^[42].

2.3. Probleme und Nachteile der MOVPE bei der Nitridherstellung

In der Praxis herrschen bei der MOVPE im Reaktor Temperaturen von ca. 1000 °C^[4–7]. Allein aus diesem Grunde sind dem MOCVD-Verfahren nach der herkömmlichen Methode Grenzen gesetzt. Beispielsweise muss das Substratmaterial in der Lage sein, solch hohen Temperaturen standzuhalten. Die epitaktische Abscheidung ist ein Zusammenspiel vieler einzelner Reaktionsabläufe, die durch Hydrodynamik, Thermodynamik und Kinetik bestimmt werden. Man unterscheidet dabei zwischen Diffusionsprozessen in der Gasphase, homogenen Gasphasenreaktionen, Adsorption der reaktiven Moleküle durch Physisorption oder Oberflächendiffusionsprozessen^[43]. Aufgrund der Komplexität der Prozesse im Reaktionsraum sind inhomogene Strömungsverhältnisse nicht auszuschließen, was Un-

regelmäßigkeiten der Nitrid-Schichtdicke zur Folge haben kann. Weiterhin kann das Zusammenführen der Reaktionspartner in der Gasphase bei den herrschenden Reaktionsbedingungen dazu führen, dass ihr optimales stöchiometrisches Verhältnis nicht exakt eingehalten werden kann und dass es folglich durch unvollständige Eliminierungsprozesse der Organylreste am Metall zu Verunreinigungen der Nitridschicht durch Kohlenstoff kommt.

2.4. Die Suche nach der geeigneten Alternative

Um die oben genannten Probleme zu minimieren, richtet sich das Forschungsinteresse in jüngster Zeit zunehmend auf die Synthese sogenannter "single-source-precursor". Solche molekularen Vorläufermoleküle beinhalten den Stickstoff und das Metall bereits im richtigen stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1. Durch ihren Einsatz erhofft man sich eine Herabsetzung der Zersetzungstemperatur um einige hundert Grad. Die aggressive Reaktionsatmosphäre aufgrund der Verwendung von hochreaktivem, gasförmigem Ammoniak bei Temperaturen von ca. 1000 °C wäre nicht mehr erforderlich. Außerdem könnte so eine erhebliche Senkung der benötigten Energie erzielt werden. Als Precursor lassen sich zum einen Trihydrid-Element-Addukte wie z.B. $\text{AlH}_3 \leftarrow \text{NR}_3$ einsetzen, die über keine Metall-Kohlenstoffbindung verfügen oder Addukte von Trialkylelement-Verbindungen, bei denen die Alkylreste durch β -Hydrid-Eliminierung abgespalten werden können. Durch die Wahl der Alkylgruppen lassen sich bestimmte Eigenschaften der verwendeten Vorläufer in einem gewissen Bereich maßschneidern. Beispielsweise sollte hierbei auf die Bindungsenergie zwischen den Metallatomen und den Alkylgruppen geachtet werden. Denn organische Reste, die nicht rechtzeitig abgespalten werden, werden in die Schicht mit eingebaut. Ein weiteres Kriterium ist, dass bei großen oder verzweigten Alkylresten, wie beispielsweise *tert*-Butylgruppen, nach ihrer Abspaltung die gebildeten flüchtigen Alkane oder Alkene leichter vom Trägergasstrom abtransportiert werden als bei kleinen Resten^[44]. Verbindungen mit kleinen Organylresten, wie z.B. Trimethylgallium, besitzen in der Regel höhere Dampfdrücke, wodurch die Trägergasmenge verringert und Kondensation an Reaktorwänden verhindert werden kann. Weitere Gesichtspunkte bei der Wahl geeigneter Precursoren stellen z.B. deren möglichst geringe Toxizität oder hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser dar. Metallorganyle sind meist stark reaktiv bis hin zur Selbstentzündlichkeit. Das Vorhandensein von Oxiden oder Feuchtigkeit in den Vorstufen führt zu vermindeter Schichtqualität^[4-7,10]. Auf ihre Tauglichkeit als geeignete Precursoren wurden auch Elementamide und -imide ausführlich untersucht^[45-57].

2.5. Hydrazide als potentielle "Single-source"-Vorläufermoleküle

Unsere Arbeitsgruppe erforscht daher unter anderem die gezielte Synthese von Hydraziden. Ihr möglicher Einsatz als potentielle Precursoren für die Nitridherstellung basiert auf der Instabilität der N-N-Bindung von Hydrazinverbindungen. Einige Arbeitsgruppen haben sich bereits mit diesem Thema befasst, stets mit dem Ziel vor Augen, am Ende zu reinen III/V-Halbleiterschichten zu gelangen^[2-4,6-9,22,58]. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen sowie die Isolation und Charakterisierung von Zwischenstufen des thermischen Abbaus von Hydraziden gilt jedoch als weitgehend unerforscht.

2.6. Der "Stand der Technik"

Das erste hinreichend charakterisierte Aluminiumhydrazid wurde schon von Fetter in den frühen 60er Jahren beschrieben^[59], die Kristallstruktur wurde jedoch erst im Jahre 1997 von Park *et. al.* aufgeklärt^[60] (Abb.2.2). 1999 wurden von derselben Arbeitsgruppe zwei dazu strukturanaloge Hydrazide mit N,N-Diphenylhydrazin als Liganden^[61] beschrieben.

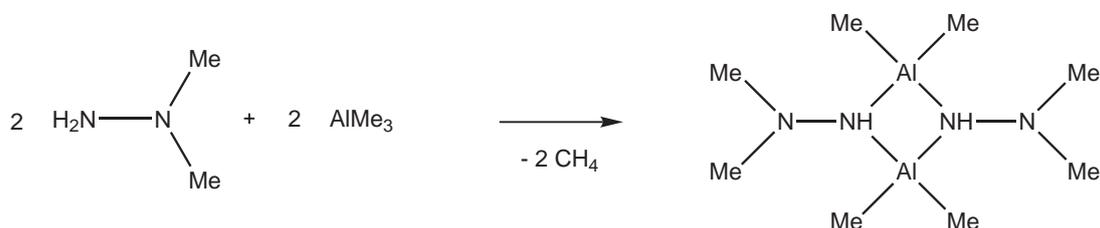


Abbildung 2.2.: Das erste literaturbekannte Aluminiumhydrazid von Fetter.

Zwei Jahre vor Parks Veröffentlichungen synthetisierten Neumayer und Cowley mit N,N-Diphenylhydrazin ein ebenfalls zu Feters Verbindung strukturanaloges Galliumhydrazid mit Ethylsubstituenten am Metall. Sie setzten auch Trimethylgallium mit N,N-Diphenylhydrazin um und postulierten als Strukturmotiv in dem erhaltenen Produkt ein Trimer mit sechs gliedrigem Heterozyklus als Grundgerüst. Den eindeutigen Beweis für das Vorliegen der Gallium- und Aluminiumverbindung als viergliedriges Dimer erbrachten jedoch Park *et. al.* 1997 mittels Kristallstrukturanalyse. Die Synthese von Indiumhydraziden ist dagegen ein sehr junges Forschungsgebiet. Nöth und Seifert publizierten 2002 einen salzartigen Vertreter dieser Verbindungsklasse^[62] und im Jahre 2003 berichteten Gladfelter *et. al.* vom ersten neutralen Indiumhydrazid^[63] (Abb.2.3).

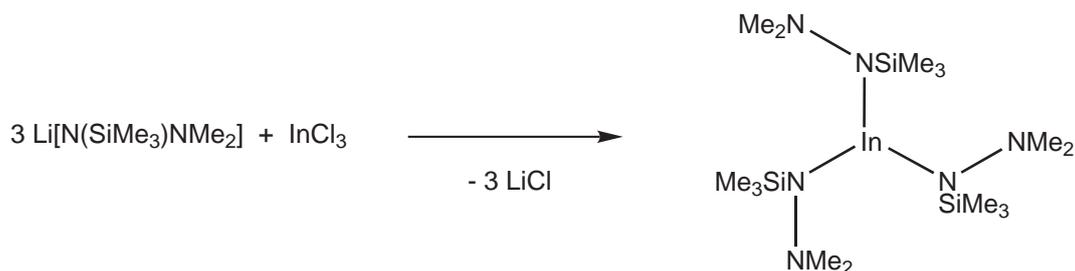


Abbildung 2.3.: Das erste publizierte neutrale Indiumhydrazid.

In unserer Arbeitsgruppe haben Jens Molter, Christian Emden und Andreas Vogelpohl einen großen Beitrag zur Entwicklung von geeigneten Syntheserouten und zur systematischen Darstellung von Aluminium-, Gallium- und Indiumhydraziden geleistet^[64–66]. Aufgrund ihrer und der Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen erwiesen sich für die Hydrazid-Darstellung fünf verschiedene Synthesemethoden als geeignet:

- 1) Die Reaktion lithierter Hydrazinderivate mit Dialkylelementhalogeniden oder die Adduktbildung von Dialkylelementhalogeniden mit Hydrazinderivaten und anschließende Umsetzung mit Butyllithium stellt eine Möglichkeit dar. In diesem Fall ist die Salzeliminierung die Triebkraft der Reaktion^[62,67–72]. Bei dieser Reaktionsführung sind allerdings aufgrund der nötigen Abtrennung großer Mengen von dabei ausgefallenen Salzen im Allgemeinen keine hohen Ausbeuten zu erzielen.
- 2) Eine andere Methode ist die Reaktion von Trialkylelementverbindungen bzw. Dialkylelementhydriden mit Hydrazinderivaten, die über eine NH-Funktion verfügen, wobei sich unter Entweichen des entsprechenden Alkans bzw. elementaren Wasserstoffs das entsprechende Hydrazid bildet^[62,63,68,69,71,73,74].
- 3) Desweiteren lassen sich Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung oder 2,3-Diazabutadienderivate mit zwei konjugierten Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen einsetzen, die unter Hydroaluminierung zum jeweiligen Hydrazid reagieren^[66,75,76].
- 4) Der Austausch von Amido- versus Hydrazido-Liganden, der mit dem Entweichen elementarem Wasserstoffs einher geht^[77], stellt eine bisher äußerst selten eingesetzte Methode dar.
- 5) Ein eleganter Weg verläuft über die Synthese von Metallorganyl-Hydrazin-Addukten^[60,61,67,74,77–85]. Versuche im Rahmen dieser Arbeit zeigten, dass sich im

Fälle von ER_3 -Hydrazin-Addukten das gewünschte Produkt durch Thermolyse unter Freisetzung des entsprechenden Alkans erhalten lässt. Die so dargestellten Hydrazide liegen in sehr reiner Form vor und die Ausbeuten sind sehr hoch, da auf diesem Wege keine eventuell gebildeten Nebenprodukte durch Filtration oder Rekristallisation entfernt werden müssen^[80].

2.7. Strukturvarianten der Hydrazide

Im festen Zustand liegen die gebildeten Hydrazide in den meisten Fällen aufgrund von Wechselwirkungen der Metallatome mit den freien Elektronenpaaren am Stickstoff als Dimer in Form von vier-, fünf- oder sechsgliedriger Heterozyklen vor. Die Vierringe sind alternierend aus Stickstoff- und Metallatomen aufgebaut und besitzen zwei exozyklische Stickstoff-Stickstoff-Bindungen. Beispielsweise bilden alle bisher bekannten N,N-disubstituierten Hydrazide Vierringe aus und auch alle Indiumhydrazide, die in der Literatur bekannt sind, besitzen die gleiche Struktur. Bei den meisten Vertretern dieses Strukturtyps liegt in der Mitte des viergliedrigen Heterozklus ein Inversionszentrum. Zwei Verbindungen dieser Art, ein Indium-^[79] sowie ein Galliumhydrazid^[66], stellen aufgrund ihrer *cis*-ständigen Hydrazinliganden und einer zweizähligen Drehachse senkrecht zur Molekülebene eine Ausnahme dar. Bei Hydraziden mit fünfgliedrigem Ring liegt jeweils ein endozyklischer Hydrazinligand des Typs H_2N-NR und ein exozyklischer Ligand des Typs $HN-NHR$ vor. Der Sechsring wird inversionssymmetrisch aus zwei identischen monomeren Bruchstücken mit zwei endozyklischen Hydrazinliganden aufgebaut. Quantenchemische Rechnungen, die für Aluminiumhydrazide durchgeführt wurden^[72] ergeben als energetisch günstigste Form den fünfgliedrigen Heterozyklus.

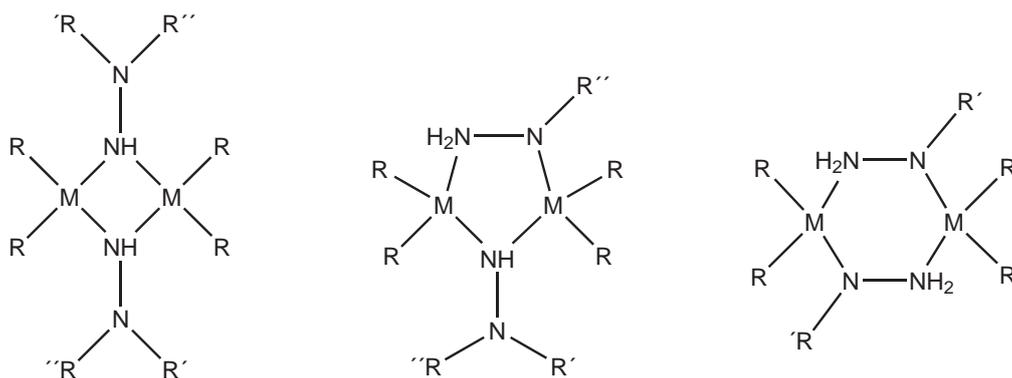


Abbildung 2.4.: Strukturvarianten dimerer Elementhydrazide.

Die sich tatsächlich ausbildende Struktur kann als Kompromisslösung verschiedener Faktoren angesehen werden. Dies sind zum einen elektrostatische Anziehungs-

2. Einleitung

kräfte zwischen den negativ geladenen Stickstoff- und den positiv geladenen Metallatomen sowie transannulare Abstoßungskräfte zwischen gleichartig geladenen Atomen. Zum anderen nehmen die Substituenten am Metall und die des Hydrazinliganden aufgrund sterischer Wechselwirkungen Einfluss auf die Strukturbildung und führen bevorzugt zu viergliedrigen Heterozyklen. Aluminiumhydrazide mit fünfgliedriger Ringstruktur lassen sich in der Literatur nur in drei Fällen^[72],^[68] und für Galliumhydrazide nur in einem Fall^[78] finden. Hydrazide mit sechsgliedrigem Grundgerüst erhielt Molter in zwei Fällen durch die Behandlung eines Adduktes aus Di(*tert*-butyl)aluminiumchlorid und Trimethylsilylhydrazin mit *n*-Butyllithium sowie durch den Einsatz von Di-(*tert*-butyl)aluminiumhydrid und freiem Hydrazin^[64]. Weiterhin wurde von ihm ein monomeres Hydrazid dargestellt, das von dem beschriebenen klassischen Vier-, Fünf- bzw. Sechsringschema abweicht^[76]. Nöth und Seifert isolierten ein Galliumhydrazid mit bipyklischer Struktur^[62]. Sein dazu strukturanaloges Indiumhydrazid stellte ich im Rahmen meiner Diplomarbeit^[86] dar (Abb.2.5).

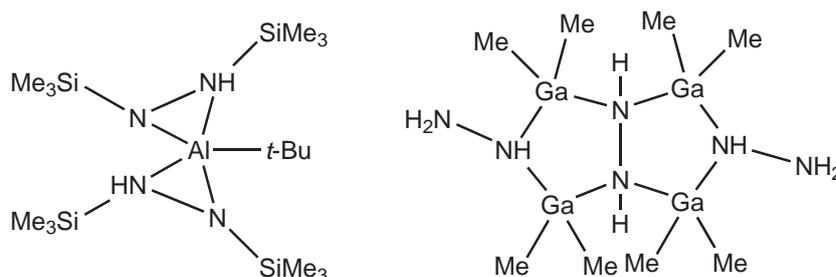


Abbildung 2.5.: Beispiele für Hydrazide mit einer außergewöhnlichen Struktur^[62,64,76].

Hydrazide, die nicht dimer vorliegen, besitzen eher kleine Substituenten am Metall. Offensichtlich ist die mögliche Strukturvielfalt bei Hydraziden mit kleinen Substituenten weitaus größer als bei Vertretern mit großen Alkylgruppen. Hierbei sei angemerkt, dass das Alkylaluminiumhydrazid *t*-Bu-Al[N(SiMe₃)NHSiMe₃]₂ in obiger Abbildung am Metall nur eine *tert*-Butylgruppe trägt, sodass hier sterische Wechselwirkungen nur eine geringe Rolle spielen sollten. Weitere “Exoten” in der Chemie der Hydrazide lassen sich auf dem Wege der schon zuvor beschriebenen Synthesemethode 4) darstellen^[64,66,73,75]. In diesen Fällen ist jedoch die Ausbildung von Dimeren z.B. aufgrund der Zweifachfunktionalisierung der eingesetzten Hydrazinderivate nicht zu erwarten oder gar nicht möglich.

2.8. Zielsetzung

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit stellte die Synthese von Hydraziden als geeignete Vorläuferverbindungen zur Abscheidung von AlN oder GaN dar. Die Aufklärung ihrer Molekülstrukturen sowie die Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens ist dafür unerlässlich. Der in Abb. 2.1. wiedergegebene Mechanismus von Wiberg^[31] für die Reaktion von AlH_3 mit Ammoniak beinhaltet als erste Stufe ein $\text{H}_3\text{Al}\leftarrow\text{NH}_3$ -Addukt. Deshalb sollte für die Reaktion von Trialkylmetallverbindungen mit Hydrazinderivaten zunächst untersucht werden, ob sich analoge Hydrazin-Addukte bilden und isolieren lassen. In der Literatur wurden solche Komplexe vom Typ $\text{R}_3\text{E}\leftarrow\text{H}_2\text{N-NHR}'$ mit drei gleichen Alkylresten am Metall bisher nicht beschrieben. Möglicherweise kommen sie bereits als Vorläuferverbindungen für CVD-Verfahren in Frage. Ließen sie sich durch gelinde Erwärmung unzersetzt in die Gasphase überführen, wäre das Kriterium eines stöchiometrischen 1 : 1 - Verhältnisses von Metallorganyl und Hydrazineinheit erfüllt. Eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung solcher Verbindungen stellt natürlich ihre möglichst einfache Handhabung und die Vermeidung von Folgereaktionen dar.

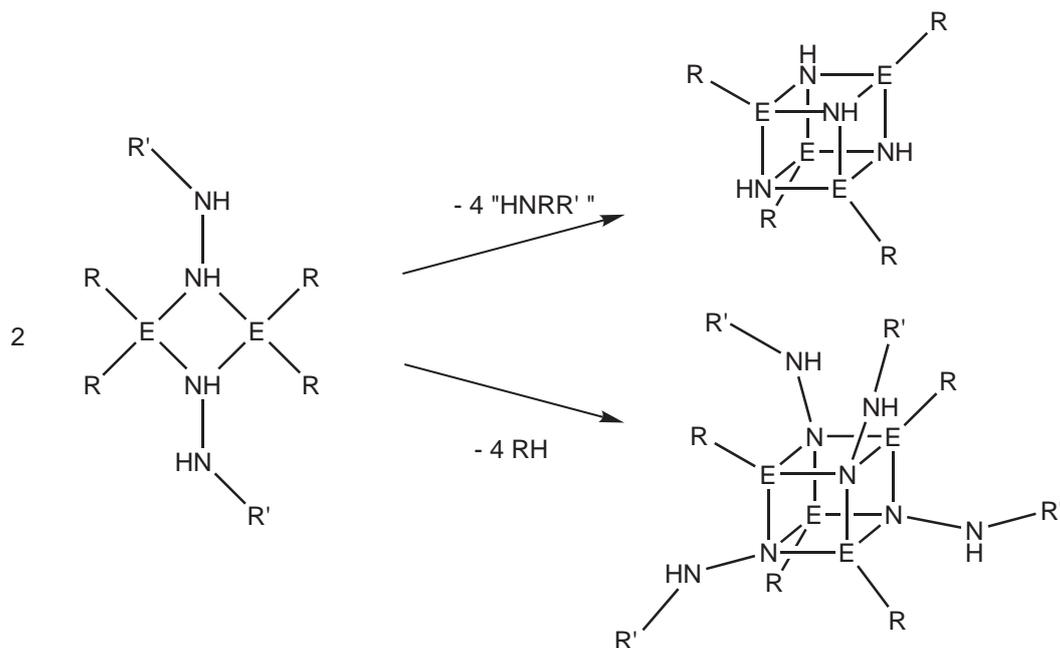


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung zu erwartender erster Abbaustufen bei der Thermolyse von Metallhydraziden.

Darüberhinaus sollte das Thermolyseverhalten solcher Addukte detailliert untersucht werden. Das Verständnis ihres thermischen Abbaus ist wichtig, um mit ihnen im Hinblick auf die Probleme herkömmlicher CVD-Verfahren einen effizienten

2. Einleitung

Weg der Nitridherstellung zu finden. Der von Wiberg beschriebene Reaktionsmechanismus in Abb. 2.1. zeigt außerdem, dass der thermische Abbau bis hin zum Aluminiumnitrid über mehrere Zwischenstufen erfolgt^[31]. Aufgrund der thermolytischen Abspaltung einer am Metall gebundenen Alkylgruppe und einer somit freiwerdenden Koordinationsstelle, lassen sich ausgehend von dimeren Hydraziden als erste Abbaustufe, je nach Stabilität der N-N-Bindung im Hydrazinliganden, Verbindungen mit käfigartiger Struktur erwarten, wie sie in Abb. 2.6. für das Beispiel eines viergliedrigen Hydrazides gezeigt sind. Einen ersten Hinweis auf die Existenz solcher Zwischenstufen erbrachten Peters *et. al.*, in dem sie Trimethylgallium mit Phenylhydrazin in Toluol reagieren ließen und das Reaktionsgemisch anschließend unter Rückfluss kochten^[58] (Abb. 2.7.).

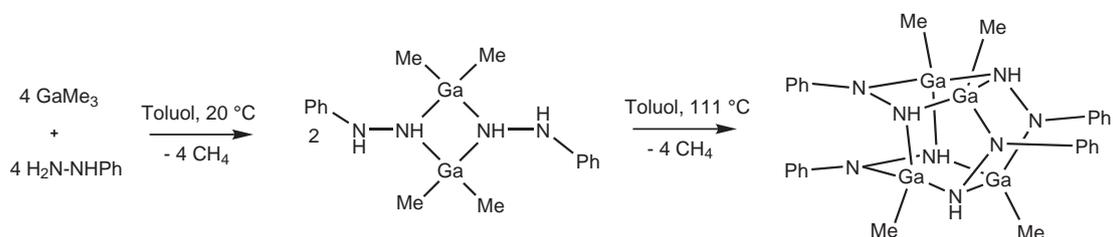


Abbildung 2.7.: Darstellung eines Ga₄N₈-Käfigs aus Trimethylgallium und Phenylhydrazin.

Die Kristallstruktur des zunächst gebildeten dimeren Hydrazid wurde bisher zwar noch nicht publiziert, die Struktur der Käfigverbindung wurde jedoch aufgeklärt. Bei der Bildung des Ga₄N₈-Käfigs bleibt die Stickstoff-Stickstoff-Bindung erhalten. Während meiner Diplomarbeit^[86] klärte ich die Molekülstrukturen von Verbindungen auf, die sich bei der Thermolyse von Bis[di(*tert*-butyl)aluminiumhydrazid] bildeten.

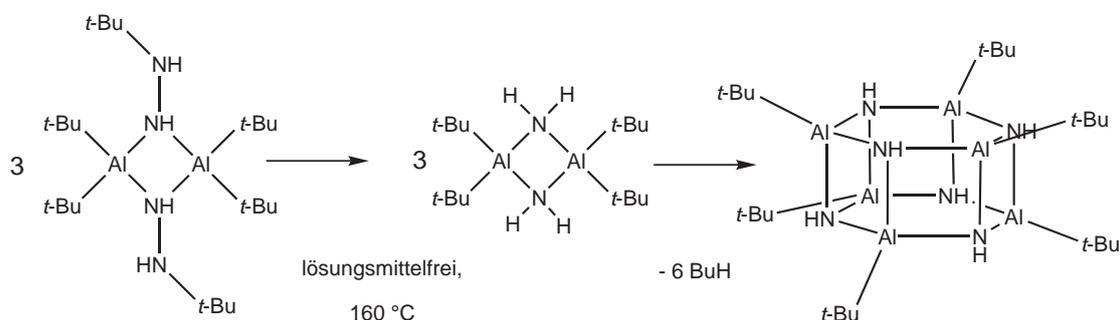
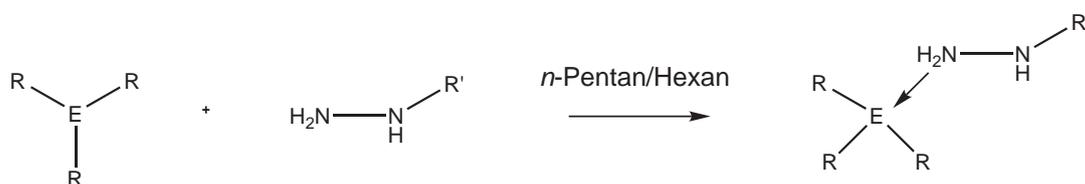


Abbildung 2.8.: Darstellung eines Amidoalans sowie eines Thermolyseproduktes mit einer Al₆N₆-Käfigstruktur aus der Zersetzung eines dimeren Aluminiumhydrazides.

Im Gegensatz zu der von Peters vorgestellten Thermolyse^[58] öffnete sich in diesem Fall bereits im ersten Schritt die Stickstoff-Stickstoff-Bindung. Die Struktur- bildung der Folgeprodukte wird naturgemäß erheblich davon beeinflusst, ob beim thermischen Abbau von Hydraziden als erstes die Stickstoff-Stickstoff-Bindungen oder die Metall-Kohlenstoff-Bindungen aufgebrochen werden. Diese Arbeit sollte helfen, durch die systematische Variation von Metallen und Hydrazinen, solche Phänomene besser zu verstehen und somit einen Beitrag für das Verständnis der Reaktionsprozesse bei der Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium, Gallium und Indium zu leisten.

3. Synthese von $R_3E \leftarrow NH_2-N(H)R'$ -Addukten

In dieser Versuchsreihe wurden verschieden substituierte Trialkylmetallverbindungen der Elemente Aluminium, Gallium und Indium mit Hydrazinen umgesetzt, um die Auswirkungen verschieden großer Reste am Metall und am Hydrazin auf die Reaktivität der eingesetzten Verbindungen zu untersuchen und um die Molekülstrukturen der gebildeten Produkte aufzuklären. Wenn im Folgenden von Hydrazinen die Rede ist, sind die Derivate Methylhydrazin, *tert*-Butylhydrazin und Phenylhydrazin gemeint, die im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurden. Die Addukte vom Typ $R_3E \leftarrow H_2N-N(H)R'$ repräsentieren den ersten Schritt bei der Reaktion von Trialkylelementverbindungen ($E = Al, Ga, In$) mit Hydrazinen. Abb. 3.1. liefert einen Überblick über die eingesetzten Edukte und stellt die Reaktion zum jeweiligen Addukt schematisch dar.



$E = Al; R = Me; R' = t\text{-Bu}: \quad 1$	$E = Ga; R = i\text{-Pr}; R' = Ph: \quad 15$
$E = Al; R = t\text{-Bu}; R' = Me: \quad 2$	$E = Ga; R = t\text{-Bu}; R' = Me: \quad 16$
$E = Al; R = t\text{-Bu}; R' = t\text{-Bu}: \quad 3$	$E = Ga; R = t\text{-Bu}; R' = t\text{-Bu}: \quad 17$
$E = Al; R = t\text{-Bu}; R' = Ph: \quad 4$	$E = Ga; R = t\text{-Bu}; R' = Ph: \quad 18$
$E = Ga; R = Me; R' = Me: \quad 9$	$E = In; R = Me; R' = Me: \quad 27$
$E = Ga; R = Me; R' = t\text{-Bu}: \quad 10$	$E = In; R = Me; R' = t\text{-Bu}: \quad 28$
$E = Ga; R = Et; R' = Me: \quad 11$	$E = In; R = t\text{-Bu}; R' = Me: \quad 29$
$E = Ga; R = Et; R' = t\text{-Bu}: \quad 12$	$E = In; R = t\text{-Bu}; R' = t\text{-Bu}: \quad 30$
$E = Ga; R = i\text{-Pr}; R' = Me: \quad 13$	$E = In; R = t\text{-Bu}; R' = Ph: \quad 31$
$E = Ga; R = i\text{-Pr}; R' = t\text{-Bu}: \quad 14$	

Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Synthese von $R_3E \leftarrow 2N-N(H)R'$ -Addukten.

Im Allgemeinen lassen sich solche Addukte synthetisieren, indem man eine Lösung des Metallorganyls in *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan vorlegt und das jeweilige Hydrazin unter Kühlung zutropft. Oftmals lässt sich hierbei die Adduktbildung durch eine sofortige Trübung der Reaktionslösung beobachten (die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 3.1. zusammengefasst bzw. dem experimentellen Teil zu entnehmen). In vielen Fällen ließ sich durch gezielte Reaktionsführung in der Kälte die Sekundärreaktion (Alkaneliminierung) zum Hydrazid vermeiden, sodass die entsprechenden Addukte zu isolieren und zu charakterisieren waren. Die Produkte sind farblose Feststoffe, deren Schmelzpunkte jedoch in manchen Fällen weit unterhalb 0 °C liegen. Die Umsetzungen zum jeweiligen Addukt verlaufen quantitativ, daher lassen sich bei der Synthese im Allgemeinen sehr hohen Ausbeuten erzielen. Leider lassen sich aber die entsprechenden Verbindungen nicht immer isolieren. Besonders bei Edukten mit kleinen organischen Resten, z.B. bei der Reaktion von AlMe₃ mit Methylhydrazin, lässt sich unter den zur Verfügung stehenden Laborbedingungen die Stufe des Adduktes nicht abfangen und die Reaktion zum Hydrazid vermeiden. Selbst bei Temperaturen von ca. – 50 °C setzt eine deutlich zu erkennende Gasentwicklung ein, die auf das Entweichen von Methan zurückzuführen ist und auf die Reaktion zum Hydrazid hinweist. Im Gegensatz dazu erweisen sich die Verbindungen mit großen organischen Substituenten auch bei Raumtemperatur als stabil und reagieren erst unter Thermolysebedingungen weiter. Thermolyse bezeichnet im Rahmen dieser Arbeit alle Eliminierungsreaktionen, die oberhalb von Raumtemperatur stattfinden und erst durch das Zuführen thermischer Energie einsetzen. Beispielsweise lassen sich alle Tri(*tert*-butyl)element-Hydrazin-Addukte (**2 - 4**, **16 - 18**, **29 - 31**) problemlos bei Raumtemperatur handhaben und lagern. Sie lassen sich sogar unter gelinder Erwärmung durch Sublimation reinigen, wobei sie sich in Form farbloser Kristalle abscheiden. Aus diese Eigenschaft lässt sich folgern, dass sie sich unzersetzt in die Gasphase überführen lassen. Für die praxisbezogene Forschung im Hinblick auf die potentielle Verwendung für CVD-Verfahren stellt dies einen wichtigen und vielversprechenden Ansatz dar.

Tabelle 3.1. gibt einen Überblick über alle Verbindungen, die bereits bei sehr milden Temperaturen bzw. sogar unter Kühlung zum jeweiligen Hydrazid reagieren. Dies ist besonders bei Trialkylmetallverbindungen mit kleinen organischen Resten der Fall. Im Hinblick auf die eingesetzten Hydrazine zeigt sich Phenylhydrazin als äußerst reaktiv. Mit Trimethylaluminium, -gallium und -indium ließ sich bisher kein EMe₃-Phenylhydrazin-Addukt isolieren, ebenso wenig mit Triethylgallium. Auffällig ist im Falle der EMe₃-Phenylhydrazin-Addukte auch, dass sie im Vergleich zu ihren Methyl- und (*tert*-Butyl)hydrazin-analoga vergleichsweise niedrige Schmelzpunkte besitzen. Für die gezielte Hydrazid-Synthese ist weniger Energie nötig. Im Vergleich der jeweiligen Hydrazine sind die Addukte mit (*tert*-Butyl)hydrazin-Liganden die thermisch stabilsten Verbindungen.

3. Synthese von $R_3E\leftarrow NH_2-N(H)R'$ -Addukten

Tabelle 3.1.: Bezeichnung, Eigenschaften und 1H -NMR-Daten der Addukte des Typs $R_3E\leftarrow N(H)_2N(H)R'^a$

Strukturtyp	Nr	KS	T_s [°C]	1H -NMR δ (R) =	1H -NMR δ (NH) =	1H -NMR δ (NH ₂) =	1H -NMR δ (R') =	$^3J_{H-H}$ [Hz] (HN - CH)	$^3J_{H-H}$ [Hz] (HN - NH)	$^3J_{H-H}$ [Hz] (HC - CH)
MegAl \leftarrow (H) ₂ NN(H)Me	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷
MegAl \leftarrow N(H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	1	✓	ca. -30	-0.38 (s)	2.67 (bs)	3.08 (bs)	0.50 (s)	○	—	○
MegAl \leftarrow (H) ₂ NN(H)Ph	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷
(<i>t</i> -Bu) ₃ Al \leftarrow (H) ₂ NN(H)Me	2	✓	52	1.15 (s)	2.88 (q)	3.30 (bs)	1.66 (d)	5.6	—	○
(<i>t</i> -Bu) ₃ Al \leftarrow (H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	3	✓	69	1.24 (s)	2.92 (t)	3.84 (d)	0.56 (s)	○	5.8	○
(<i>t</i> -Bu) ₃ Al \leftarrow (H) ₂ NN(H)Ph	4	✓	ca. 15	1.18 (s)	5.24 (t)	4.28 (d)	6.95 - 6.12	○	4.2	○
MegGa \leftarrow N(H)N(H) ₂ (Me)	9	✓	ca. 0	-0.27 (s)	2.63 (m)	2.35 (d)	1.72 (d)	6.2	4.8	○
MegGa \leftarrow (H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	10	✓	65	0.07 (s)	2.62 (t)	2.91 (d)	0.51 (s)	○	5.2	○
MegGa \leftarrow (H) ₂ NN(H)Ph	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷
Et ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)Me	11	×	ca. -45	1.39 (t), 0.42 (q)	2.52 (bs)	2.38 (bs)	1.71 (d)	6.0	—	8.2
Et ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	12	×	ca. -20	1.44 (t), 0.58 (q)	2.64 (t)	3.16 (d)	0.56 (s)	○	5.8	8.2
Et ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)Ph	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷	↷
(<i>i</i> -Pr) ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)Me	13	×	ca. -25	1.38 (d), 0.99 (sep)	2.60 (bs)	2.60 (bs)	1.73 (d)	6.0	○	7.2
(<i>i</i> -Pr) ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	14	×	ca. -25	1.42 (d), 0.88 (sep)	2.63 (bs)	3.38 (bs)	0.59 (s)	○	—	7.4
(<i>i</i> -Pr) ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)Ph	15	✓	ca. -20	1.37 (d), 0.93 (sep)	4.76 (t)	3.46 (d)	7.0 - 6.16	○	5.0	7.2
(<i>t</i> -Bu) ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)Me	16	✓	42	1.23 (s)	2.70 (bs)	3.07 (bs)	1.78 (d)	4.6	—	○
(<i>t</i> -Bu) ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	17	✓	44	1.30 (s)	2.77 (bs)	3.58 (bs)	0.62 (s)	○	—	○
(<i>t</i> -Bu) ₃ Ga \leftarrow (H) ₂ NN(H)Ph	18	✓	ca. 10	1.24 (s)	4.89 (bs)	3.67 (bs)	7.0 - 6.2	○	—	○
MegIn \leftarrow (H) ₂ NN(H)Me	27	×	ca. -50	-0.22 (s)	2.23 (bs)	2.23 (bs)	1.68 (d)	6.6	—	○
MegIn \leftarrow (H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	28	✓	ca. -30	-0.04 (s)	2.36 (bs)	2.54 (bs)	0.61 (s)	○	—	○
(<i>t</i> -Bu) ₃ In \leftarrow (H) ₂ NN(H)Me	29	✓	ca. 20	1.38 (s)	2.62 (bs)	2.62 (bs)	1.77 (d)	6.2	—	○
(<i>t</i> -Bu) ₃ In \leftarrow (H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	30	✓	ca. 20	1.42 (s)	2.63 (t)	3.30 (d)	0.56 (s)	○	5.4	○
(<i>t</i> -Bu) ₃ In \leftarrow (H) ₂ NN(H)Ph	31	✓	ca. -10	1.37 (s)	4.87 (t)	3.49 (d)	7.0 - 6.2	○	4.0	○

^aZeichenerklärung: T_s = Schmelztemperatur; sep = Septett; ↷ = reagiert weiter; × = noch nicht gelungen; ✓ = gelungen; ○ = nicht möglich; — = nicht beobachtet; KS = Kristallstruktur

Die ^1H -NMR-Spektren der Addukte stehen alle im Einklang mit den erwarteten Aufspaltungsmustern. In der Tabelle 3.1. sind die chemischen Verschiebungen ihrer jeweiligen ^1H -NMR-Signale aufgeführt. Die Signale der an das Metallatom gebundenen Alkylgruppen sind im Vergleich zu den anderen Signalen zu hohem Feld verschoben und liegen in allen Fällen zwischen $\delta = 1,42$ und $-0,4$ ppm. Die Methyl- und (*tert*-Butyl)gruppen ergeben Singulets, die Ethylgruppen ein Triplet sowie ein Quartett und die *iso*-Propylsignale ein Dublett und ein Septett in den entsprechenden Intensitätenverhältnissen. Die $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstanten sind ebenfalls in Tab. 3.1. angegeben und liegen bei ca. 7,4 Hz. Oftmals lässt sich auch eine Kopplung der NH- bzw. NH_2 -Protonen über die N-N-Bindung erkennen, die sich durch eine Dublett- bzw. Triplet-Aufspaltung bemerkbar macht. Besonders deutlich lässt sich das bei den ER_3 -(*tert*-Butyl)- und -Phenylhydrazin-Addukten detektieren, bei denen eine $^3J_{\text{H-H}}$ Kopplung zwischen den NH-Protonen und den Protonen des Organylsubstituenten ausgeschlossen ist. Andernfalls liegen die Signale der Protonen an den Stickstoffatomen als breite Singulets vor. Der typische chemische Verschiebungsbereich der NH-Signale erstreckt sich von $\delta = 5,3$ ppm für das NH-Proton des Phenylhydrazinliganden von **4** bis zu 2,23 ppm für die NH- und NH_2 -Protonen des Methylhydrazin-Liganden von **27**, wobei in diesem Fall die Signale in Form eines breiten Singulets mit einer Schulter zusammenfallen. Auffällig ist der entschirmende Effekt der Arylgruppen bei den Addukten mit Phenylhydrazin, der sich durch die Tieffeld-Verschiebung der NH-Signale bemerkbar macht. Die Peaks der *meta*- und *para*-Phenylprotonen spalten zu *pseudo*-Triplets im Bereich von ca. $\delta = 7,0$ ppm auf und die jeweiligen Dubletts der *ortho*-Phenylprotonen, die im Vergleich zu den anderen Phenylsignalen um ca. 1 ppm nach höherem Feld verschoben sind, liegen bei $\delta = 6,0$ ppm. Durch den Vergleich ihrer chemischen Verschiebung lässt sich für die jeweils zu einem Dublett aufspaltenden Methyl-Signale der ER_3 -Methylhydrazin-Addukte ein schmaler Bereich von $\delta = 1,6 - 1,8$ ppm festlegen. Bei diesen Verbindungen spalten die Signale der koppelnden NH-Protonen zu Quartetts auf bzw. sind aufgrund der zusätzlichen Kopplung zur NH_2 -Gruppe als Multipletts zu erkennen. Die Singulets der am Stickstoff gebundenen *tert*-Butylgruppen liegen ebenfalls in allen beobachteten Fällen in einem schmalen Bereich bei $\delta = 0,6$ ppm.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden viele der hier vorgestellten Addukte für die Molekülstrukturanalyse in Form von Einkristallen erhalten. In einigen Fällen war hierfür die Umkristallisation der Rohprodukte nötig, oder die Einkristalle ließen sich durch Sublimation züchten. Doch besonders bei den Verbindungen, die schon bei ca. -30 °C als farblose Öle vorliegen, gestaltete sich die Präparation der Kristalle äußerst schwierig. Aufgrund der Eigenschaft, sich trotz ständiger Kühlung binnen weniger Sekunden nach der Entnahme aus dem Kristallisationskolben zu verflüchtigen, war es beispielsweise im Falle der Et_3Ga -Hydrazin-Addukte bisher nicht möglich, sie röntgenographisch zu vermessen.

3.1. Molekülstrukturen der Addukte

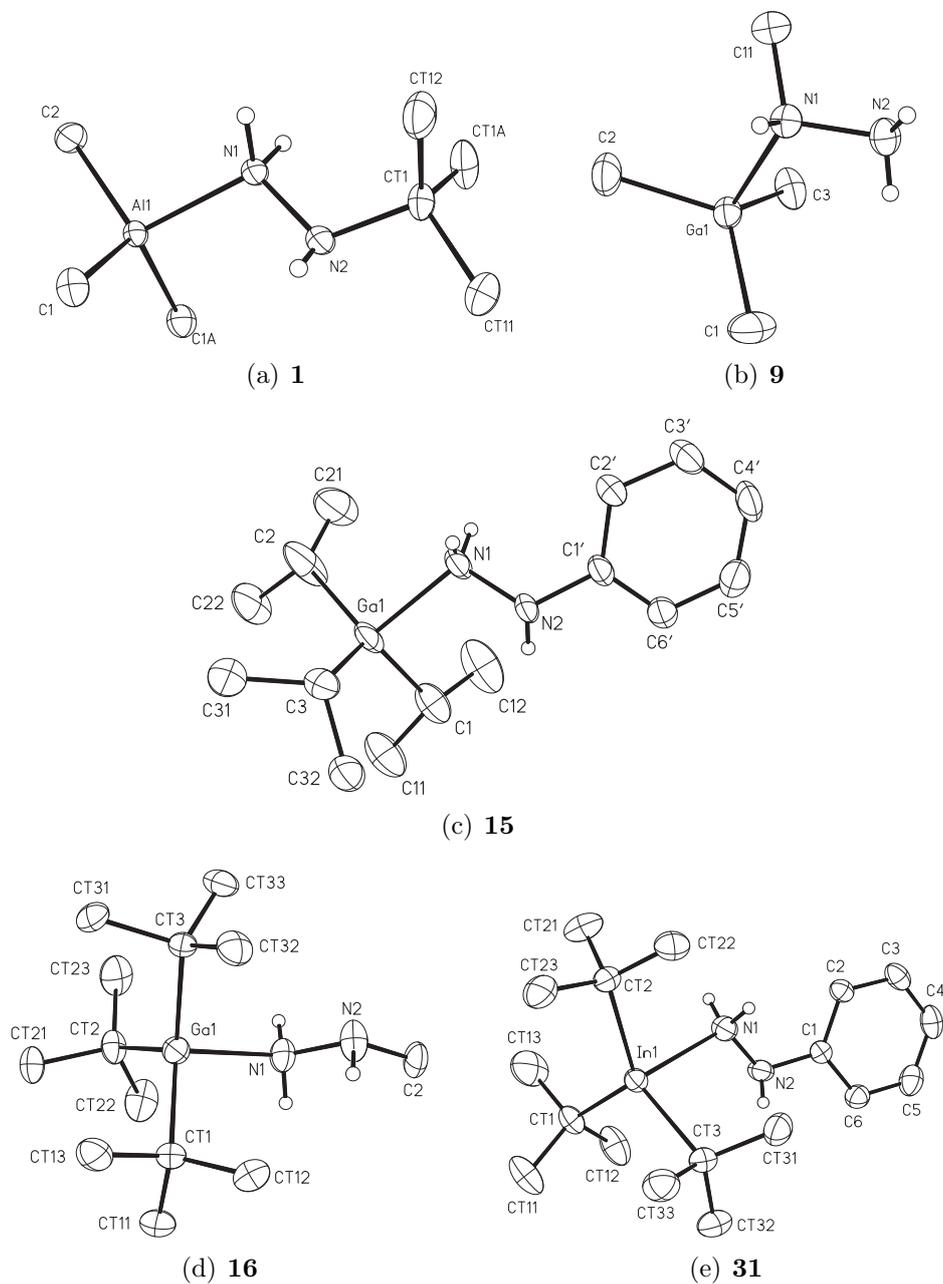


Abbildung 3.2.: Darstellung jeweils eines Moleküls von **1**, **9**, **15**, **16** und **31**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

In Abb. 3.2. sind zur Veranschaulichung einige ausgewählte Addukte stellvertretend für die jeweils isotypen Verbindungen dargestellt. Tab. 3.2 enthält die wichtigsten Bindungslängen und -winkel. Mit Ausnahme von Verbindung **9** koordiniert der Hydrazinligand immer über die sterisch weniger belastete NH_2 -Gruppe. Verbindung **9** ist das bisher einzige Addukt, bei dem die Koordination des Hydrazinliganden über das organylsubstituierte Stickstoffatom erfolgt. Da Methylamin durch den negativen induktiven Effekt der Methylgruppe stärker basisch wirkt als Ammoniak, liegt auch die höhere Basizität des Methylhydrazinliganden an dem Stickstoffatom N1, das die Methylgruppe trägt. Die Koordination von N1 an das Galliumatom entspricht somit der eigentlich für solche Addukte erwarteten Konstitution. In allen anderen Addukten ist dies aufgrund von sterischen Wechselwirkungen der Alkylgruppen die energetisch weniger günstige Anordnung, sodass die Koordination über das NH_2 -Stickstoffatom erfolgt. Hierzu wurden auch quantenchemische Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel erläutert werden.

Die Metallatome weisen so eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Aufgrund der sterischen Abstoßung der Alkyl- bzw. Arylgruppen sind die Winkel zwischen ihnen im Vergleich zum Tetraederwinkel mit Werten zwischen 115 und 118° etwas aufgeweitet. Die Hydrazinliganden sind gegebenüber den Resten am Metall so angeordnet, dass ihre organischen Reste zu den Substituenten am Metall einen möglichst großen Abstand einnehmen. Im Fall der Methyl- und (*tert*-Butyl)hydrazinliganden stehen die jeweiligen Reste in ideal gestaffelter Position. In Verbindung **16** (Abb. 3.2.) liegen die Atome C2, N2, N1, Ga1, Ct2 und Ct21 auf einer kristallografischen Spiegelebene. Das Wasserstoffatom an N2 besetzt die dargestellte Position demnach nur zu 50%. Folglich sind für die C-E-N-Winkel jeweils zwei Werte zu finden, die im Bereich zwischen 93 und 105° liegen. Während die Stickstoffatome N1 tetraedrisch umgeben sind, weisen die Atome N2 eine pyramidale Anordnung der Substituenten auf. Bei den Addukten mit Phenylhydrazinliganden ist dies ein Hinweis darauf, dass hier keine Delokalisierung des freien Elektronenpaares am β -Stickstoffatom in das aromatische System des Phenylrings auftritt. Möglicherweise lassen sich so die ähnlichen chemischen Verschiebungen für die N-H-Protonen in den ^1H -NMR-Spektren erklären. Die Ausrichtung des Phenylrings ist bei diesen Verbindungen nahezu parallel zur N-N-Bindung. Die Längen der N-N-Bindungen liegen im Schnitt bei ca. 144 pm und variieren zwischen 140 pm im Falle der Verbindung **17** und 145 pm bei dem Addukt **1**. Der kürzeste Metall-Stickstoff-Abstand beträgt 202 pm in der Trimethylaluminium-(*tert*-butyl)hydrazin-Verbindung (**1**). In diesem Fall ist die sterische Abstoßung der Alkylreste relativ gering und der Ligand-Metall-Abstand kann sich verkürzen. Bei den Tri(*tert*-butyl)aluminium-Addukten **2** bis **4** ist der Al-N-Abstand ca. 4 pm länger. Die gleichen Verhältnisse lassen sich bei den isotypen Gallium- und Indium-Addukten beobachten. Bei den Galliumverbindungen sind die entsprechen-

3. Synthese von $R_3E\leftarrow NH_2-N(H)R'$ -Addukten

den Abstände um 10 pm verlängert, für die Indiumanaloga beträgt die Verlängerung aufgrund des deutlich größeren Atomradius von Indium ca. 40 pm. Einen ähnlichen Trend beobachtet man für die Metall-Kohlenstoff-Abstände. Allerdings treten für die Trimethylaluminium- (**1**) und der Trimethylgallium-Addukte (**9** und **10**) kaum Unterschiede in den Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen auf. Hier ist aber der "Sprung" vom Gallium zum Indium mit einem Bindungslängenunterschied von ca. 20 pm deutlich ausgeprägt.

Tabelle 3.2.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Hydrazin-Addukte.

Strukturtyp	Nr.	N-N	E-N	E-C (°)	C-E-C (°)	C-E-N (°)	C-E-N (°)	E-N-N
Me ₃ Al←N(H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	1	145,0(6)	202,0(4)	197,4	115,1	102,5/103,6	110,3(5)	
(<i>t</i> -Bu) ₃ Al←(H) ₂ NN(H)Me	2	144,6(2)	205,4(1)	202,6	115,8	97,2/104,4	118,10(9)	
(<i>t</i> -Bu) ₃ Al←(H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	3	144,2(3)	206,4(2)	202,8	115,8	96,5/104,7	116,0(2)	
(<i>t</i> -Bu) ₃ Al←(H) ₂ NN(H)Ph	4	142,4(2)	206,5(1)	202,6	116,2	96,7/103,6	117,44(9)	
Me ₃ Ga←N(H)N(H) ₂ (Me)	9	144,5(3)	211,4(2)	197,7	116,7	100,2/100,8	110,6(2)	
Me ₃ Ga←(H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	10	144,1(3)	211,3(2)	198,2	116,5	100,4/102,2	110,7(2)	
(<i>i</i> -Pr) ₃ Ga←(H) ₂ NN(H)Ph	15	144,5(1)	218,3(6)	199,5	118,1	98,0/101,2	113,1(0)	
(<i>t</i> -Bu) ₃ Ga←(H) ₂ NN(H)Me	16	143,2(4)	214,7(2)	205,0	116,3	95,8/103,8	117,8(2)	
(<i>t</i> -Bu) ₃ Ga←(H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	17	139,8(4)	216,1(3)	204,2	116,5	97,1/102,8	117,9(2)	
(<i>t</i> -Bu) ₃ Ga←(H) ₂ NN(H)Ph	18	142,6(5)	218,2(4)	203,3	116,7	98,7/104,4	115,1(3)	
Me ₃ In←(H) ₂ NN(H)Ph	28	141,6(4)	230,7(3)	213,5	117,6	97,8/101,7	110,6(2)	
(<i>t</i> -Bu) ₃ In←(H) ₂ NN(H)Me ^a	29	141,6	238,6	221,6	117,7	98,7/100,4	116,0	
(<i>t</i> -Bu) ₃ In←(H) ₂ NN(H)(<i>t</i> -Bu)	30	143,7(2)	239,7(2)	221,5	117,4	99,3/100,1	114,2(1)	
(<i>t</i> -Bu) ₃ In←(H) ₂ NN(H)Ph	31	142,3(2)	242,0(2)	221,9	118,1	98,0/103,3	116,4(1)	

^avier unabhängige Moleküle pro Elementarzelle; Angaben sind Durchschnittswerte, daher keine Standardabweichung.

3.1.1. Quantenchemische Berechnungen der relativen Energien von $Me_3Ga\leftarrow NH(Me)NH_2$ und $(t-Bu)_3Ga\leftarrow NH_2-N(H)Me$

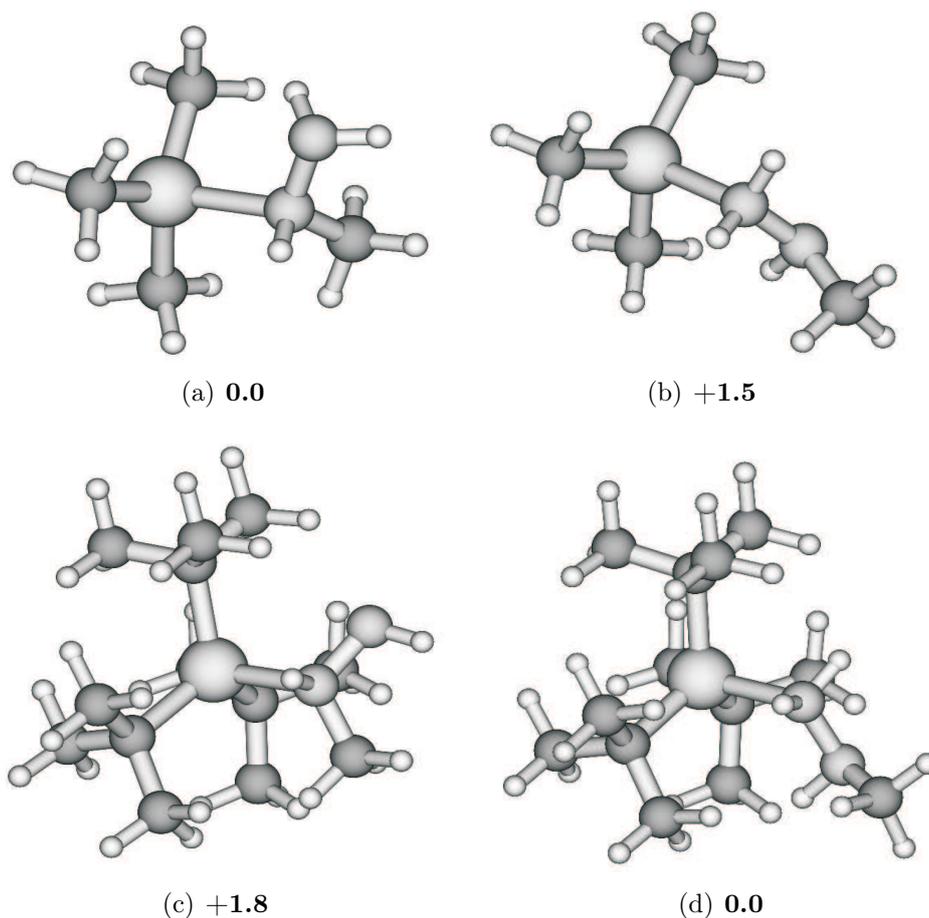


Abbildung 3.3.: Vergleich der berechneten relativen Energien unterschiedlicher Isomere von $Me_3Ga\leftarrow NH(Me)NH_2$ und $(t-Bu)_3Ga\leftarrow NH_2-N(H)Me$

Um die Gründe für die unterschiedlichen Koordinationsformen der Hydrazinliganden besser zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt^[87-93]. Um den sterischen Einfluss der Substituenten eingehend zu untersuchen, wurde neben dem Trimethylgallium-methylhydrazin- auch das Tri(*tert*-butyl)gallium-methylhydrazin-Addukt (**16**) mit beiden möglichen Koordinationsformen einbezogen. Unterschiedliche Konformere bezüglich der N-N-Bindung wurden mit Hilfe von SCS-MP2-Einzelpunkt-Kalkulationen berechnet und optimiert. Dabei sollte herausgefunden werden, welche die energetisch günstigste Struktur beider Trialkylgallium-Addukte darstellt. Die Abbildung

3.3. zeigt jeweils die Konformation mit der geringsten Energie für jedes der Isomere und die relativen Energien der beiden Isomeren-Paare in Bezug auf die unterschiedliche Koordination ihrer Hydrazinliganden. Offensichtlich ist im Falle des Trimethylgallium-methylhydrazin-Adduktes **9** das Isomer, in dem die NHMe-Gruppe an das Metallatom bindet, geringfügig stabiler, während für die *tert*-Butyl-Verbindung der über die NH₂-Gruppe gebundene Ligand zur beständigeren Form führt. Dies ist im Einklang mit den experimentell beobachteten Kristallstrukturen der beiden Verbindungen. Die Ergebnisse sind unabhängig von der gewählten quantenchemischen Rechenmethode. Die mit Hilfe der PBE-D-Methode erhaltenen Werte unterscheiden sich um weniger als 0,7 kcal/mol von der korrespondierenden SCS-MP2-Methode.

Diese Ergebnisse stimmen mit der intuitiven Vorhersage überein, dass das alkyl-substituierte Stickstoffatom das basischere der beiden Stickstoffatome im Hydrazinliganden darstellt. Nur für das Addukt mit dem sterisch wenig abgeschirmten Trimethylgallium kann sich tatsächlich das thermodynamisch begünstigte Addukt mit der NHMe-Gruppe gebunden an das Galliumatom bilden. Die sterische Abstoßung zwischen den Alkylgruppen im Tri(*tert*-butyl)gallium-Addukt sorgt aber dafür, dass die Koordination über das sterisch weniger belastete NH₂-Stickstoffatom bevorzugt wird, was mit dem experimentellen Befund vollkommen übereinstimmt.

4. Synthese von Hydraziden

4.1. Synthese von Aluminiumhydraziden

4.1.1. Umsetzung von AlMe_3 mit Methylhydrazin - Reaktion zum Sesquihydrazid **5**

Die Reaktion von AlMe_3 mit Methylhydrazin im äquimolaren Verhältnis führt kurz nach der Hydrazinzugabe zu einer vorübergehenden Trübung der Reaktionslösung. In Abhängigkeit von der Temperatur verschwindet sie innerhalb von wenigen Sekunden bis Minuten. Bisher gelang die Isolierung des farblosen Feststoffs nicht. Möglicherweise tritt intermediär ein Trimethylaluminium-methylhydrazin-Addukt auf, das sehr schnell durch Methaneliminierung in einer Sekundärreaktion zum Hydrazid **5** weiterreagiert. Bei Raumtemperatur ist die Gasentwicklung und die Bildung des Hydrazids nach wenigen Minuten vollständig abgeschlossen (Abb. 4.1.).

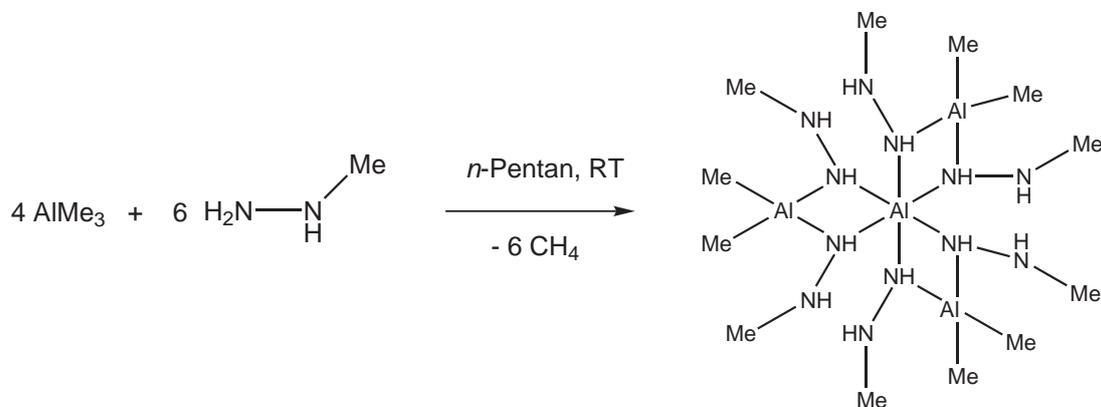


Abbildung 4.1.: Reaktion von Trimethylalan mit Methylhydrazin unter Bildung von **5**.

Nach der üblichen Aufarbeitung der Reaktionslösung und Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich das Hydrazid **5** als farbloser Feststoff in kristalliner Form erhalten. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass die Reaktion nicht zum erwarteten dimeren Hydrazid $[\text{Me}_2\text{Al}-\text{N}(\text{H})-\text{N}(\text{H})\text{Me}]_2$ führt. Stattdessen bildet sich eine te-

4. Synthese von Hydraziden

tranukleare Aluminiumverbindung, wie sie in Abb. 4.1. schematisch dargestellt und in der Diskussion der Molekülstrukturdiskussion beschrieben wird. Die Reaktion der Ausgangsverbindungen im Verhältnis von 4:6 [AlMe₃/H₂N-N(H)Me] liefert das Sesquihydrazid **5** in nahezu quantitativer Ausbeute von 91 %. Massenspektrometrie und Elementaranalyse stehen im Einklang mit dem gezeigten Produkt. Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak minus einem N-Me-Fragment, was einer häufiger beobachteten Zersetzung für Hydrazide entspricht^[67]. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse decken sich jedoch nicht mit der im Festkörper beobachteten Struktur. Die Struktur in Lösung wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Messungen sowie durch 2D- und Tieftemperatur-NMR-Messungen aufgeklärt. Demnach liegt die Verbindung **5** in Lösung als dinukleare Verbindung vor (Abb. 4.2.).

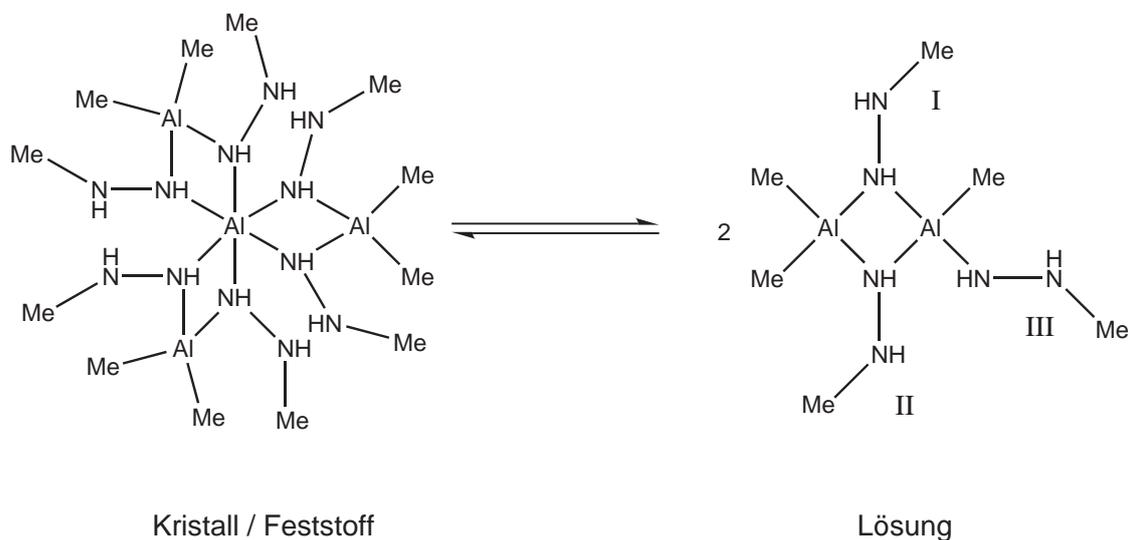


Abbildung 4.2.: Dissoziation von **5** in Lösung. Zur Vereinfachung der Beschreibung des ¹H-NMR-Spektrums wurden die Hydrazinliganden der Verbindung in Lösung mit den römischen Zahlen I, II und III beziffert.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** lassen sich bei $\delta = 0,4$ ppm drei unterschiedliche Resonanzen erkennen, die den Methylgruppen am Aluminium zuzuordnen sind. Im Bereich um $\delta = 2,3$ ppm sind die Signale der Methylgruppen der Hydrazineinheiten zu finden. Eine Methylgruppe der AlMe₂-Einheit steht *cis* zu dem terminal angeordneten Hydrazidoliganden III, während der andere Methylsubstituent *cis* zur Methylgruppe des zweiten Aluminiumatoms steht. Die Beobachtung von drei chemisch unterschiedlichen Hydrazinliganden weist auf eine *trans*-Stellung der verbrückenden Hydrazidogruppen hin, in der nur eine der verbrückenden NH-Reste dem terminalen Hydrazinliganden benachbart ist. Diese Konfiguration steht im Einklang mit der üblicherweise erwarteten Form für dimere Dialkylaluminium-, -

gallium und -indiumhydrazide, die viergliedrige E_2N_2 -Heterozyklen enthalten, wie z.B. die Verbindungen **7**, **20**, **23** und viele weitere. Ein Dublett bei $\delta = 2,42$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 6,0 Hz stammt von der Methylgruppe des Hydrazinliganden I. Sie koppelt mit dem NH-Proton, dessen Signal als Quartett bei $\delta = 4,64$ ppm zu finden ist. Bei 2,38 ppm befindet sich ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6,4 Hz, das auf die Methylgruppe des Hydrazinliganden II zurückzuführen ist. Das mit ihr koppelnde NH-Proton zeigt ein Quartett bei $\delta = 4,92$ ppm. Die ${}^3J_{H-H}$ -Kopplung zwischen der Methylgruppe und dem NH-Proton der Hydrazineinheit III ist dagegen nicht eindeutig zu erkennen. Die Methylgruppe zeigt ein Singulett bei $\delta = 2,31$ ppm und das exozyklische NH-Proton des Hydrazinliganden ein breites Singulett bei $\delta = 4,47$ ppm. Die Resonanzen der endozyklischen NH-Protonen und der am Aluminium gebundenen NH-Funktion des Hydrazinliganden III fallen zu einem breiten Signal im Bereich von $\delta = 2,5$ ppm zusammen. Verschiedene 2D-spektroskopische Methoden erlauben aber eine Zuordnung der Signale. Die Molmasse der Dimers **5** beträgt 234,25 g/mol. Durch kryoskopische Molmassenbestimmung ließ sich experimentell ein Wert von 241,90 g/mol für eine Lösung von **5** in Benzol ermitteln. Die Abweichung vom theoretischen Wert ist sehr gering, was die Existenz der dinuklearen Verbindung in Lösung eindrucksvoll bestätigt.

4.1.2. Diskussion der Molekülstruktur von **5**

Abb. 4.3. zeigt ein Molekül des tetrameren Aluminiumhydrazids **5**, das eine aussergewöhnliche Struktur aufweist und von dem für Hydrazide der dritten Hauptgruppe üblichen Vier-, Fünf- bzw. Sechsringsmuster abweicht. Das Sesqui-Hydrazid $Al[\mu-NHNHMe]_6(AlMe_2)_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C 2/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Zentrum des Moleküls befindet sich ein oktaedrisch umgebenes Aluminiumatom, das von insgesamt sechs Stickstoffatomen verschiedener Hydrazinliganden koordiniert wird. In der äußeren Sphäre befinden sich vier Aluminiumatome, die eine tetraedrische Umgebung aufweisen. Somit liegen in dem Molekül drei viergliedrige Al_2N_2 -Heterozyklen vor, die über das zentrale Aluminiumatom als gemeinsame Ecke miteinander verbunden sind. Jeder Vierring ist planar, sodass die jeweiligen Ringebenen orthogonal zueinander stehen. Die Hydrazinliganden, die jeweils ein endo- und ein exozyklisches Stickstoffatom besitzen, ragen mit einem Winkel von 27° aus Ebene der Al_2N_2 -Vierringe heraus, jeweils einer oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene. Ihre Methylgruppen zeigen jedoch alle vom Molekülzentrum aus gesehen nach außen, was vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Aus dem gleichem Grunde ist der Winkel zwischen dem zentralen Aluminiumatom und den beiden endozyklischen Stickstoffatomen mit durchschnittlich 83° etwas kleiner als 90° . Der Winkel zwischen zwei Methylgruppen am Aluminium ist mit 118° im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel etwas aufgeweitet. Erwähnenswert ist der Abstand zwischen dem zentralen

Aluminium und den Stickstoffatomen, der aufgrund des sechsfach koordinierten Metallatoms mit 203 pm etwas länger ist als in den meisten bekannten Aluminiumhydraziden, in denen eine Koordinationszahl von vier am Metall auftritt. Zum Vergleich beträgt der Abstand der tetraedrisch koordinierten Al-Atome zu den Stickstoffen nur 194 pm. Die N-N-Bindungen der Hydrazinliganden besitzen mit 144 pm die übliche Länge. Ebenso liegen die Al-C-Bindungen mit 196 pm im normalen Bereich.

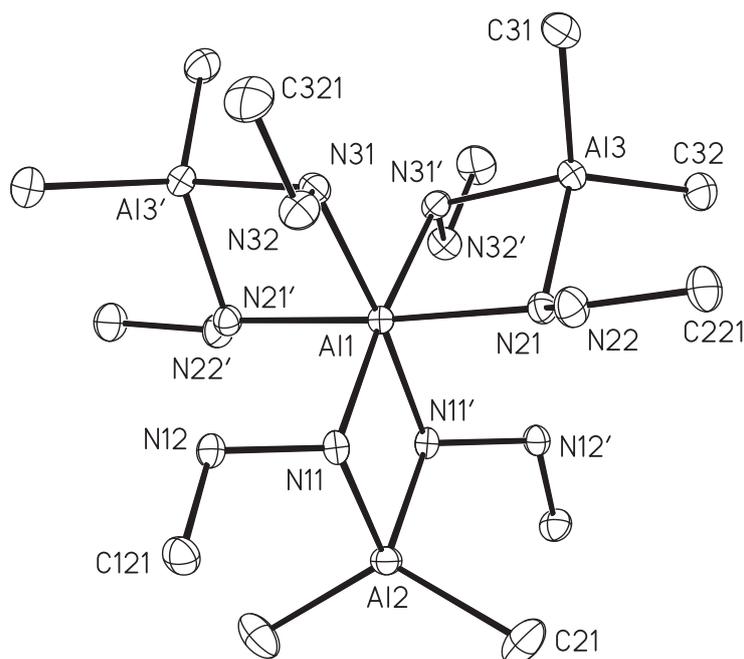


Abbildung 4.3.: Darstellung eines Moleküls von **5**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome eingezeichnet. Symmetrietransformationen für die Erzeugung äquivalenter Atome (bezeichnet mit Strich (')): $-x, y, -z + 0,5$.

4.1.3. Umsetzung von AlMe_3 mit *tert*-Butylhydrazin - Bildung von **6**

Auch bei der Reaktion von AlMe_3 mit *tert*-Butylhydrazin lässt sich bei Raumtemperatur kurz nach der Hydrazinzugabe eine vorübergehende Trübung der Reaktionslösung erkennen, die auf die vorübergehende Bildung des Adduktes **1** hinweisen könnte. Wie im Falle der zuvor beschriebenen Verbindung **5** verschwindet sie nach kurzer Zeit infolge der Sekundärreaktion zum Hydrazid **6**, die mit einer starken Methan-Gasentwicklung einhergeht. Nach einer halben Stunde Rührzeit liegt das Reaktionsgemisch als klare farblose Lösung vor.

Tabelle 4.1.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **5**; Symmetrietransformationen für die Erzeugung äquivalenter Atome (bezeichnet mit Strich (')): $-x, y, -z + 0,5$.

Al1-N11	202,8(1)	Al3-N31'	193,9(1)
Al1-N21	202,5(1)	N11-N12	146,0(2)
Al1-N31	204,5(1)	N21-N22	145,5(2)
Al2-N11	193,7(1)	N31-N32	146,2(2)
Al3-N21	193,7(1)		
N11-Al1-N11'	83,87(7)	Al1-N11-Al2	93,69(5)
N21-Al1-N31'	82,17(5)	Al1-N21-Al3	94,38(5)
N11-Al2-N11'	88,76(7)	Al1-N31-Al3'	93,69(5)
N21-Al3-N31'	87,25(5)		

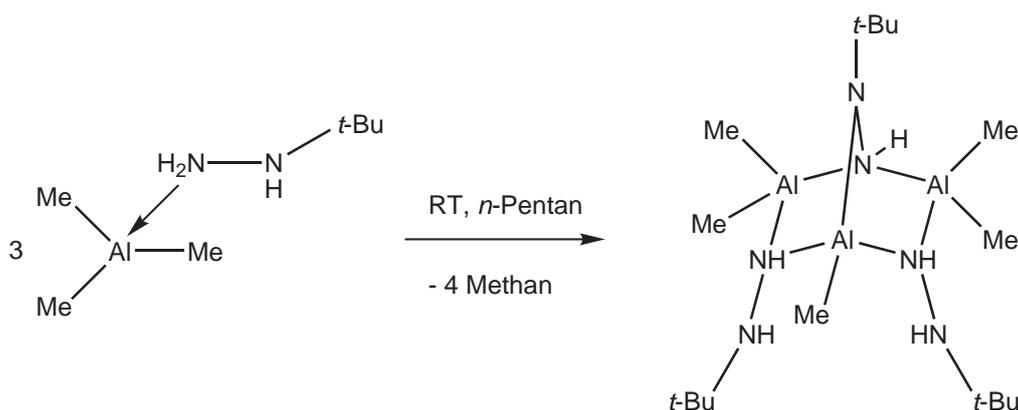


Abbildung 4.4.: Reaktion von Trimethylalan mit *tert*-Butylhydrazin zu **6**.

Nach Aufkonzentrieren der klaren Reaktionslösung und Lagerung bei -30 °C lässt sich das Hydrazid **6** als farbloser Feststoff in kristalliner Form erhalten. Auch in diesem Fall bildet sich nicht die erwartete Verbindung $[\text{Me}_2\text{Al-N(H)-N(H)(t-Bu)}]_2$, sondern ein bizyklisches Hydrazid mit Norbornan-analoger Struktur. Wie die Verbindungen **5** und **7** zersetzt sich **6** in aromatischen Lösungsmitteln binnen weniger Stunden. Wir erhielten jedoch zufriedenstellende NMR-Spektren, die im Einklang mit der im Festkörper ermittelten Struktur stehen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich bei $\delta = 3,16$ und $2,63$ ppm zwei breite Singulets finden, die von den NH-Protonen der terminalen Hydrazinliganden herrühren. Ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 1,73$ ppm stammt von dem NH-Proton des verbrückenden Hydrazin-diido-liganden. Ein Singulett bei $\delta = 1,05$ ppm lässt sich den *tert*-Butyl-Protonen des-

selben Liganden zuordnen. Die *tert*-Butylgruppen der terminalen Liganden zeigen ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0,87$ ppm. Erwartungsgemäß lassen sich für die Methylgruppen drei unterschiedliche Signale finden. Das Signal bei $\delta = -0,35$ ppm stammt von der Methylgruppe, die an das Aluminiumatom am Brückenkopf gebunden ist, die Signale bei $\delta = -0,37$ und $-0,39$ ppm rühren von den Methylgruppen der AlMe_2 -Einheiten her.

4.1.4. Diskussion der Molekülstruktur von **6**

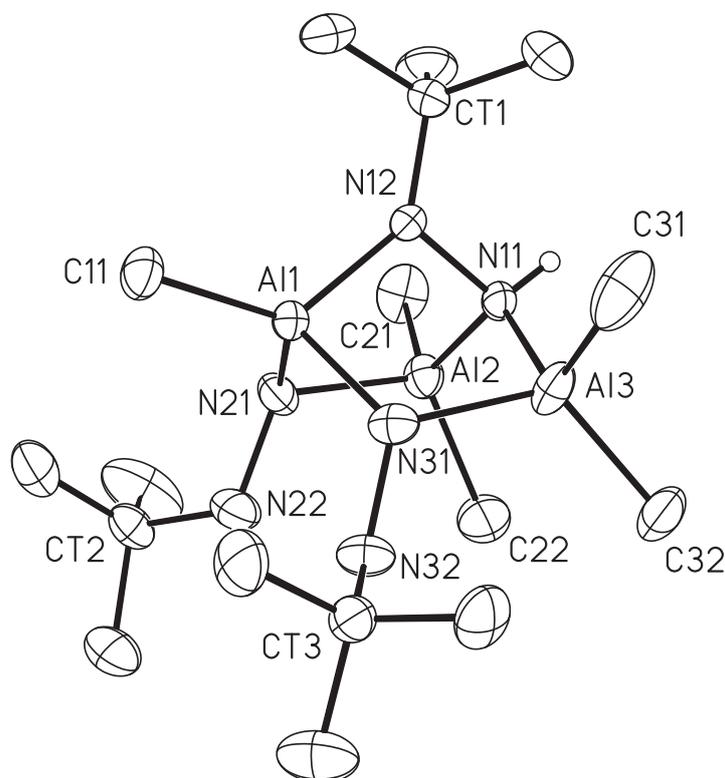


Abbildung 4.5.: Darstellung eines Moleküls von **6**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

Verbindung **6** besitzt eine Struktur, die in der Chemie der Hydrazide bisher einzigartig ist. **6** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur erinnert an das Kohlenstoff-Grundgerüst von Camphen. Das Gerüst lässt sich als sechsgliedriger Heterozyklus in Boot-Konformation beschreiben, dessen Enden (Al1, N11) über ein Stickstoffatom verbrückt sind. In dem Sechsring liegen alternierend drei tetraedrisch

koordinierten Aluminium- und Stickstoffatome vor. Die Ring-Stickstoffatome N11, N21 und N31 gehören zu drei Hydrazinliganden. Zwei der Liganden sind einfach deprotoniert. Der doppelt deprotonierte Hydrazinligand koordiniert mit seinem zweiten Stickstoffatom N12 an Al1, das nur eine Methylgruppe trägt. Der Hydrazinligand, der die Atome Al1 und Al3 verbindet, ist fehlgeordnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in obiger Abbildung nur eine Position abgebildet. An Al2 und Al3 sind jeweils zwei Methylgruppen gebunden. Die Atome N11 und N12 sowie das *tert*-Butyl-C-Atom Ct1 des zweifach deprotonierten Hydrazinliganden und die Atome Al1- und C11, liegen auf einer ungefähren Spiegelebene des Moleküls. Die *tert*-Butyl-Gruppen der Hydrazinliganden, die in Blickrichtung der Spiegelebene eine gestaffelte Anordnung annehmen und in einem Winkel von 120° zueinander stehen sowie die am Aluminium gebundenen Methylgruppen nehmen allesamt einen möglichst großen Abstand zueinander ein. Aufgrund der Abstoßung der an Al1 gebundenen Methylgruppe und der *tert*-Butylgruppe des verbrückenden Hydrazinliganden ist der C11-Al1-N12-Winkel mit 125° im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel aufgeweitet. Das Stickstoffatom N12 ist trigonal planar umgeben (Winkelsumme = $359,6^\circ$), auch der Winkel zwischen Ct1, N12 und Al1 ist mit 139° im Vergleich zum idealen 120° -Winkel aufgeweitet. Demnach beträgt der Winkel zwischen N11, N12 und Ct1 nur 116° und der zwischen N11, N12 und Al1 nur 105° . Die tetraedrische Umgebung der Atome Al2 und Al3 ist nur geringfügig verzerrt, da sich hier die sterische Abstoßung zu den *tert*-Butyl-Gruppen nicht so stark auswirkt. Aufgrund der sterischen Wechselwirkung der in die gleiche Richtung weisenden Methylgruppen mit den Atomen C22 und C32 beträgt der Al2-N11-Al3-Winkel 120° und ist im Vergleich zum Tetraederwinkel etwas aufgeweitet. Auffällig sind in diesem Molekül die unterschiedlichen N-N-Bindungslängen in den beiden einfach deprotonierten Hydrazinliganden (147 pm) und in dem doppelt deprotonierten Liganden (151 pm). Aufgrund der unterschiedlichen Bindungssituation (CAIN_3 versus C_2AlN_2) an Al1 ist die Al1-N21-Bindung mit 193 pm im Vergleich zur Al2-N11-Bindung um zwei pm verkürzt. Der Al1-N12-Abstand beträgt wegen der hohen negativen Ladung an N12 nur 182 pm.

Tabelle 4.2.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **6**. Ein Hydrazinligand (N31-N32) liegt fehlgeordnet vor. Von einer Diskussion der Bindungslängen- und -winkel wird deshalb abgesehen.

Al1-C11	194,2(2)	N22-Ct2	147,0(2)
Al1-N12	182,1(1)	N21-Al2	194,4(2)
Al1-N21	192,6(2)	Al2-N11	194,4(2)
Al1-N31	193,0(5)	Al2-C21	196,2(2)
N12-Ct1	147,0(2)	Al2-C22	196,1(2)
N12-N11	151,2(2)	Al2-N21	196,5(2)
N21-N22	147,5(2)		
N12-Al1-C11	125,1(1)	Al2-N11-Al3	120,5(1)
N12-Al1-C11	125,1(1)	N12-N11-Al2	105,2(1)
N12-Al1-N21	96,6(1)	Ct1-N12-Al1	138,7(1)
N21-Al1-C11	119,0(1)	Ct1-N12-N11	116,2(1)
C21-Al2-N21	109,4(1)	N11-N12-Al1	104,7(1)
C22-Al2-C21	112,8(1)	N22-N21-Al2	115,8(1)
C22-Al2-N21	109,0(1)	N22-N21-Al1	112,6(1)
N11-Al2-C21	116,5(1)	Al1-N21-Al2	104,7(1)
N11-Al2-C22	112,9(1)	Ct2-N22-N21	115,0(2)
N11-Al2-N21	95,7(1)		

4.1.5. Synthese von Bis(dimethylaluminium-phenylhydrazid) (7)

Zur des Hydrazids **7** erwies es sich als vorteilhaft, die Addition der Reaktionspartner AlMe_3 und Phenylhydrazin unter Kühlung durchzuführen. Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion sehr heftig und in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen, erhitzt sich die Lösung. Dies kann dazu führen, dass das gebildete Hydrazid unter Thermolyse weiterreagiert. Direkt nach der Phenylhydrazinzugabe in der Kälte fällt ein feinkristalliner, farbloser Feststoff aus. Schon bei Temperaturen weit unterhalb $0\text{ }^\circ\text{C}$ (ca. $-20\text{ }^\circ\text{C}$) lässt sich bei Erwärmung des Reaktionsgemisches eine deutliche Gasentwicklung beobachten. Bei dieser Reaktion, die in *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan durchgeführt wird, verschwindet die Trübung jedoch nicht vollständig. Möglicherweise ist dies auf die geringe Löslichkeit des Hydrazids **7** in dem verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen. Das Auftreten der Trübung lässt sich auch durch den Einsatz größerer Lösungsmittelmengen nicht verhindern. In aromatischen Lösungsmitteln löst sich das gebildete Hydrazid **7** sehr gut. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Proben aus der Reaktionslösung und des gebildeten Feststoffes zeigen, dass sich das gebildete Produkt sehr schnell in C_6D_6 sowie in Toluol- D_8 zersetzt. Bisher blieben Versuche zur Erzeugung von Einkristallen für die Kristallstrukturanalyse ohne Erfolg. Das Massenspektrum des Feststoffes weist jedoch auf das Vorliegen der Verbindung $[\text{Me}_2\text{Al-N(H)-N(H)Ph}]_2$ hin. Zügig durchgeführte $^1\text{H-NMR}$ -Messungen stützen die Aussage, dass sich ein dimeres Hydrazid gebildet hat.

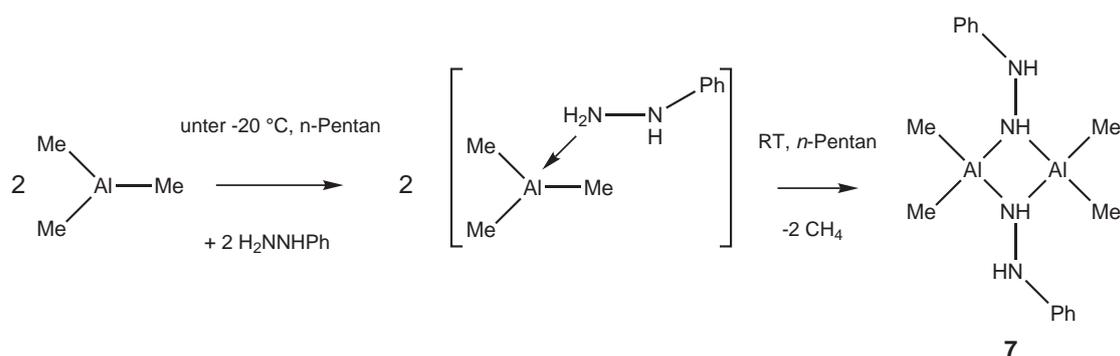


Abbildung 4.6.: Reaktion von Trimethylalan mit Phenylhydrazin zu **7**.

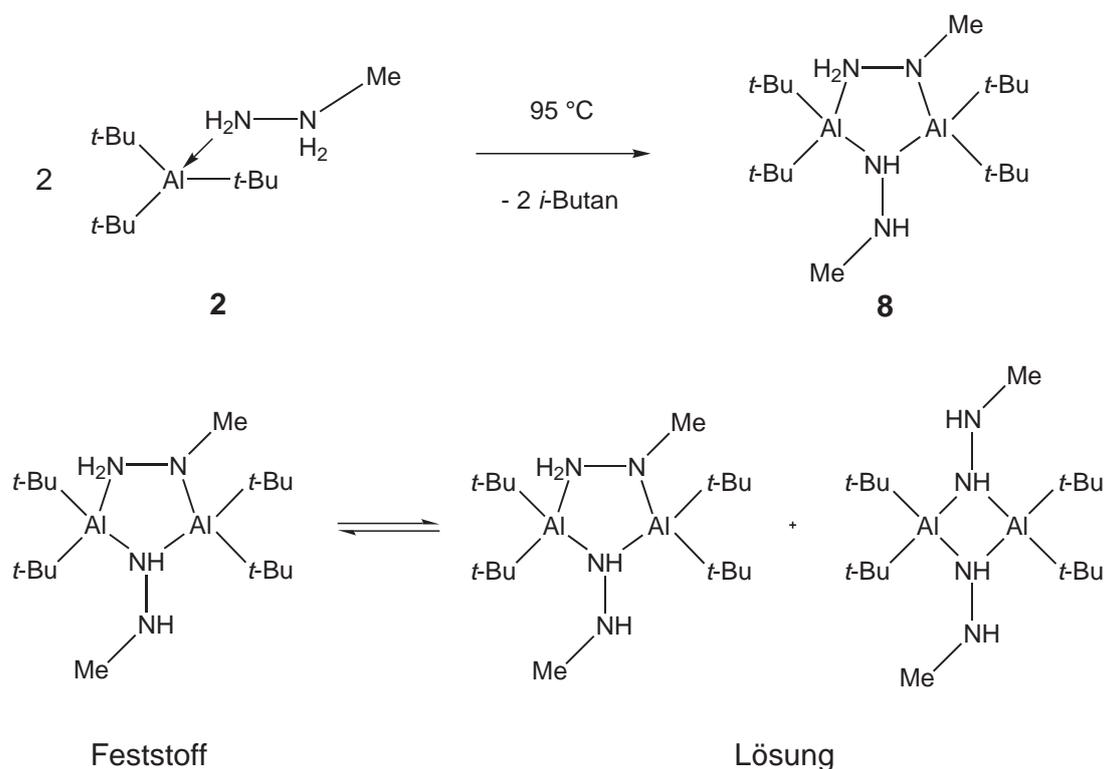
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **7** zeigt, dass in Lösung nicht ausschließlich ein viergliedriges, heterozyklisches Hydrazid vorliegt, sondern ein Gemisch aus vier- und fünfgliedrigen Heterozyklen. Ähnliches findet sich auch bei anderen Aluminium- und Galliumhydraziden, wie z.B. den Verbindungen **8**, **21**, **23**,

25 oder **26**. Im Bereich von $\delta = 7,30 - 6,27$ ppm überlagern sich die Signale der *meta*- und *para*-Phenylprotonen. Deutlich zu erkennen sind jedoch bei $\delta = 6,02$ und $5,89$ ppm die beiden Dubletts der *ortho*-Phenylprotonen. Im Bereich der NH-Protonen lassen sich in Übereinstimmung mit dem gleichzeitigen Vorliegen von Vier- und Fünfringen fünf Signale finden, die jedoch bisher nicht durch 2D-Messungen den einzelnen NH-Gruppen zugeordnet wurden. Ein verbreitetes Singulett bei $\delta = 2,99$ ppm lässt jedoch aufgrund seiner Intensität auf eine NH₂-Gruppe des fünfgliedrigen Heterozyklus schließen. Für diesen erwartet man Resonanzen von vier unterschiedlichen Methylgruppen. Dies wird durch vier Singuletts bei $\delta = -0,21, -0,29, -0,50$ und $-0,57$ ppm bestätigt. Im selben Bereich tritt noch ein einzelnes Singulett auf, das den vier chemisch äquivalenten Methylgruppen des Vierrings zuzuordnen ist.

4.1.6. Synthese von Bis[di(*tert*-butyl)aluminium-methylhydrazid] (**8**)

Das Hydrazid **8** (Abb. 4.7.) wurde schon in früheren Arbeiten beschrieben, allerdings wurde es erst in jüngster Zeit NMR-spektroskopisch im Rahmen meiner Diplomarbeit^[86] und kristallstrukturanalytisch im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert. Dieses Hydrazid ist das erste beobachtete dimere Hydrazid, das in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Vier- und Fünfring zeigt (Verhältnis 2:3). Die komplizierten NMR-Spektren wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit vollständig interpretiert. Die Darstellung von **8** oder ähnlicher Hydrazide erfolgte bisher durch Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2\text{AlH}$ mit dem entsprechenden Hydrazin bzw. durch Behandlung von Addukten zwischen dem Hydrazin und dem entsprechenden Dialkylelementhalogenid mit Alkylolithiumverbindungen (siehe Syntheseroute 1 in der Einleitung). Auf anderen Wegen wurden jedoch keine sehr hohen Ausbeuten erzielt. Die Thermolyse der entsprechenden Addukte stellt die elegantere und effektivere Methode dar.

Die Synthese von **8** durch Thermolyse von **2** verläuft nahezu quantitativ. Vorteilhaft ist, dass die Darstellung des Adduktes **2** als Vorstufe und die anschließende Reaktion zum Hydrazid **8** im selben Reaktionsgefäß stattfindet. Außerdem kann auf den Einsatz von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid verzichtet werden, das sich durch eine relativ aufwendige Synthese durch Reaktion von Tri(*tert*-butyl)aluminium mit einem Alan-Amin-Addukt ($\text{AlH}_3\leftarrow\text{NMe}_2\text{Et}$) erhalten lässt. Das Addukt **2** schmilzt beim Erhitzen zunächst bei einer Temperatur von 52 °C. Ab 95 °C lässt sich eine Gasentwicklung beobachten. ¹H-NMR- sowie massenspektrometrische Untersuchungen des Thermolysegases, das mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurde, belegten, dass erwartungsgemäß *iso*-Butan freigesetzt wurde. Lässt man den Thermolyserückstand erkalten und nimmt ihn in *c*-Pentan auf, erhält man bei -30 °C farblose, plättchenförmige Kristalle der Verbindung **8**.

Abbildung 4.7.: Darstellung von **8** durch Thermolyse von **2**.

4.1.7. Diskussion der Molekülstruktur von **8**

Verbindung **8** liegt im Kristall fehlgeordnet vor, sodass sich zwei Fünfringe überlagern. Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 4.8. nur ein Molekül abgebildet. **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In dem dimeren Hydrazid bindet ein Hydrazidoligand mit beiden Stickstoffatomen an je ein Al-Atom. Dieser besitzt zum einen eine NH_2 -Gruppe ($\text{N1}'$), die sich koordinativ an das Atom $\text{Al1}'$ anlagert, zum anderen bindet das negativ geladene Stickstoffatom N2 an das Atom Al1 und an die Methylgruppe. Die zweite Hydrazidogruppe koordiniert nur mit einem Stickstoffatom (N3) an die Atome Al1 und $\text{Al1}'$ und verfügt über eine exozyklische N-N-Bindung. Der so entstandene fünfgliedrige Al_2N_3 -Heterozyklus besitzt eine Briefumschlagkonformation, wobei die Atome Al1 , N3 , $\text{Al1}'$ und $\text{N1}'$ nahezu in einer Ebene liegen (Torsionswinkel = $2,3^\circ$), aus der das Stickstoffatom N2 40 pm herausragt. Die N3-N4 -Bindung und die Flächennormale der Ebene $\text{Al1-N3-Al1'-N1}'$ schließt einen Winkel von 36° ein. Die Aluminiumatome sind aufgrund ihrer Bindung zu je zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die N-Al-N-Winkel sind mit 91° (N2-Al1-N3) und 100° ($\text{N3-Al1'-N1}'$) kleiner als der ideale Tetraederwinkel, während die C-Al-C-Winkel aufgrund der sterischen Abstoßung

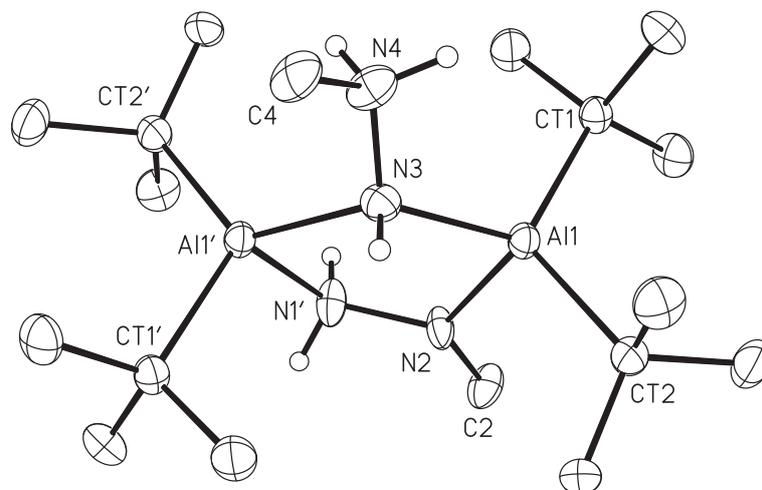


Abbildung 4.8.: Darstellung eines Moleküls von **8**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. **8** liegt im Festkörper fehlgeordnet vor. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius und nicht alle Atome der fehlgeordneten Gruppen (z.B. N1, N2') eingezeichnet. Symmetrietransformationen für die Erzeugung äquivalenter Atome (bezeichnet mit Strich (')): $-x + 2, -y, -z + 1$.

zwischen den *tert*-Butylgruppen mit 118° etwas größer als der Tetraederwinkel sind. Die exozyklische N-N-Bindung ist kürzer (N3-N4 138 pm) als die endozyklische Bindung zwischen N1' und N2 (143 pm), allerdings sind diese Parameter durch die Fehlordnung etwas verfälscht. Die kürzeste Bindungslänge beobachtet man mit 192 pm unter Beteiligung des negativ geladenen Stickstoffatoms N2, das nur an ein Aluminiumatom koordiniert. Die Bindungen zwischen dem ebenfalls einfach negativ geladenen N3 und den beiden Al-Atomen sind 195 pm und 196 pm lang und unterscheiden sich somit kaum. Die dative Bindung zwischen dem neutralen Stickstoffatom N1' und Al1' besitzt eine Länge von 200 pm.

Tabelle 4.3.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **8**; Symmetrietransformationen für die Erzeugung äquivalenter Atome (bezeichnet mit Strich (')): $-x + 2, -y, -z + 1$.

Al1-N1'	199,8(2)	Al1'-N3	195,4(5)
Al1-N2	191,8(4)	N1-N2	141,5(5)
Al1-N3	195,1(4)	N3-N4	136,3(6)
N2-Al1-N3	90,6(2)	Al1-N2-N1'	118,8(4)
Al1-N1-N2'	115,2(4)	Al1-N3-Al1'	117,1(2)

4.2. Synthese von Galliumhydraziden

4.2.1. Synthese der bicyclischen Galliumhydrazide **19** und **22**

Die Reaktion der sterisch wenig abgeschirmten Verbindungen Trimethyl- und Triethylgallium mit Methylhydrazin ergaben zwei weitere Hydrazide, die sich nicht in das bereits in der Einleitung erwähnte Vier-, Fünf- bzw. Sechsring-Muster einordnen lassen und eine seltene, bicyclische Struktur aufweisen (Abb. 4.9.).

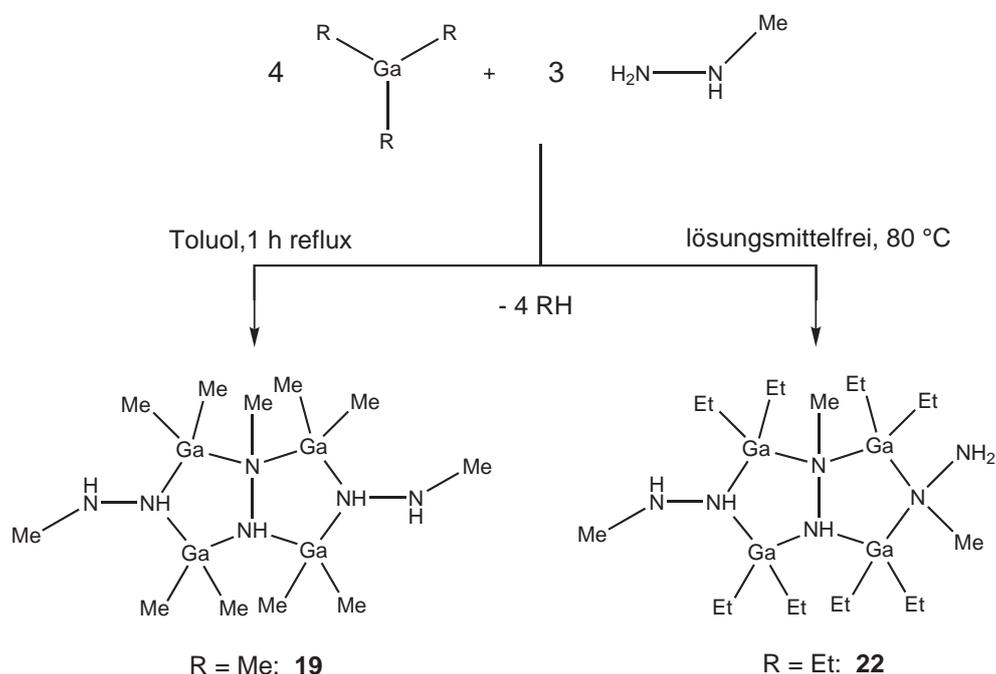


Abbildung 4.9.: Reaktion von Trimethyl- und Triethylgallan mit Methylhydrazin zu **19** bzw. **22**.

Wird Trimethyl- bzw. Triethylgallan zusammen mit Methylhydrazin im stöchiometrischen Verhältnis von 4 : 3 in Toluol zusammengegeben und erhitzt, lässt sich bei ca. 90 °C eine deutliche Methan- bzw. Ethan-Entwicklung beobachten. Zur vollständigen Umsetzung erhitzt man das Reaktionsgemisch für zwei Stunden unter Rückfluss (111 °C). Aus den erkalteten Reaktionslösungen lassen sich die bicyclischen Galliumhydrazide **19** bzw. **22** in Form farbloser Kristalle erhalten (Abb. 4.9.). Alternativ bilden sich die Produkte auch durch Thermolyse eines lösungsmittelfreien Eduktgemisches. Die Vereinigung der Reaktionspartner sollte jedoch zunächst in einem Lösungsmittel zur Aufnahme der Reaktionswärme geschehen, um unkontrollierbare Reaktionen zu vermeiden.

Bisher waren nur sehr wenige Beispiele von Hydraziden mit einem entsprechenden bityklischen Grundgerüst wie **19** und **22** bekannt. Im Rahmen meiner Diplomarbeit^[86] stellte ich aus Trimethylindium ein zu **19** analoges Indiumhydrazid dar. H. Nöth und T. Seifert setzten in der Hitze Trimethylgallium mit unsubstituiertem Hydrazin N₂H₂ um und gelangten so zu einem ähnlichen Hydrazid^[62].

Verbindung **22** weist jedoch eine überraschende Besonderheit auf. Im Festkörper koordinieren die beiden monoanionischen Hydrazinliganden jeweils mit einem unterschiedlichem Stickstoffatom an die Metallatome. Offensichtlich ist der Energieunterschied zwischen beiden möglichen Koordinationsformen über das endständige Stickstoffatom bzw. über das methylierte N-Atom nur gering. Aufgrund des außergewöhnlichen molekularen Aufbaus und dem Vorliegen unterschiedlicher Konstitutions-Isomere in Lösung resultieren für die Verbindungen **19** und **22** komplizierte ¹H-NMR-Spektren.

Durch 2D-NMR-Messungen lassen sich für Verbindung **19** zwei unabhängige Signalsätze erkennen. Sie weisen darauf hin, dass **19** in Lösung bei Raumtemperatur in Form von zwei unterschiedlichen Isomeren mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen exozyklischen Hydrazinliganden vorliegt. Hochtemperatur-NMR-Messungen stützen diese Aussage. Bei 370 K fallen die Signale der Methylgruppen am Gallium erwartungsgemäß zu vier Resonanzen gleicher Intensität zusammen ($\delta = -0,10, -0,29, -0,33, -0,37$ ppm). Bei der selben Temperatur lassen sich bei $\delta = 2,23$ und $2,22$ ppm die Signale der exocyclischen N-Methylgruppen erkennen. Die verschiedenen Isomere der Verbindung **19** zeigen bei Raumtemperatur für die Methylprotonen des verbrückenden Hydrazinliganden Singulett zwischen $\delta = 2,40$ und $3,00$ ppm, deren Zuordnung jedoch nicht eindeutig ist. Im selben Bereich liegen außerdem die Signale der endozyklischen NH-Protonen. Bei 370 K fallen die Signale der Methylgruppe des verbrückenden Hydrazinliganden zu einem breiten Singulett zusammen. Bei dieser Temperatur sind die Resonanzen für die endo- (ca. $\delta = 1,9$ ppm) und auch der exozyklischen NH-Protonen sowie der GaNHGa-Protonen (ca. $2,9$ ppm) nur noch schwach zu erkennen. Zwei Resonanzen im Ga-Methyl-Bereich des ¹H-NMR-Spektrums bei $\delta = -0,03$ und $-0,21$ ppm können jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Vorliegen von **19** in Form anderer Isomere in Lösung ist daher nicht vollständig auszuschließen.

Im Falle der Verbindung **22** gelingt bisher aufgrund der Überlagerung bzw. Verbreiterung der jeweiligen Signale in den NMR-Spektren die genaue Zuweisung der Resonanzen nicht. Den einzelnen Gruppen lassen sich lediglich Verschiebungsbereiche zuordnen, die durchaus mit der Struktur von **22** vereinbar sind. Zwischen $\delta = 2,96$ und $2,10$ ppm erkennt man ca. 12 Signale erkennen, die den NH-Protonen zuzuordnen sind. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass sich unter ihnen Signale von Methylgruppen verbergen. Das Dublett bei $\delta = 2,25$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^3J_{H-H} = 6,6$ Hz lässt sich durch den Vergleich mit den Spektren der Verbindung **19** oder der zu **19** analogen Indiumverbindung^[86] Methylprotonen exozyklischer Hydrazinliganden zuweisen. Da für Verbindung **22** eine Vielzahl

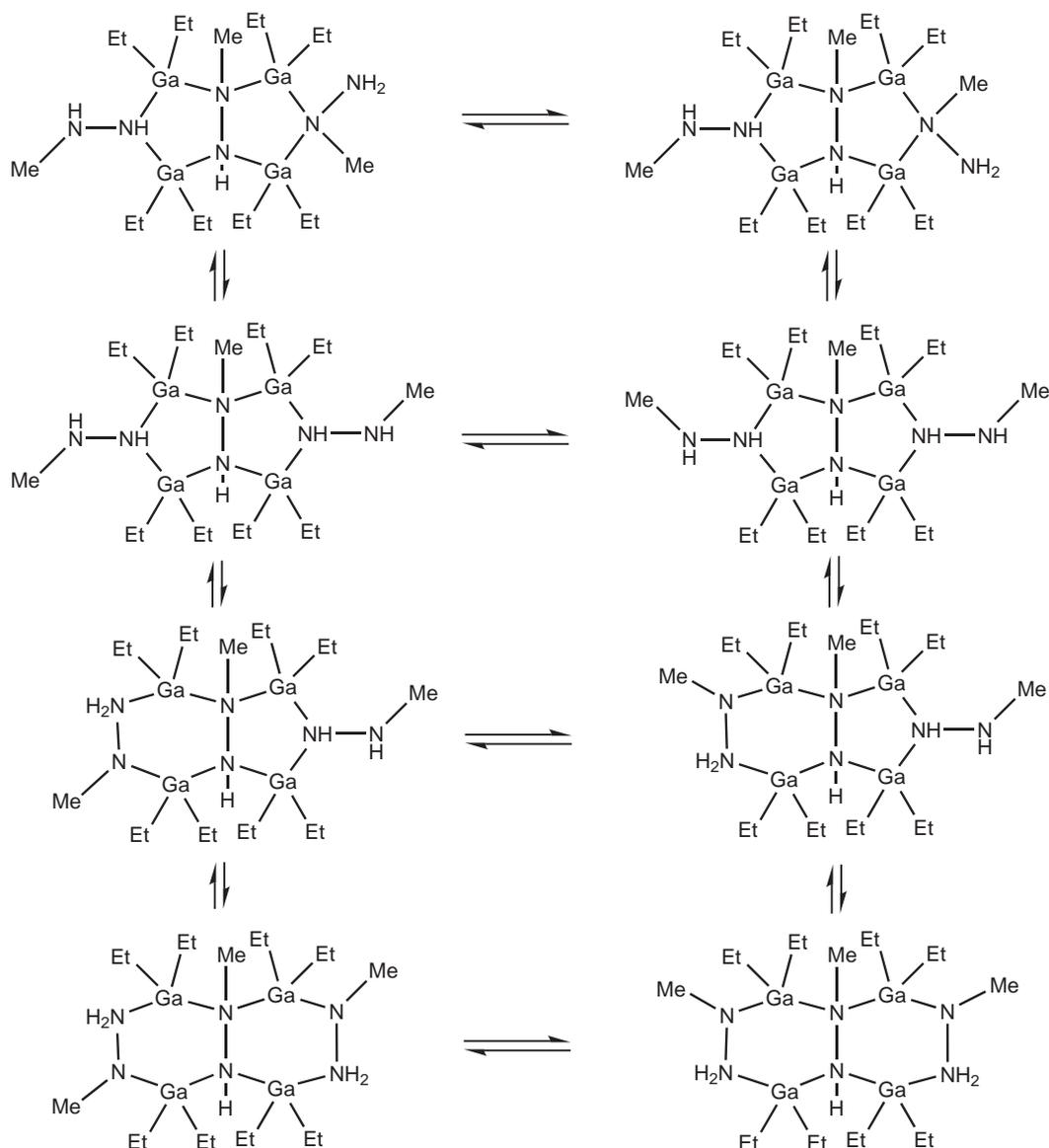
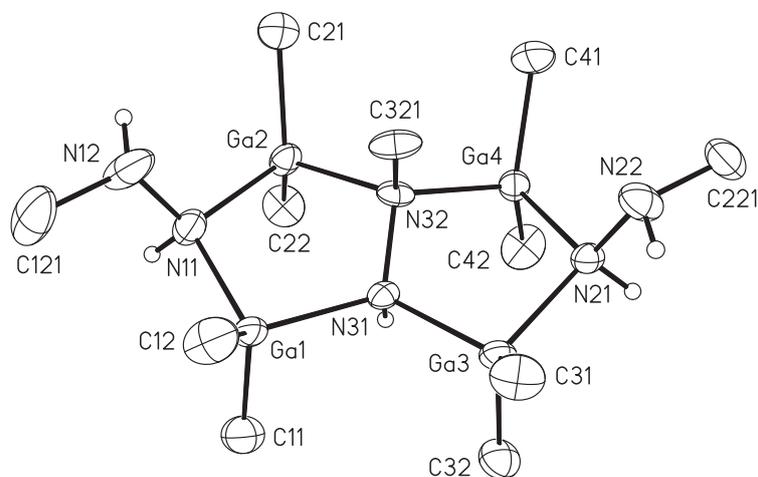


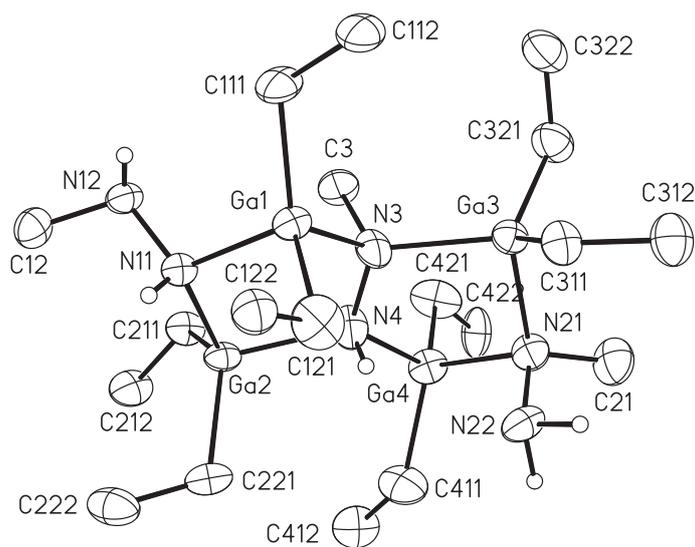
Abbildung 4.10.: Darstellung verschiedener möglicher Isomere von **22** in Lösung.

von chemisch nicht äquivalenten Ethylprotonen auftreten, ergeben diese aufgrund von Überlagerungen breite Multipletts. Auch Hoch- und Tieftemperatur-NMR-Messungen führen in diesem Fall zu keinen eindeutigeren Aussagen. Die Ausbildung sechsgliedriger Heterozyklen ist ebenfalls nicht auszuschließen. Abbildung 4.10. soll die mögliche Isomerenvielfalt von **22** in Lösung verdeutlichen, die für die komplizierten NMR-Spektren verantwortlich sein könnten. Die Fragmentierungsmuster in den Massenspektren von **19** und **22** stehen im Einklang mit den beschriebenen Molekülstrukturen.

4.2.2. Diskussion der Molekülstrukturen von **19** und **22**



(a) **19**



(b) **22**

Abbildung 4.11.: Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

In **Abbildung 4.11.** ist jeweils ein Molekül der Galliumhydrazide **19** und **22** dargestellt. **19** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und **22** monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$. In beiden Fällen befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das bicyclische [3.3.0]oktan-Grundgerüst wird jeweils aus

Tabelle 4.4.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **19**.

Ga1-N1	201,1(3)	Ga4-N21	200,2(3)
Ga1-N31	205,2(8)	Ga4-N32	200,3(9)
Ga2-N11	200,8(3)	N11-N12	143,6(5)
Ga2-N32	205,6(9)	N21-N22	144,5(5)
Ga3-N21	201,6(3)	N31-N32	151,(2)
Ga3-N31	201,5(8)		
N11-Ga1-N31	95,2(2)	N21-Ga3-N21	94,9(2)
Ga1-N11-Ga2	108,9(2)	Ga3-N31-N32	112,3(6)
N11-Ga2-N32	96,5(3)	Ga3-N31-N32	112,3(6)
Ga2-N32-Ga4	117,3(4)	Ga3-N31-Ga1	117,6(4)
Ga2-N32-N31	104,7(7)	Ga1-N31-N32	113,6(7)
Ga4-N32-N31	104,6(8)	N32-Ga4-N21	94,2(3)
Ga4-N21-Ga3	107,0(1)		

vier Galliumatomen und drei Hydrazinliganden gebildet. Einer der Liganden liegt doppelt deprotoniert vor und verknüpft zwei Ga_2N_3 -Heterozyklen. Jedes seiner Stickstoffatome ist an zwei Dialkylgalliumeinheiten gebunden. Um die fünfgliedrigen Heterozyklen zu vervollständigen, sind diese mit einem Stickstoffatom eines exozyklischen, monoanionischen Hydrazido-Liganden verbunden. Bei der Verbindung **19** liegen beide fünfgliedrigen Ringe in Briefumschlagkonformation vor. Die Atome Ga2, N11, Ga1 und N31 befinden sich nahezu ideal in einer Ebene. Gleiches gilt für den zweiten Ring. Das innere Stickstoffatom N32 befindet sich 74 pm über der Ebene Ga1-N11-Ga2-N31 und 81 pm über der Ga4-N21-Ga3-N31-Ebene. Das Wasserstoffatom und die Methylgruppe des zentralen Hydrazinliganden stehen in *trans*-Positionen bezüglich der N-N-Bindung. Dieser dianionische Ligand liegt fehlgeordnet vor. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abb. 4.11. nur die eine Position dargestellt. Die zweite Position wird in dieser Strukturdiskussion nicht berücksichtigt. Die beiden terminal angeordneten exozyklischen N-N-Bindungen befinden sich auf der gleichen Seite des bicyklischen Ringsystems. Folglich sind vier unterschiedliche Methylgruppen am Gallium gebunden, während die monoanionischen, exozyklischen Hydrazingruppen eine identische chemischen Umgebung haben.

Die Struktur der Verbindung **22** weist an Ga4 zwei fehlgeordnete Ethylgruppen auf und an Ga2 liegt ein Ethylrest fehlgeordnet vor. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind sie in Abb. 4.4. nicht dargestellt. In diesem Fall trägt einer der monoanionischen Hydrazinliganden mit seinem terminalen Stickstoffatom N11 zum bicyklischen Grundgerüst bei, im anderen Fall koordiniert der Ligand über das

Tabelle 4.5.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **22**.

Ga1-N3	200,9(5)	Ga3-N21	202,8(5)
Ga1-N11	201,5(5)	N21-N22	147,9(7)
N11-N12	147,0(6)	N21-C21	147,2(8)
N11-Ga2	200,7(4)	N21-Ga4	201,8(5)
N12-C12	197,1(5)	Ga4-N4	199,8(5)
Ga2-N4	196,4(6)	N3-N4	140,0(7)
Ga3-N3	204,2(5)	N3-C3	162,5(8)
N3-Ga1-N11	94,2(2)	N22-N21-Ga4	104,8(4)
N4-Ga2-N11	95,0(2)	N22-N21-Ga3	104,9(3)
N21-Ga3-N3	94,2(2)	C3-N3-Ga1	106,6(4)
N4-Ga4-N21	88,1(2)	N4-N3-C3	96,1(5)
N12-N11-Ga2	113,8(3)	N4-N3-C3	96,1(5)
N12-N11-Ga1	114,0(3)	N4-N3-Ga1	110,9(4)
Ga2-N11-Ga1	107,7(2)	N4-N3-Ga3	111,3(4)
C12-N12-N11	111,0(5)	C3-N3-Ga3	109,8(4)
C21-N21-Ga3	116,8(5)	A1-N3-Ga3	119,5(2)
C21-N21-Ga4	114,9(4)	Ga4-N4-Ga2	120,3(2)
Ga4-N21-Ga3	105,8(2)	N3-N4-Ga4	116,6(4)
N22-N21-C21	108,4(5)	N3-N4-Ga2	117,1(4)

mittlere Stickstoffatom N21. Legt man durch die vier Galliumatome eine Ebene, stehen die Stickstoffatome N11 und N21 der monoanionischen Hydrazinliganden auf gegenüberliegenden Seiten. Hierbei ragt das Atom N11 um 35 pm und das Atom N21 um 88 pm aus dieser Ebene heraus. Die Bindungswinkel und -längen von **19** und **22** zeigen keine besonderen Auffälligkeiten, mit Ausnahme der kurzen Bindungslänge des doppelt metallierten Hydrazinliganden von 140 pm in Verbindung **22**, die ca. 7 pm kürzer ist als in den äußeren Hydrazinliganden. Mit ca. 150 pm fällt die N-N-Bindung des analogen Liganden bei **19** eher lang aus.

4.2.3. Synthese von dimeren Galliumhydraziden

Molter und Emden^[64,65] stellten bereits einige Dialkylaluminium- und Dialkylgalliumhydrazide mit Methyl- bzw. *tert*-Butyl-Substituenten am Metall und am Stickstoff dar. Durch Thermolyse der jeweiligen Addukte werde diese Versuchsreihe vervollständigt. Damit lassen sich die Eigenschaften dieser Hydrazide systematisch vergleichen. Aus diesem Grunde wurden auch Triethyl- und Tri(*iso*)propylgallium eingesetzt, deren Substituenten bezüglich ihres sterischen Anspruchs zwischen Methyl- und *tert*-Butyl-Resten einzuordnen sind.

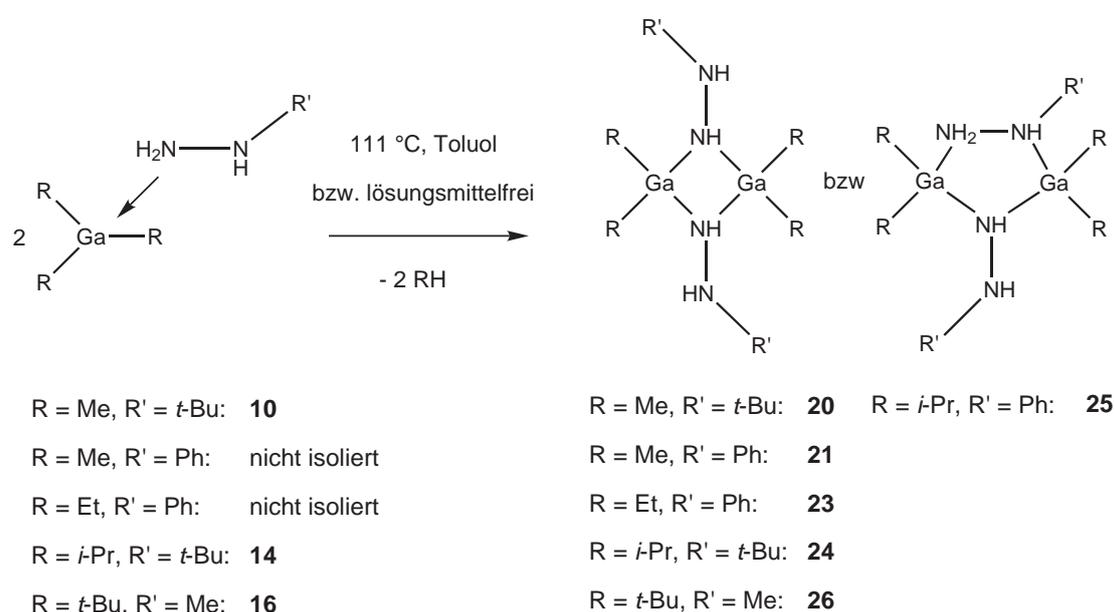


Abbildung 4.12.: Thermolyse von ER_3 -Hydrazin-Addukten zu dimeren Hydraziden.

Die Addukte von Trimethyl- und Triethylgallium mit Phenylhydrazin reagieren schon bei Raumtemperatur zum Hydrazid **21** bzw. **23**. Für die Synthese von **20** und **25** muss man die Addukte in einem hochsiedenden Lösungsmittel erhitzen, da Temperaturen von ca. 100 °C nötig sind. Bilden sich die Hydrazide erst bei Temperaturen von ca. 300 °C, wie z.B. für **24** und **26**, wird beim Erhitzen auf das Lösungsmittel verzichtet und das Addukt mit einem Röhren-Ofen oder Heißluftfön auf die entsprechende Temperatur zu gebracht. Die Verwendung eines Heißluftföns hat den Vorteil, dass man die Reaktionsabläufe besser beobachten kann. Nach dem Erkalten und der eventuell nötigen Entfernung des Lösungsmittels bleibt bei allen Thermolysen ein farbloser Feststoff zurück. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohprodukte zeigen im Allgemeinen schon sehr einheitliche Spektren. In einigen Fällen, besonders der Verbindung

4. Synthese von Hydraziden

20, erhält man jedoch erst nach mehrmaliger Umkristallisation aus *c*-Pentan zufriedenstellende analytische Daten. Mehrmaliges Umkristallisieren hat jedoch erhebliche Ausbeuteverluste zur Folge. $^1\text{H-NMR}$ -Messungen der Verbindung **22** und auch anderer Galliumhydrazide zeigten, dass sie sich binnen weniger Stunden in aromatischen Lösungsmitteln zersetzen. Ähnliches wurde bereits für die Aluminiumhydrazide **5**, **6** und **7** berichtet. Daher war für die Anfertigung von NMR-Messungen generell Kühlung der Proberöhrchen und die sofortige Messung erforderlich. Die Bereiche der chemischen Verschiebungen, in denen die Signale der einzelnen NH-, NH_2 - und Alkylgruppen zu finden sind, stimmen mit denen der entsprechenden Addukte überein. Die jeweiligen Werte können der Tabelle 4.6. entnommen werden. Auffälligkeiten werden im Folgenden an entsprechender Stelle gesondert diskutiert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Umsetzung von Trimethylgallan mit Phenylhydrazin unter Bildung von **21** schon von Peters *et. al.* beschrieben^[58] wurde. Dabei fehlten jedoch Angaben zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung sowie der Strukturbeweis.

Im Festkörper lagen alle zuvor bekannten Galliumhydrazide als viergliedrige Heterozyklen mit *trans*-ständigen Hydrazinliganden vor. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **21** und **24** weisen jedoch eine Aufspaltung auf, die sich mit dem ausschließlichen Vorliegen eines einzelnen Isomers in Lösung nicht vereinbaren lässt (Tab. 4.6.). Wie bei einigen anderen Galliumhydraziden zu beobachten, zeigen diese Hydrazide in Lösung wahrscheinlich *cis/trans*-Isomerie^[60,61,68–70,78,94,95] (Abb. 4.13.).

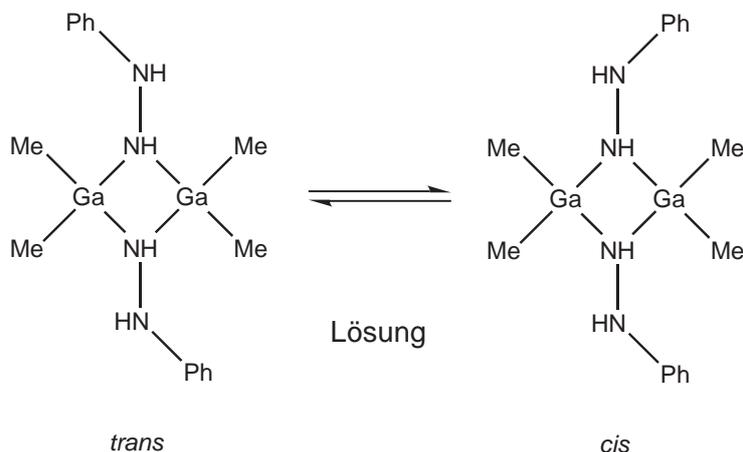


Abbildung 4.13.: Schematische Darstellung der *cis* und *trans*-Isomere von viergliedrigen dimeren Galliumhydraziden in Lösung am Beispiel der Verbindung **21**.

Der Mechanismus der Isomerisierung lässt sich beschreiben^[95], indem der viergliedrige Heterozyklus intermediär an einer Ga-N-Bindung geöffnet wird

und sich der Hydrazinligand um die verbleibende Ga-N-Bindung dreht. Der Ringschluss führt dann zum zweiten Isomer. Abb. 4.14. soll den Austauschprozess verdeutlichen. Die Aktivierungsbarriere liegt nach Park^[60,61] bei 70 kJ/mol (Abb. 4.14.).

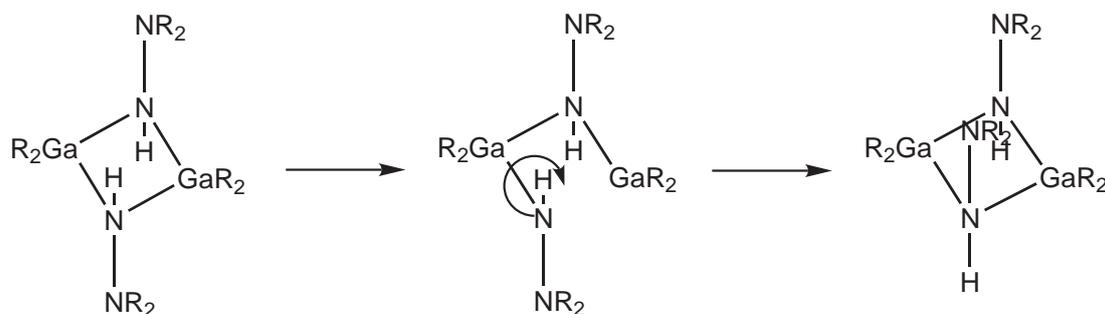


Abbildung 4.14.: Schematische Darstellung des *cis*-/*trans*-Austauschprozesses nach Park^[95].

Die ¹H-NMR-Spektren der Dialkylgallium-phenylhydrazide **23** und **25** zeigen im Vergleich zum Dimethylgallium-Phenylhydrazid **21** einen weiteren Signalsatz für NH-Protonen (Tab. 4.6.). Verschiedene 2D-NMR-Methoden, die im Kapitel "Verfahren und Geräte" erläutert werden, legen den Schluss nahe, dass **23** und **25** in Lösung sowohl als viergliedrige Heterozyklen in Form des *cis*- und *trans*-Isomers als auch als Ga₂N₃-Fünfring vorliegen.

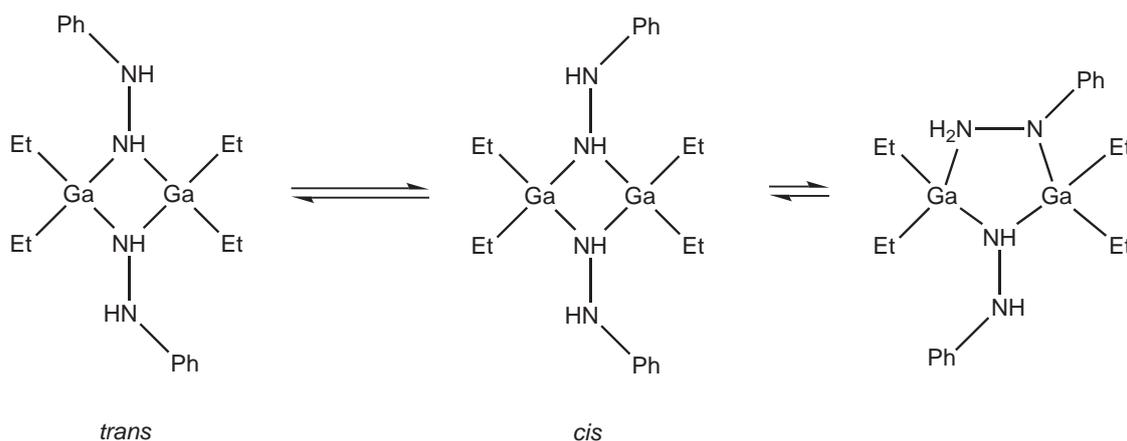


Abbildung 4.15.: Schematische Darstellung von **23** als *cis*- und *trans*-Isomer sowie als fünfgliedriger Heterozyklus in Lösung.

4. Synthese von Hydraziden

Tabelle 4.6: Bezeichnung, ausgewählte Reaktionsparameter und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der dimeren Galliumhydrazide^a

Verbindung	Nr.	Rkts-T LM	T_{Schm} [C]	$^1\text{H-NMR}$ δ (R) [ppm]	$^1\text{H-NMR}$ δ (NH) [ppm]	$^1\text{H-NMR}$ δ (NH ₂) [ppm]	$^1\text{H-NMR}$ δ (R') [ppm]	$^3J_{H-H}$ [Hz]
$[\text{Me}_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})(t\text{-Bu})]_2$	20	111 °C, Tol	134	-0,02	2,64/2,46 je (bs)	○	0,82 (s)	—
$[\text{Me}_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]_2$	21	RT/ <i>n</i> -Hex	84	<i>cis</i> : -0,09, -0,33 je (bs)	5,10, 4,72/ 2,89, 2,79 je (bs)	○	7,07 - 6,35	—
				<i>trans</i> : -0,20 (s)	4,66/2,98 je (bs)	○	7,06 - 6,39	—
$[\text{Et}_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]_2$	23	RT/ <i>n</i> -Pen	61	<u>4-Ring</u> (<i>cis</i> + <i>trans</i>): 1,40 - 1,00/-0,40 - -0,70 je (m)	4,86, 4,81/3,32, 3,25 je (bs)	○	7,2 - 6,44	—
				<u>5-Ring</u> : 1,40 - 1,00/-0,4 - -0,7 je (m)	5,14, 3,39 je (bs)	○	7,2 - 6,49	—
$[(i\text{-Pr})_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})(t\text{-Bu})]_2$	24	300 °C, LM-frei	126	<i>cis</i> + <i>trans</i> 1,60 - 1,20 (m)	3,35, 3,23/2,62, 2,51 je (bs)	○	0,94, 0,84 je (bs)	—
				<u>4-Ring</u> (<i>cis</i> + <i>trans</i>): 1,40 - 1,00 (m)	5,09, 3,67 je (bs) 4,98, 3,87 je (d)	○	7,20 - 6,44	3,6
$[(i\text{-Pr})_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})(\text{Ph})]_2$	25	RT/ <i>n</i> -Pen	102	<u>5-Ring</u> 1,00 - 0,80 (m)	5,14 (d), 3,92 (d)	○	4,10 (bs)	5,2
				<u>4-Ring</u> : 1,23 (bs)	überlagert	○	2,28 (d)	6,0
$[(t\text{-Bu})_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})(t\text{-Bu})]_2$	26	300 °C/LM-frei	128	<u>5-Ring</u> : 1,23 (bs)	2,84 (q)	überlagert	2,74 (s), 2,33 (d)	6,8
				<u>4-Ring</u> : 1,23 (bs)	überlagert	○	2,28 (d)	6,0

^aZeichenerklärung: Rkts-T = Reaktions-Temperatur; LM = Lösungsmittel; *n*-Pen = *n*-Pentan; *n*-Hex = *n*-Hexan; Tol = Toluol; ○ = nicht möglich; — = nicht beobachtet

Alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Hydrazide sind im Festkörper farblos. Bei der Darstellung von **25** erkennt man aber das Fortschreiten der Reaktion an der allmählichen Orangefärbung der Reaktionslösung, die mit einer gelinden, langanhaltende Gasentwicklung einhergeht. Dasselbe Phänomen tritt bei den Phenylhydraziden **7** und **21** auf. Das Galliumhydrazid **26** erfordert bei der Thermolyse im Vergleich zur Darstellung der analogen Aluminiumverbindung **8** eine wesentlich höhere Temperatur. Zur vollständigen Umsetzung muss das Addukt **16** eine halbe Stunde auf ca. 300 °C erhitzt werden. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist die geringere Lewis-Acidität von Galliumatomen und die geringere Polarität der Ga-C-Bindungen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **26** weist bei Raumtemperatur eine große Ähnlichkeit mit demjenigen von **8** bei tiefer Temperatur auf. Aus den Erkenntnissen der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **8** und dem Einsatz von 2D-NMR-Techniken lässt sich zeigen, dass das Hydrazid **26** in Lösung ebenfalls in Form einer Mischung aus vier- und fünf-gliedrigen Heterozyklen vorliegt (Tab.4.6.). Aus den Intensitäten der Methylprotonen des Vier- und Fünfrings lässt sich ein Verhältnis von ca. 3 : 5 ermitteln. **8** und **26** kristallisieren in Form von zwei unterschiedlichen Molekülstrukturen.

4.2.4. Diskussion der Molekülstrukturen von viergliedrigen, heterozyklischen Galliumhydraziden [20, 21, 23, 24 und 26].

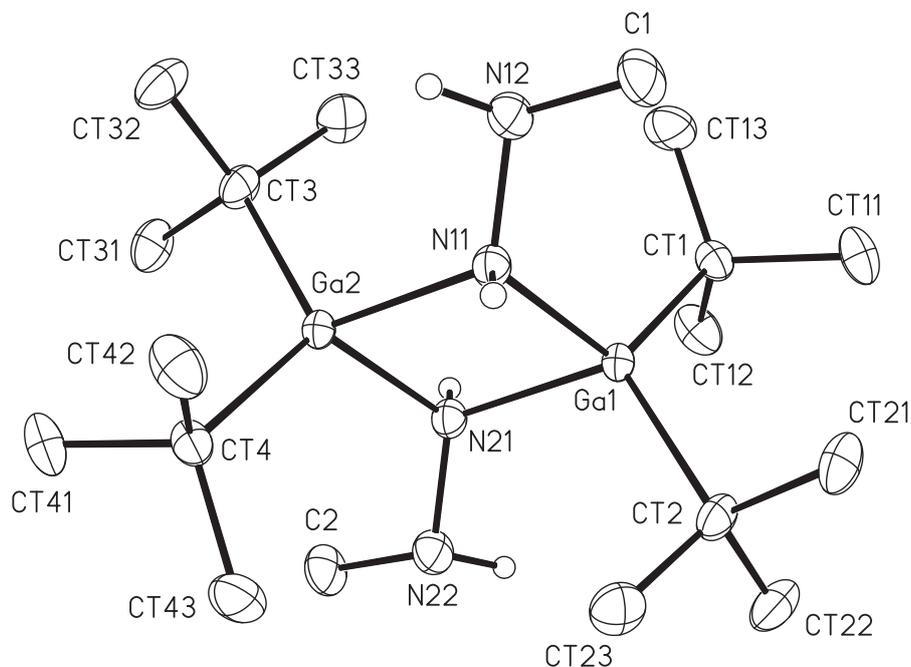


Abbildung 4.16.: Ein Beispiel für Strukturen dimerer, viergliedriger, heterozyklischer Galliumhydrazide. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

Die Abbildung 4.16. zeigt am Beispiel der Verbindung **26** ein dimeres Molekül mit einem viergliedrigen Hetrozyklus als zentrales Strukturmotiv. Bei allen Hydraziden dieser Art, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, liegen planare Vierringe vor, die alternierend zwei Gallium- und zwei Stickstoffatomen aufweisen. Die N-Atome sind Teil von Hydrazinliganden, die im Festkörper *trans* zueinander stehen. Die N-N-Bindungslängen betragen bei diesen Verbindungen ca. 144 pm, was der typischen N-N-Bindungslänge monoanionischer und dianionischer Hydrazide entspricht^[1] (Tab. 4.17.). Aufgrund der Fehlordnung der Hydrazinliganden sind die N-N-Bindungslängen der Verbindungen **20** und **24** nicht angegeben. Ferner sei darauf hingewiesen, dass sich die Kristallstruktur von **24** bisher aufgrund von starker Fehlorderungen nicht befriedigend verfeinern ließ, sodass für diesen Fall die Strukturdaten unzuverlässig sind. Die Abstände zwischen Gallium- und Stickstoffatomen, deren Durchschnittswerte in Tab. 4.17. angegeben sind, unterscheiden sich um maximal drei pm. Die Galliumatome tragen jeweils zwei Alkylreste, sodass

Tabelle 4.7.: Die aufgeführten Werte stellen Durchschnittswerte dar. Ein “*” bedeutet, dass hier von der Angabe der N-N-Bindungslänge aufgrund von fehlgeordneten Hydrazinliganden abgesehen wird. Werte der Bindungsparameter von **24** unter Vorbehalt; Struktur konnte bisher noch nicht ausverfeinert werden.

Strukturformel	Nr	N-N	E-N	E-C	C-E-C	C-E-N	E-N-N
$[\text{Me}_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})(t\text{-Bu})]_2$	20	*	198,8	196,1	84,7	95,3	125,0
$[\text{Me}_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]_2$	21	143,6	202,7	195,6	86,0	94,0	124,9
$[\text{Et}_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]_2$	23	143,8	204,1	197,2	86,1	93,9	126,7
$[(i\text{-Pr})_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})(t\text{-Bu})]_2$	24	*	198,8	193,2	84,2	95,8	115,6
$[(t\text{-Bu})_2\text{GaN}(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{Me}]_2$	26	144,4	204,1	202,0	81,6	98,4	118,1

sie eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre aufweisen. Die C-Ga-C-Winkel sind im Vergleich zum Tetraederwinkel mit ca. 118° (**26**) bis 127° (**23**) aufgeweitet. Folglich nimmt für die jeweiligen Verbindungen der Ga-N-Ga-Winkel Werte zwischen ca. 94° (**23**) und 98° (**26**) an und ist etwas spitzer.

Da Verbindung **25** eines der wenigen bisher bekannten Galliumhydrazide ist, das einen fünfgliedrigen Ga_2N_3 -Heterozyklus aufweist, soll die Molekülstruktur gesondert besprochen werden.

4.2.5. Diskussion der Molekülstruktur von **25**

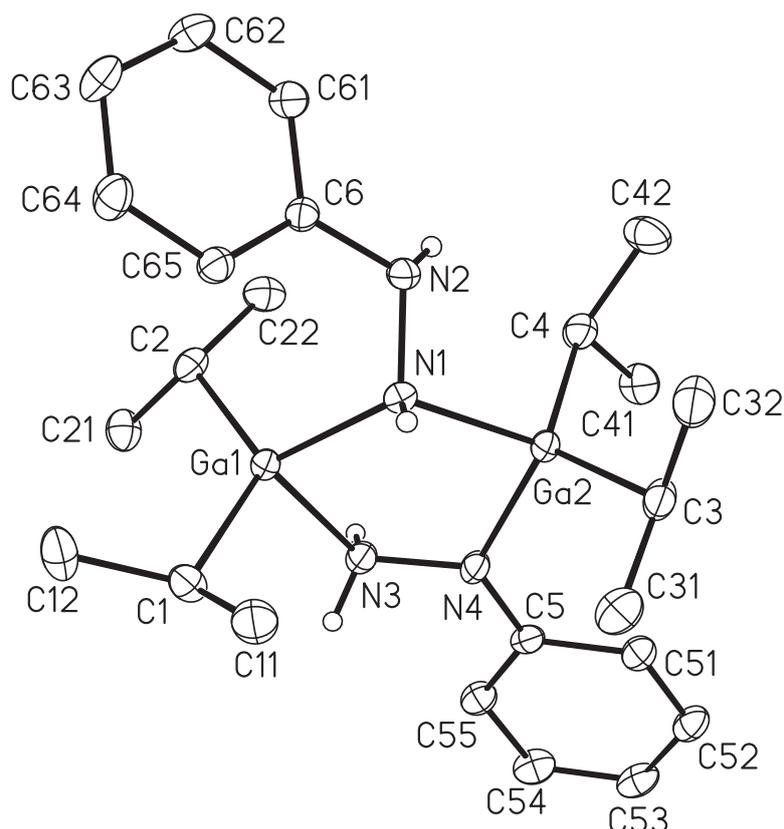


Abbildung 4.17.: Darstellung eines Moleküls von **25**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

25 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindung ist dimer und enthält als zentrales Strukturelement einen fünfgliedrigen Ga_2N_3 -Heterozyklus. Die beiden Hydrazinliganden verbinden die Aluminiumatome in unterschiedlicher Weise. Ein Hydrazinligand verbrückt die beiden Galliumatome über sein negativ geladenes, terminales Stickstoffatom N1. N2 trägt den Phenylrest. Der endozyklische Hydrazidrest besitzt eine NH_2 -Gruppe, die über eine koordinative Bindung mit dem neutralen Stickstoffatom N3 an das Ga1-Atom gebunden ist. Das deprotonierte N4-Stickstoffatom bin-

Tabelle 4.8.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **25**.

Ga1-C2	198,1(1)	Ga2-C3	199,1(1)
Ga1-C1	199,2(1)	Ga2-C4	200,4(1)
Ga1-N1	199,7(1)	N1N2	145,0(2)
Ga1-N3	211,4(1)	N2-C6	140,4(2)
Ga2-N1	204,4(1)	N3-N4	144,6(2)
Ga2-N4	197,5(1)	N4-C5	139,0(2)
C2-Ga1-C1	125,2(1)	N4-Ga2-C3	112,2(1)
C2-Ga1-N1	114,6(1)	N4-Ga2-C4	109,4(1)
C1-Ga1-N1	110,7(1)	C3-Ga2-C4	122,4(1)
C2-Ga1-N3	103,5(1)	N4-Ga2-N1	94,9(1)
C1-Ga1-N3	102,6(1)	C3-Ga2-N1	106,4(1)
N1-Ga1-N3	93,8(0)	C4-Ga2-N1	107,8(1)
N2-N1-Ga1	117,8(1)	N4-N3-Ga1	115,1(1)
N2-N1-Ga2	108,1(1)	C5-N4-N3	114,6(1)
Ga1-N1-Ga2	112,4(1)	C5-N4-Ga2	125,8(1)
C6-N2-N1	118,8(1)	N3-N4-Ga2	116,9(1)

det an Ga2 und an den Phenylring. Aufgrund des unterschiedlichen Bindungscharakters unterscheiden sich die Ga-N-Bindungslängen. Der kürzere Al-N-Abstand beträgt 197 pm und schließt das negativ geladene Stickstoffatom N4 ein. Das zwei Galliumatome verbrückende Stickstoffatom N1 weist mit 200 pm (Ga1) und 204 pm (Ga2) etwas längere Bindungen auf. Der größte Ga-N-Abstand (211 pm) findet sich zwischen den Atomen Ga1 und N3, was auf den dativen Bindungscharakter zurückzuführen ist. Trotz der unterschiedlichen Koordination sind die N-N-Bindungslängen mit 145 pm für beide Hydrazinliganden nahezu gleich lang. Dieser Wert ist typisch für die N-N-Bindungslängen in monoanionischen Galliumhydraziden. Die Koordinationssphäre des Stickstoffatoms N4 ist annähernd planar (Winkelsumme = 357°) und der Phenylring liegt zu dieser Ebene nahezu koplanaar. Offensichtlich wird die negative Ladung durch Mesomerie in das aromatische System des Phenylrings delokalisiert. Dies führt zu einer vergleichsweise kurzen N4-C5-Bindung (139 pm), die ca. 1,5 pm kürzer ist als der N2-C6-Abstand. Der Ga₂N₃-Ring liegt in einer Briefumschlagskonformation vor. Die Atome Ga1, Ga2 N1 und N3 liegen nahezu ideal in einer Ebene, aus der das Stickstoffatom N4 um ca. 40 pm herausragt.

5. Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium und Gallium

5.1. Einleitung

Um Anhaltspunkte für die Wahl der geeigneten Reaktionstemperatur für die Thermolyse von Hydraziden zu gewinnen, wurden alle verwendeten Verbindungen thermogravimetrischen Messungen unterzogen. Bei dieser Methode wird der Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und die gewonnenen Daten werden graphisch aufgetragen. Somit lässt sich erkennen, bei welcher Temperatur die Gaseliminierung stattfindet. Ein nicht linearer Kurvenverlauf deutet darauf hin, dass der thermische Abbau stufenweise erfolgt. Jede Plateau-Phase sollte demnach einer Zwischenstufe entsprechen. Ziel dieser Arbeit war es, wie in der Einleitung schon erwähnt, solche Zwischenstufen zu isolieren und zu charakterisieren, um so neue Erkenntnisse über den thermischen Abbau zu gewinnen.

5.1.1. Darstellung der $[\text{RENHNPh}]_4$ -Käfige **32** und **36**

Für die Darstellung der käfigartigen Verbindung **32** wurde die Synthese von $[\text{Me}_2\text{AlN}(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]_2$ (**7**) als Vorstufe in demselben Lösungsmittel durchgeführt, in dem auch die Thermolyse stattfand. Da für die Umsetzung zu **32** Temperaturen von ca. 100 °C ausreichen, erweist sich in diesem Falle Toluol als geeignet. So lässt sich die Synthese von **7** und die Folgereaktion zu **32** als Eintopfreaktion durchführen. Durch einstündiges Erhitzen unter Rückfluss nimmt die Lösung eine tiefbraune Farbe an. Aus ihr fällt nach dem Einengen der Lösung im Vakuum und Abkühlen auf 5 °C ein farbloser Feststoff aus, der sich aus 1,1-Difluorbenzol umkristallisieren lässt, um Einkristalle von **32** zu züchten. Die Kristallstrukturanalyse ergibt die Al_4N_8 -Käfigstruktur von **32**. Die Massenspektrometrie zeigt ein Fragmentierungsmuster, das sich mit der Molekülstruktur vereinbaren lässt. Bisher wurden jedoch keine zufriedenstellenden NMR-Spektren der Verbindung **32** erhalten, da sich **32** in C_6D_6 und Toluol- D_8 zersetzt.

5.1.2. Darstellung des Thermolyseproduktes 33

Die Thermolyse von Bis[di(*tert*-butyl)aluminium-methylhydrazid] (**8**) wurde in dieser Arbeit intensiv untersucht, wobei sich überraschende Beobachtungen machen ließen. Je nach Reaktionsführung gelangt man zu zwei unterschiedlichen Produkten (Abb. 5.2.). Der Schmelzpunkt von **8** liegt bei 149 °C. Erhitzt man **8** binnen weniger Minuten auf diese Temperatur, beobachtet man mit Beginn des Schmelzvorganges eine Gasentwicklung, die nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Der hellbraune klare Schmelzkuchen erstarrt beim Abkühlen. Mit Hilfe zweidimensionaler ¹H- und ¹³C-NMR-Methoden (DEPT, ROESY, COSY, HSQC, HMBC) lässt sich zeigen, dass sich auf diese Weise ausschließlich das Thermolyseprodukt **33** bildet.

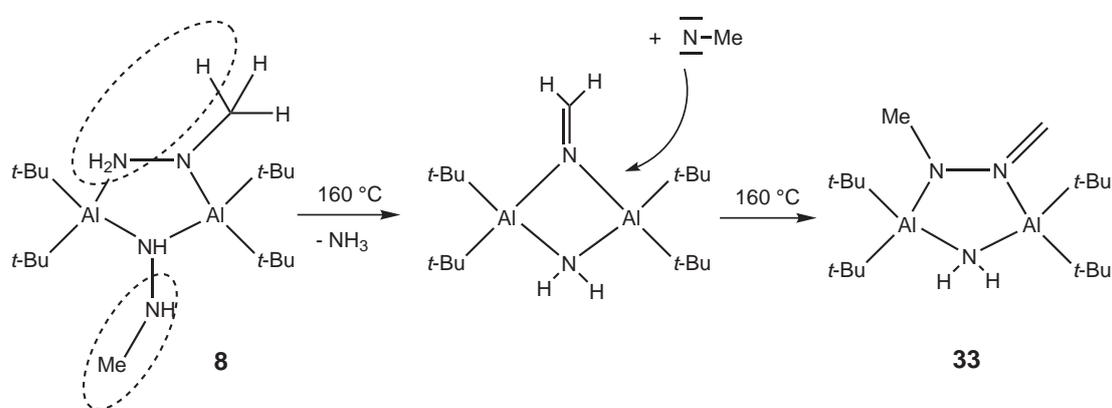


Abbildung 5.2.: Schematischer Reaktionsverlauf der Thermolyse von Bis[di(*tert*-butyl)aluminium-methylhydrazid] (**8**) zu **33** in der Schmelze.

Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0,27$ ppm erkennt man das Signal der NH_2 -Gruppe als breites Singulett. Bei $\delta = 1,04$ und $1,09$ ppm finden sich die Resonanzen der *tert*-Butylgruppen als zwei Singulett. Das Singulett der Methylgruppe am Hydrazin zeigt sich bei $\delta = 2,36$ ppm und die Wasserstoffatome der Methylengruppe ergeben zwei Dubletts bei $\delta = 5,35$ und $5,48$ ppm, deren $^2J_{\text{H}-\text{H}}$ -Kopplungskonstante $7,6$ Hz beträgt. Der Mechanismus dieser Thermolyse ist nicht völlig klar. Für die Bildung von **33** müssen im Hydrazid **8** die beiden N-N-Bindungen der Hydrazinliganden gespalten werden. Zum einen kann auf diese Weise pro Molekül von **8** formal ein Molekül Ammoniak abgespalten werden und zum anderen ein Nitrenmolekül, wie es im Reaktionsschema der Abb. 5.2. verdeutlicht ist. Dieses intermediär gebildete Nitren-Molekül kann nun an der Stelle insertieren, an der zuvor das Ammoniak entfernt wurde. Auf diese Weise lässt sich die Addition der Methylgruppe an das Stickstoffatom der intakten Hydrazineinheit

und die Bildung der NH_2 -Gruppe zufriedenstellend erklären. Formal verlässt also nur ein Molekül Ammoniak den Molekülverband. Die Verbindung **33** löst sich in *n*-Pentan. In der Kälte lassen sich bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ farblose und für die röntgenographische Strukturaufklärung geeignete Kristalle erhalten.

5.1.3. Diskussion der Molekülstruktur von **33**

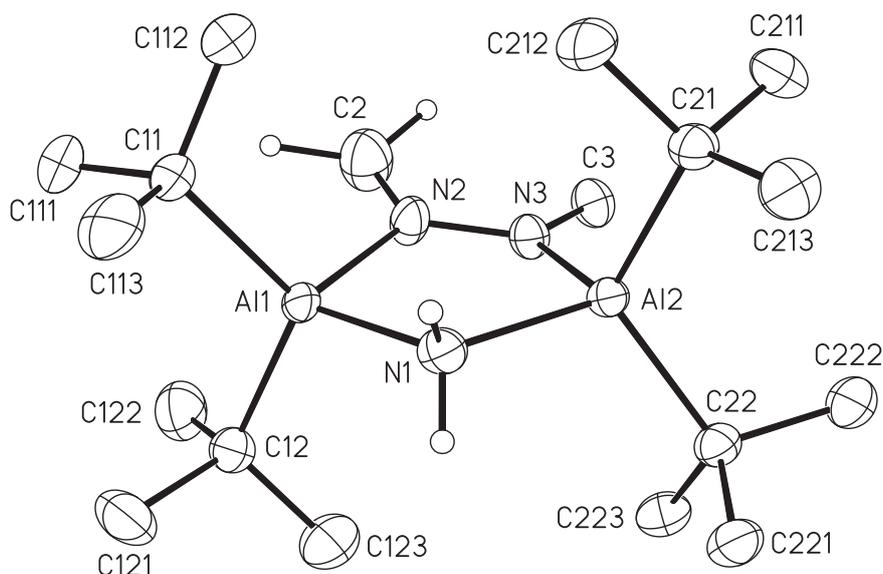


Abbildung 5.3.: Darstellung eines Moleküls von **33**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

Abbildung 5.3. zeigt ein Molekül der Verbindung **33**. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Grundgerüst besteht aus einem Fünfring, in dem zwei Aluminiumatome jeweils über eine NH_2 -Einheit und über zwei miteinander verbundene Stickstoffatome verbrückt sind. In diesem Al_2N_3 -Heterozyklus liegen die Aluminiumatome und die Stickstoffatome N1 und N2 nahezu in einer Ebene. Die beiden Aluminiumatome sind jeweils von zwei Stickstoffatomen und zwei *tert*-Butylgruppen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel zwischen den *tert*-Butylgruppen sind aufgrund der sterischen Abstoßung mit 117° im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel aufgeweitet. Die Winkel zwischen den an Aluminium gebundenen Stickstoffatomen sind mit 94° im Vergleich dazu deutlich verkleinert. Der Winkel Al-N-Al an der NH_2 -Einheit beträgt 112° . Der Abstand der Aluminiumatome

zum Stickstoffatom N1 ist mit 195 pm nur geringfügig länger als der entsprechende Abstand zu den Stickstoffatomen N2 bzw. N3 mit jeweils 194 pm. Somit kann keiner Al-N-Bindung ein rein dativer bzw. rein polarer Bindungscharakter zugesprochen werden. Die Abstände der Aluminiumatome zu den Kohlenstoffatomen der jeweiligen *tert*-Butylgruppen liegen zwischen 200 und 201 pm. Diese und auch die Abstände zwischen den Aluminium- und Stickstoffatomen liegen im Bereich vergleichbarer dimerer Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrazide^[67,73,96] und -amide^[45-48]. Im Vergleich zu den N-C-Bindungslängen des Hydrazides **8** ist der Abstand zwischen dem Stickstoff- und dem Methylkohlenstoffatom mit 137 pm um ca. 10 pm deutlich verkürzt. Auch der N2-N3-Abstand ist mit 134 pm gegenüber dem Abstand im Hydrazinliganden der Verbindung **8** um etwa 9 pm verkürzt. Der Doppelbindungscharakter zwischen N2- und C2 zeigt sich somit nicht nur in der relativ kurzen Bindungslänge von 133 pm, sein Einfluss wirkt sich durch Delokalisierung auch auf die Bindungslängen zu den Atomen N3 und C3 verkürzend aus. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können der Tab. 5.1. entnommen werden.

Tabelle 5.1.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **33**

Al1-N1	194,7(2)	Al2-C21	199,4(3)
Al1-N2	193,6(2)	Al2-C22	200,1(3)
Al1-C11	200,9(3)	N2-C2	133,3(4)
Al1-C12	200,8(3)	N2-N3	134,1(3)
Al2-N3	194,7(2)	N3-C3	136,7(3)
N2-Al1-N1	93,8(1)	N3-Al2-C21	109,8(1)
N2-Al1-N1	93,8(1)	N1-Al2-C21	110,7(1)
N2-Al1-N1	93,8(1)	N3-Al2-C22	110,3(1)
N2-Al1-N1	93,8(1)	N1-Al2-C22	112,0(1)
N2-Al1-N1	93,8(1)	C21-Al2-C22	117,4(1)
N2-Al1-C11	111,1(1)	Al1-N1-Al2	112,5(1)
N1-Al1-C11	111,6(1)	C2-N2-N3	119,1(2)
N2-Al1-C12	109,4(1)	C2-N2-Al1	121,6(2)
N2-Al1-C12	109,4(1)	N3-N2-Al1	119,2(2)
N2-Al1-C12	109,4(1)	N2-N3-C3	119,4(2)
N1-Al1-C12	111,1(1)	N2-N3-Al2	117,7(2)
C11-Al1-C12	117,4(1)	C3-N3-Al2	122,6(2)
N3-Al2-N1	94,3(1)		

5.1.4. Darstellung des Thermolyseproduktes 34

Wird Verbindung **8** nicht bis zum Aufschmelzen erhitzt, sondern lediglich auf 135 °C, erhält man im Verlauf mehrerer Stunden gezielt ein weiteres Produkt, das eine käfigartige Struktur aufweist (Abb. 5.4.). Verbindung **34** ist in *n*-Pentan nicht so gut löslich wie das Edukt **8**, sodass sich **8** problemlos aus dem Thermolyse-Rückstand herauslösen lässt, und man **34** in guten Ausbeuten und in reiner Form isoliert. Zur Aufreinigung oder zur Züchtung von geeigneten Kristallen für die röntgenographische Strukturaufklärung lässt sich die Verbindung **34** auch im Vakuum sublimieren.

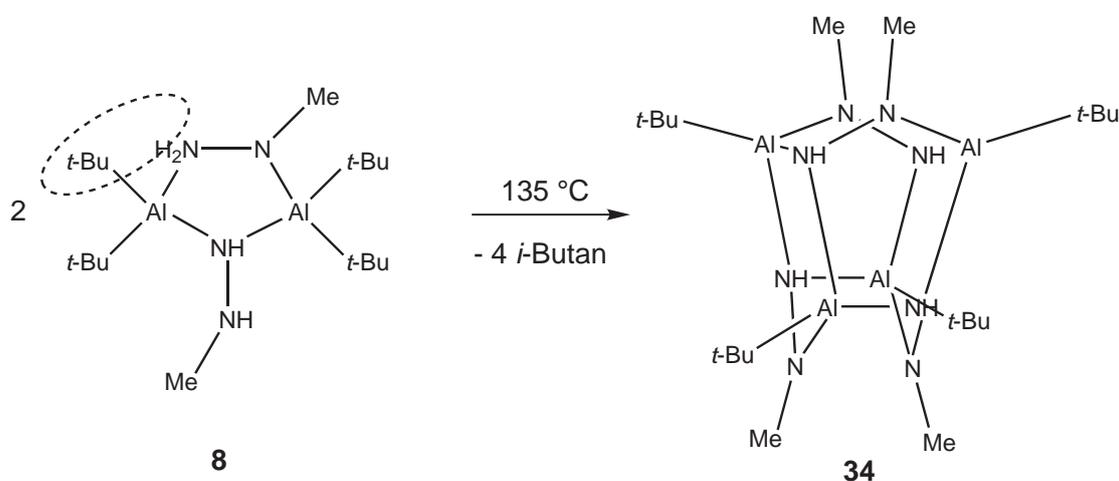


Abbildung 5.4.: Thermolyse von Bis[di(*tert*-butyl)aluminium-methylhydrazid] (**8**) zu **34** unterhalb des ‘‘Schmelzpunktes’’.

Durch Eliminierung von *iso*-Butan entsteht die käfigartige Verbindung **34**. **34** zeigt erwartungsgemäß ein sehr einfach zu interpretierendes ¹H-NMR-Spektrum. Das Signal der *tert*-Butyl-Protonen findet sich bei $\delta = 1,11$ ppm als scharfes Singulett, das Singulett der N-H-Protonen befindet sich bei $\delta = 1,95$ ppm und die Methylprotonen zeigen eine Resonanz bei $\delta = 2,81$ ppm.

Somit führt die Thermolyse von **8** in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zur Bildung unterschiedlicher und bemerkenswerter Folgeprodukte. Liegt die Reaktionstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes bei 140 °C, bildet sich der Käfig **34**. Möglicherweise erfolgt im festen Zustand die *iso*-Butan-Abspaltung einfacher. Bei der Thermolyse in der Schmelze bleiben alle *tert*-Butylreste am Aluminium erhalten, stattdessen werden die Stickstoff-Stickstoff-Bindungen gespalten und formal entweicht Ammoniak.

5.1.5. Diskussion der Molekülstrukturen von 32, 34 und 36

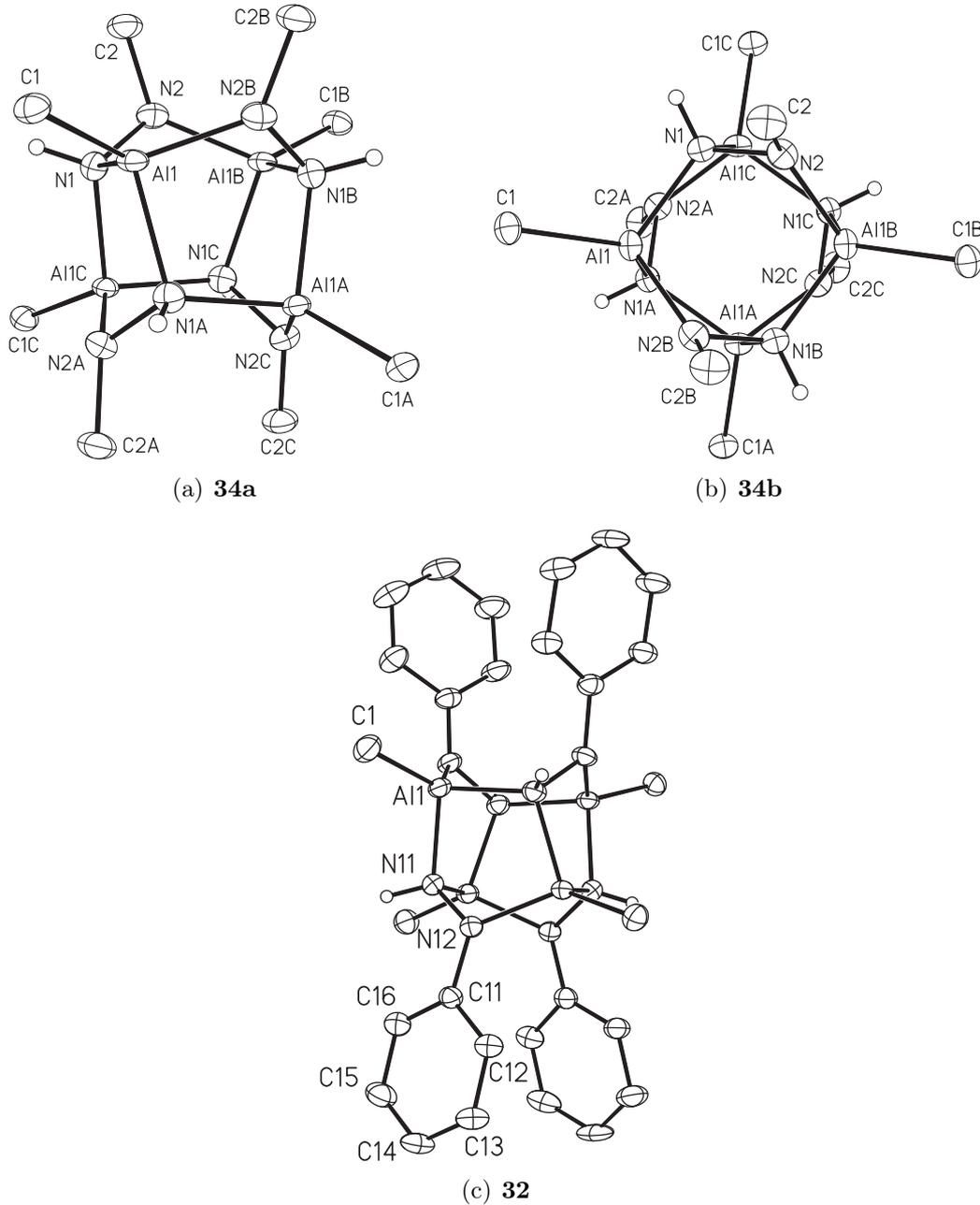


Abbildung 5.5.: Strukturbilder von **32** und **34** (zwei Perspektiven: **34a** und **34b**). Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

In Abbildung 5.5. ist jeweils ein Molekül der tetranuklearen Verbindungen **32** und **34** dargestellt, die in Analogie zur Molekülstruktur von **36** als zentrales Strukturmotiv einen E_4N_8 -Käfig aufweisen. Zwei im Kristall von **36** enthaltene fehlgeordnete 1,2-Difluorbenzolmoleküle werden in dieser Diskussion nicht weiter berücksichtigt. Der Aufbau des jeweiligen Grundgerüsts lässt sich am besten durch zwei gleichartige E_2N_4 -Sechsringe beschreiben, die in Boot-Konformation vorliegen und um 90° gegeneinander verdreht sind (Angabe der jeweiligen Atome und entsprechende Torsionswinkel s.u.). Im rechten Bild 34b der Abb. 5.5. lässt sich dies durch den Blick entlang einer zweizähligen Drehachse besonders gut erkennen.

Bei Verbindung **34** kreuzen sich im Zentrum der Käfigs drei Spiegelebenen, die jeweils senkrecht zueinander stehen. Im Gegensatz zu den Verbindungen **32** und **36**, die jeweils vier symmetrie-unabhängige Metallatome besitzen, wird die vollständige Struktur von **34** durch kristallografische Symmetrieoperationen aus einer einzigen $[(t\text{-Bu})\text{AlN}(\text{H})\text{N}(\text{Me})]$ -Einheit erzeugt. Durch die vorangegangene zweifache Alkaneliminierung pro Metallatomatom liegen die Hydrazinliganden doppelt deprotoniert vor. Zwei von ihnen bilden mit zwei Alkylmetalleinheiten jeweils einen der Sechsringe und binden über ihr terminales NH-Stickstoffatom an ein Metallatom des gegenüberliegenden Sechsrings. Durch diese vier verbrückenden E-N-Bindungen kommt der käfigartige Aufbau zustande. Die verzerrt tetraedrisch umgebenen Metallatome und die NH-Stickstoffatome des jeweiligen Heterozyklus liegen nahezu in einer Ebene. Die Stickstoffatome N2 bzw. N2A, N2B oder N2C befinden sich ca. 73 pm (bzw. 82 pm für die entsprechenden N-Atome bei **34** und 77 pm bei **36**) über der Ringebene. Bei **32** und **36** stehen die Phenylringe nahezu koplanar zueinander.

Der Abstand zwischen den beiden Metallatomen des jeweiligen E_2N_4 -Ringes beträgt bei **32** 347 pm und bei **36** 360 pm. Die zwei gegenüberliegenden NH-Einheiten nehmen bei **32** einen Abstand von 321 pm und bei **36** 327 pm zueinander ein. Die Organylreste der jeweiligen Käfige haben einen größtmöglichen Abstand voneinander und weisen nach außen. Das Bestreben aller am Grundgerüst gebundenen Substituenten, einen größtmöglichen Abstand zueinander einzunehmen, wirkt sich offensichtlich auch auf die Länge ihrer N-N-Bindungen aus. Die längste N-N-Bindung ist aufgrund der sperrigen *tert*-Butylgruppen am Aluminium erwartungsgemäß bei Verbindung **34** mit ca. 149 pm zu beobachten, die kürzeste beträgt 147 pm bei Verbindung **36**. Demnach ist in die N-N-Bindungslänge im Vergleich zu den neutralen Hydrazinliganden der zuvor beschriebenen Addukte oder der monoanionischen Galliumhydrazide um ca. 3 bzw. 5 pm verlängert. Auffällig ist bei diesen Verbindungen auch der Unterschied der verschiedenen E-N-Bindungslängen innerhalb des jeweiligen Käfigs. Zwischen dem Metall und dem Stickstoffatom der N-Alkyleinheit beträgt der Abstand 186 pm (**32**), 185 pm (**34**) und 193 pm (**36**). Im Vergleich dazu sind die Bindungslängen der Metallatome zu den jeweiligen NH-Einheiten um 6 bis 11 pm länger. Die Metall-Kohlenstoff-Abstände von 194 pm (**32**) bis 197 pm (**34**) entsprechen Standardwerten. Da im

Tabelle 5.2.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **32**, **34** und **36**

Käfig	N_r	N-N ∅	E-N(H)	E-N(R) ∅	E-C ∅	E-N(H)-E ∅	E-N(R)-E
[MeAlN(H)NPh] ₄	32	148,0	192,7(2) 194,4(2)	185,6	193,9	107,5	177,7
[(<i>t</i> -Bu)AlN(H)NMe] ₄	34	149,3	190,8(2) 196,4(2)	184,9	196,8	107,5	109,7
[EtGaN(H)NPh] ₄	36	146,6	199,5(2) 200,7(2)	193,0	195,7	106,6	109,1

Rahmen dieser Arbeit gleich drei Thermolyseprodukte mit derselben Käfigstruktur dargestellt wurden, scheint ihre Bildung relativ begünstigt zu sein.

5.1.6. Darstellung des Thermolyseproduktes 35

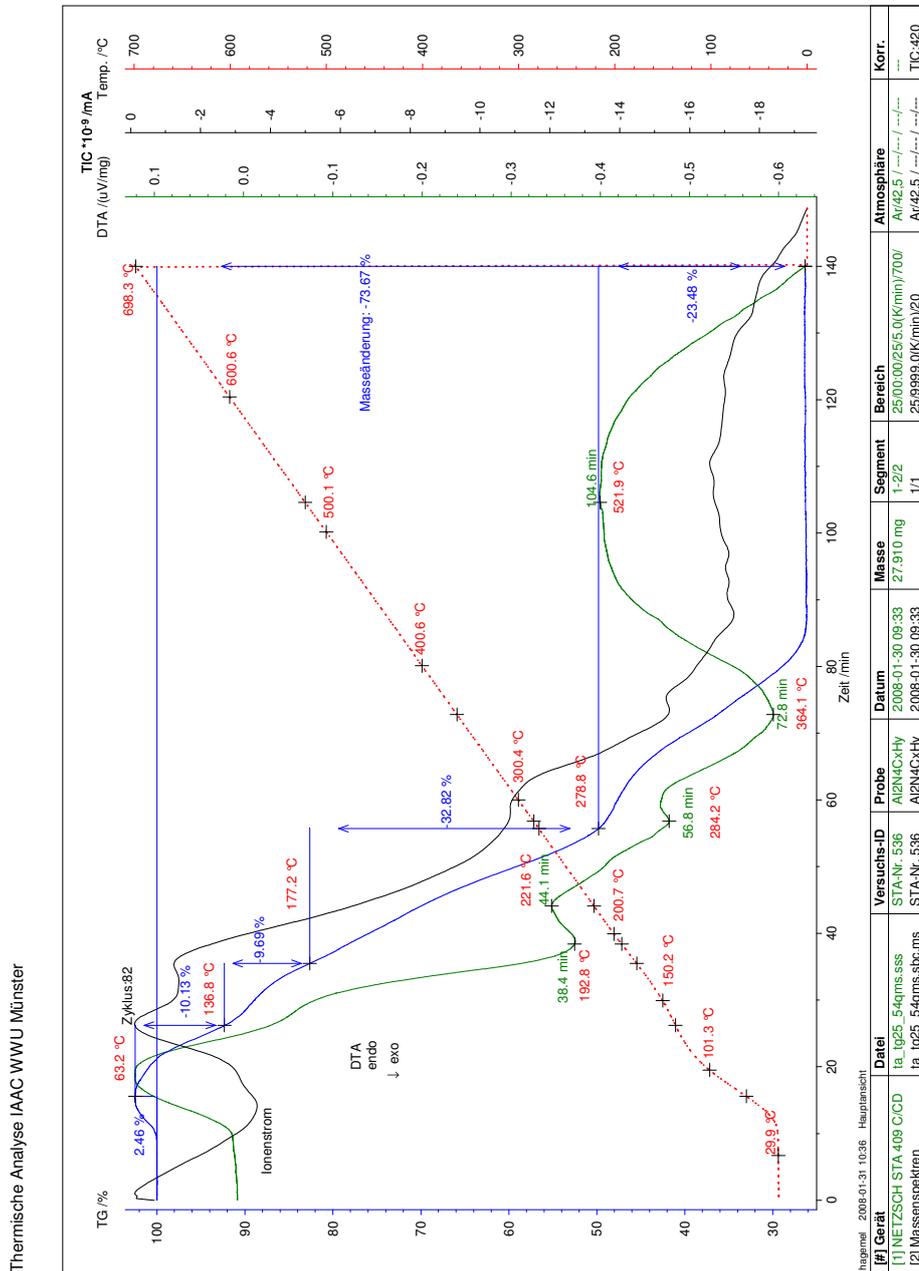


Abbildung 5.6.: Thermogravimetriediagramm von 8

In dem Thermogravimetriediagramm von **8** (Abb. 5.6.) repräsentiert die blaue Kurve den Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur. Die waagerechten Linien markieren die jeweiligen Plateau-Phasen bzw. Zwischenstufen. Durch Spreizen des Diagramms sind sie noch deutlicher zu erkennen. Die ersten beiden Stufen bei 137 und 177 °C stimmen gut mit der Bildung der beiden zuvor beschriebenen Thermolyseprodukte überein. Auch der gemessene Massenverlust steht damit gut im Einklang mit dem Gewichtsverlust durch Eliminierung von *iso*-Butan und NH₃. Die Restmasse beträgt ca. 26 %. Dieser Wert ist schon bei ca. 400 °C erreicht und entspricht in etwa der Masse von Aluminiumnitrid. Bis 700 °C tritt kein weiterer Massenverlust ein. Bei einer Temperatur von ca. 280 °C ist in dem Diagramm noch eine weitere Zwischenstufe zu finden. Tatsächlich lässt sich durch weitere Thermolyse von **8** ein drittes Thermolyseprodukt (**35**) isolieren (Abb. 5.7.).

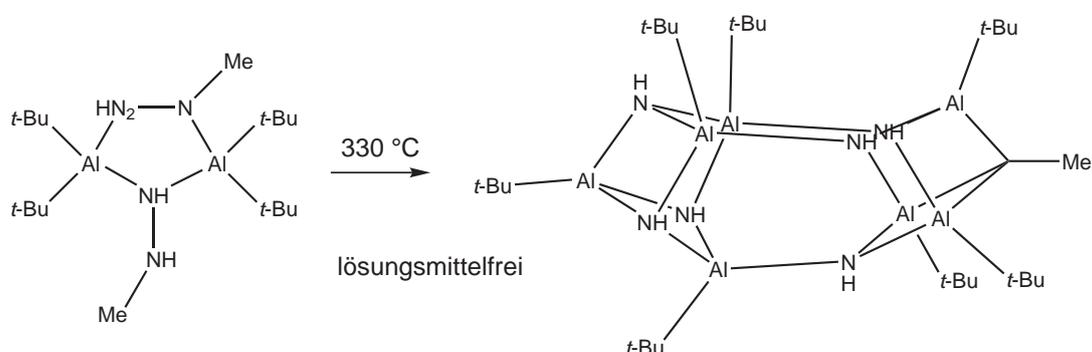


Abbildung 5.7.: Darstellung der käfigartigen Verbindung **35** durch Thermolyse von **8**.

Bei der Darstellung von **35** geht man so vor, dass man das Hydrazid **8** mit Hilfe eines Röhrenofens binnen einer viertel Stunde auf ca. 320 °C erhitzt. Bei einer Temperatur von ca. 280 °C lässt sich das Entweichen von Thermolysegas erkennen. Ein Teil der Ausgangsverbindung und des Thermolyseproduktes **33** sublimiert im Laufe des Erhitzens an die oberen kühleren Stellen des Reaktionsgefäßes. In der Kolbenspitze bleibt eine hellbraune Schmelze zurück, die beim Abkühlen nach beendeter Gasentwicklung erstarrt. Sie lässt sich gut in *n*-Pentan lösen und aus der gefilterten klaren Lösung lässt sich die Verbindung **35** in der Kälte auskristallisieren. Die Kristallstrukturanalyse zeigt das Grundgerüst der Verbindung. Allerdings ist nicht klar, ob sich am Stickstoffatom N3 eine Methylgruppe befindet oder ein Proton, oder ob es sich hierbei um eine zufällige Besetzung der entsprechenden Position mit Kohlenstoff und Wasserstoff handelt (Abb. 5.7). Daher wird hier von einer ausführlichen Diskussion der Kristallstruktur abgesehen.

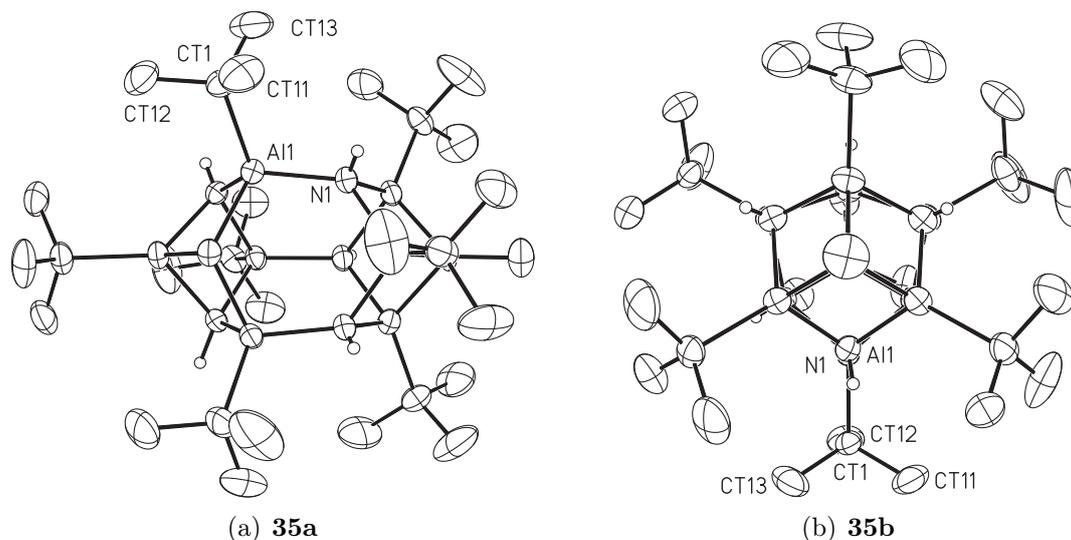


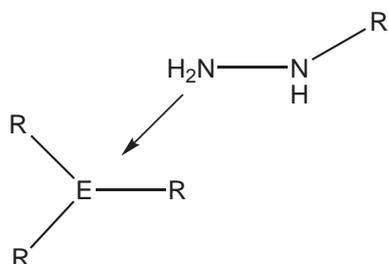
Abbildung 5.8.: Darstellung eines Moleküls von **35** aus zwei unterschiedlichen Perspektiven. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H-Wasserstoffatome mit einem künstlichen Radius eingezeichnet.

5.1.7. Thermolyse von **8** bei hohen Temperaturen (bis 600 °C)

Erhitzt man **8** auf ca. 400 °C, nimmt die Schmelze im Laufe der Thermolyse, die mit einer ständigen Gasentwicklung einhergeht, eine tiefrote Farbe an und wird zunehmend viskoser. Bei einer Temperatur von ca. 450 °C entweicht kein Gas mehr und der nun vollständig erstarrte, glasartige Rückstand zeigt auch bei weiterem Erhitzen bis 600 °C keine Veränderung. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit der Thermogravimetriekurve (Abb. 5.6.). Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich die scherbenartige Substanz tiefrot und transparent. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine polymere Verbindung mit interessanten elektronischen Eigenschaften, worauf die rote Farbe zurückzuführen ist. Das Material ließ sich bisher in keinem organischen Lösungsmittel sowie in Wasser lösen und zeigt sich auch gegenüber Luft inert. Bisher wurden keine analytischen Messungen durchgeführt.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 19 Trialkylmetall-Hydrazin-Addukte mit den schweren Elementen der dritten Hauptgruppe dargestellt. In den meisten Fällen wurden sie in reiner Form isoliert charakterisiert. Insgesamt wurden vierzehn Kristallstrukturbestimmungen durchgeführt. Diese Ergebnisse erlauben einen systematischen Einblick in die Koordinationsformen und die Reaktivität dieser Addukte in Abhängigkeit vom Raumanspruch der Substituenten. Im Allgemeinen erfolgt die Koordination der Hydrazine über die NH_2 -Gruppe, da so die geringste sterische Wechselwirkung zwischen den organischen Resten auftritt. Lediglich für das Trimethylgallium-Methylhydrazin-Addukt **9** wurde die Koordination über das basischere organylsubstituierte Stickstoffatom beobachtet. Die Bildung solcher stabilen oder leicht zersetzlichen Addukte repräsentiert wahrscheinlich den ersten Schritt bei allen Umsetzungen von Trialkylelement-Verbindungen mit Hydrazinen. Die Verbindungen, deren Molekülstruktur aufgeklärt wurde, sind in folgender Abbildung 6.1. zusammengefasst.



E = Al , R = Me, R' = <i>t</i> -Bu: 1	E = Ga , R = Me, R' = Me: 9	E = In , R = Me, R' = <i>t</i> -Bu: 28
R = <i>t</i> -Bu, R' = Me: 2	R' = <i>t</i> -Bu: 10	R = <i>t</i> -Bu, R' = Me: 29
R' = <i>t</i> -Bu: 3	R = <i>i</i> -Pr, R' = Ph: 15	R' = <i>t</i> -Bu: 30
R' = Ph: 4	R = <i>t</i> -Bu, R' = Me: 16	R' = Ph: 31
	R' = <i>t</i> -Bu: 17	
	R' = Ph: 18	

Abbildung 6.1.: Addukte des Typs $\text{R}_3\text{E} \leftarrow \text{H}_2\text{N-NHR}$.

6. Zusammenfassung

Die Zersetzung dieser Addukte unter Alkaneliminierung stellt eine ausgezeichnete Methode zur Synthese von Elementhydraziden in hoher Reinheit und nahezu quantitativer Ausbeute dar. Meine Methode erwies sich allen zuvor eingesetzten Verfahren zur Generierung von Hydraziden unter Salzeliminierung oder aus den entsprechenden Hydriden unter Wasserstoffeliminierung als deutlich überlegen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Dialkylelementhydrazide mit mono- oder dianionischen Liganden sind in Abbildung 6.2. zusammengefasst.

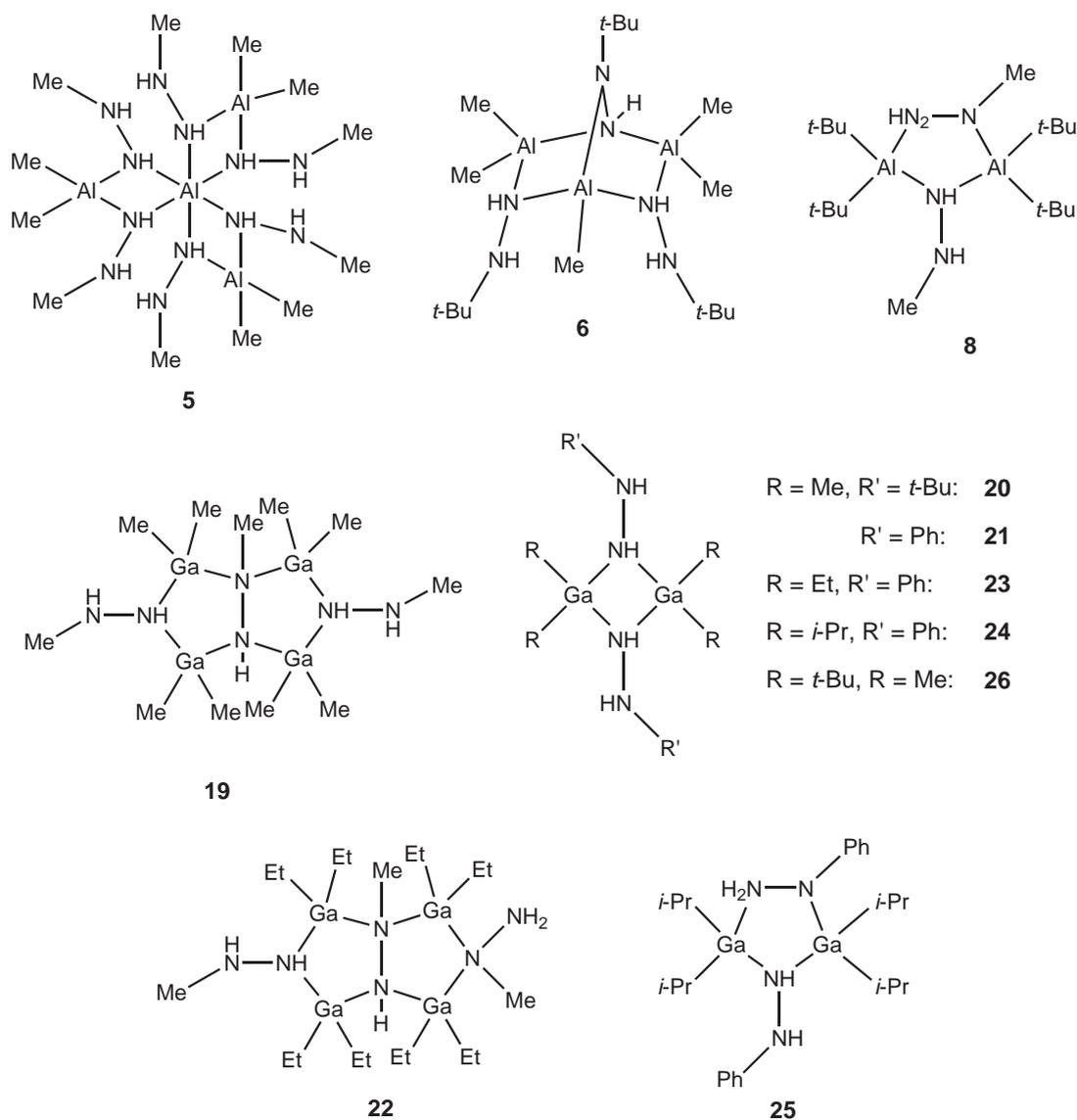


Abbildung 6.2.: Kristallstrukturanalytisch untersuchte Hydrazide.

Die meisten Hydrazide mit monoanionischen Hydrazidresten kristallisieren in dimerer Form mit vier- oder als fünfgliedrige Heterozyklen. Die analogen Verbindungen **8** (Al) und **23** (Ga) (Abb. 6.2.) besitzen zwei unterschiedliche Ringgrößen, obwohl sie identische Substituenten an den Metallatomen und den Hydrazinliganden aufweisen. Verbindung **22**, besitzt wie **19** eine bicyclische Struktur, zeigt aber ein hoch interessantes Koordinationsverhalten der NH-NHMe-Liganden, von denen einer mit dem terminalen NH-Stickstoffatom, der andere mit dem inneren N-Alkyl-Stickstoffatom jeweils zwei Galliumatome miteinander verbrückt.

Neuartige, bemerkenswerte Strukturen treten auch für das Sesquihydrazid **5** und die Norbornan-artige, bicyclische Verbindung **6** auf. Heterozyklische Verbindungen mit ausschließlich monoanionischen Hydrazinliganden verhalten sich in Lösung außerordentlich dynamisch. Für viergliedrige Ringe wurde das Auftreten von *cis/trans*-Isomerie NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen. Erstmals gelang daneben auch der Nachweis von Gleichgewichten zwischen vier und fünfgliedrigen Heterozyklen (**8** und **26**).

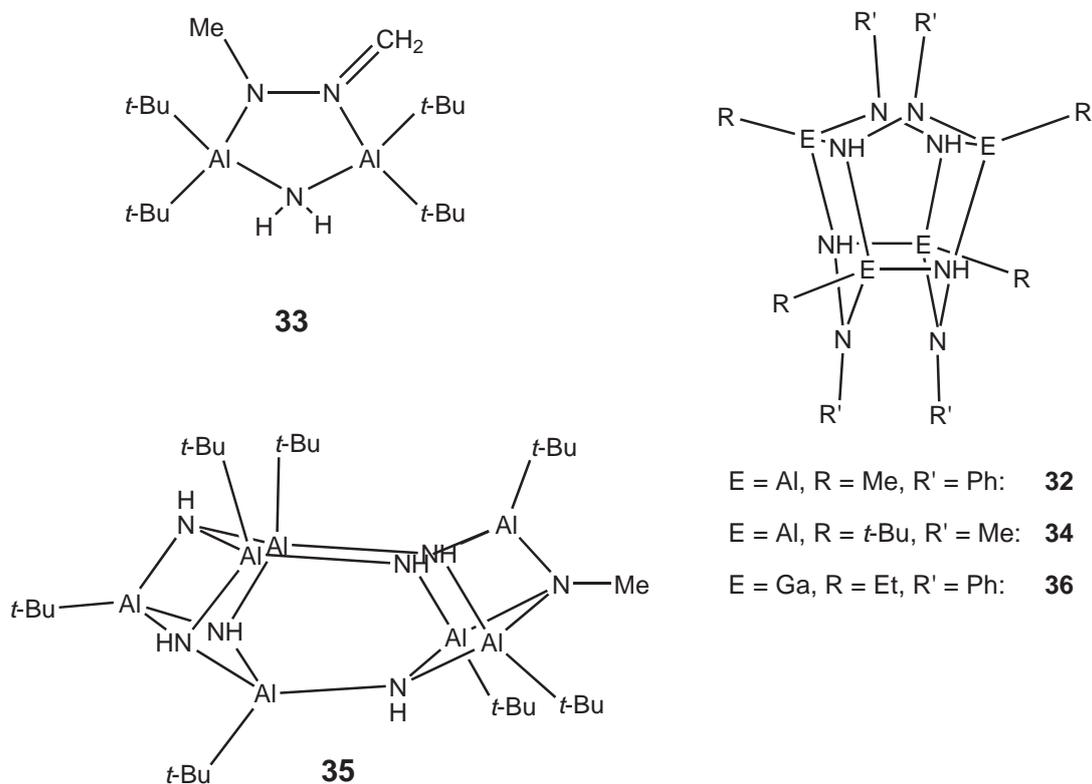


Abbildung 6.3.: In dieser Arbeit erhaltene Thermolyseprodukte.

Die Thermolyse von Bis[dimethylaluminium-phenylhydrazid] **21** und Bis[diethylgallium-phenylhydrazid] **23** ergab zwei Spezies mit neuartiger Käfigstruktur, in der zwei sechsgliedrige E_2N_4 -Ringe in Wannens-Konformation durch vier E-N-Brücken miteinander verknüpft sind. Eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn man Bis[di(*tert*-butyl)aluminium-(*tert*-butyl)hydrazid] (**8**) lösungsmittelfrei unterhalb seines Schmelzpunktes über längere Zeit erhitzt. Bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes bildet sich dagegen unter Reorganisation einer Distickstoffeinheit und Bildung einer N=C-Doppelbindung ein anderes bemerkenswertes Thermolyseprodukt (**35**), weitere Thermolyse ergibt die Al_7N_7 -Verbindung **35** unter Spaltung aller N-N-Bindungen (Abb. 6.3., siehe auch Abb. 6.4.).

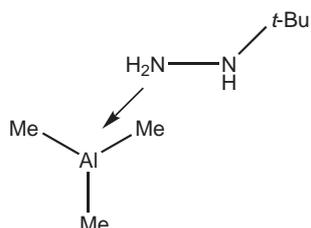
Unter Berücksichtigung der Thermogravimetriekurve wurde **8** bis auf die Temperaturen von 600 °C erhitzt. Ab ca. 400 °C war keine Gasentwicklung mehr zu beobachten, und man erhält einen tiefroten, glasartigen Rückstand, der gegenüber organischen Lösungsmitteln, Wasser oder Luft inert ist.

Zusammenfassend führte diese Arbeit im Zusammenhang mit der thermischen Zersetzung von Gruppe 13-Hydrazin-Verbindungen zur Isolierung einiger wichtiger Zwischenstufen. Da in Abhängigkeit von den Bedingungen unterschiedliche Produkte entstehen können, ist die Angabe eines allgemeinen Schemas für die Thermolysereaktionen nur schwierig möglich. Ein Versuch einer verallgemeinerten Darstellung ist für Verbindung **2** in Abbildung 6.4. gemacht.

Diese Arbeit legt einen hervorragenden Grundstock für die weitere systematische Untersuchung von Hydraziden und ihrem Thermolyseverhalten. Reaktionen bei höheren Temperaturen sollten weitere Einblicke in den Abbau bis zu den Elementnitriden geben, was für die Entwicklung einer sinnvollen Strategie für ihre Abscheidung aus Hydrazid-Vorläufermolekülen essentielle Bedeutung besitzt.

7. Experimenteller Teil

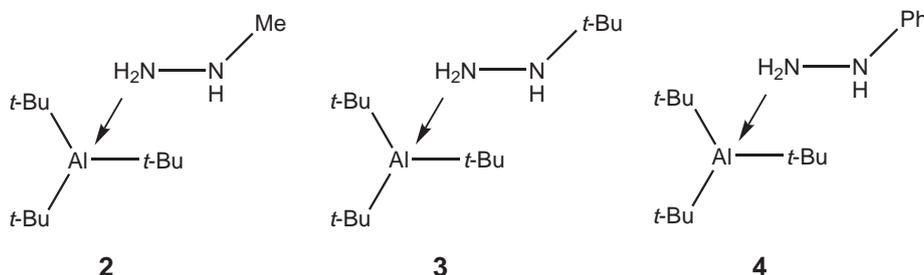
7.1. Synthese von 1



0,79 g (11,02 mmol) Trimethylalan werden in 40 ml *n*-Pentan gelöst und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1,18 ml (0,97 g, 11,02 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt, wobei sich das Addukt **1** quantitativ bildet. Man lässt das Reaktionsgemisch 15 min rühren, bevor man es im Vakuum stark einengt. Durch Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ lassen sich farblose Kristalle der Verbindung **1** erhalten.

Ausbeute	quantitativ
SF/M	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{AlN}_2/160,24\text{ g/mol}$
Smp.	ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
$^1\text{H-NMR}$	(200 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 3,1 (bs, 2 H, NH_2); 2,7 (bs, 1H, NH); 0,5 (s, 9H, <i>t</i> -Bu); $-0,4$ (s, 9H, Me).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(50 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 55,8 (NC); 28,0 (CMe ₃); 5,1 (AlC).
MS	(EI, 70 eV, 370 K): m/z (%) = 144 (16) $[\text{M} - \text{Me} - \text{H}]^+$; 88 (75) $[\text{H}_2\text{NNH}(t\text{-Bu})]^+$; 73 (51) $[\text{H}_2\text{N}(t\text{-Bu})]^+$; 32 (100) $[\text{H}_2\text{NNH}_2]^+$.
IR	(CsI-Platten, Nujol): ν/cm^{-1} = 3316, 3217 w νNH ; 2959, 2922, 2868 (vs) Nujol; 1599 (m) δNH ; 1462 (s), 1389 (m), 1368 (s) Nujol; 1192 (vs) δCH_3 ; 1109 (w), 1047 (m), 1026 (w), 943 (m), 914, 880 (w) $\nu_{as}\text{CC}_3$, νCN , νNN ; 822, 799 (m) $\nu_s\text{CC}_3$; 606 (m), 524, 455 (w) νAlC , νAlN , δCC_3 .

7.2. Synthese von 2, 3 und 4

**Allgemeine Vorschrift:**

Ca. 0,50 g Tri(*tert*-butyl)aluminium werden in 30 ml *n*-Pentan oder *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge des jeweiligen Hydrazinderivates versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch 30 min rühren, bevor man das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und so die Addukte **2** - **4** in nahezu quantitativer Ausbeute zurückbleiben. Die Verbindungen **2** und **3** lassen sich im Hochvakuum bei einer Temperatur bis zu 120 °C durch Sublimation reinigen. Verbindung **4** lässt sich unzersetzt destillieren. Durch Umkristallisation der Addukte aus *n*-Pentan oder *n*-Hexan oder nach Aufkonzentration der Reaktionslösungen lassen sich durch Abkühlen auf -30 °C farblose Kristalle der Addukte **2** - **4** erhalten.

Charakterisierung von (*t*-Bu)₃Al←H₂NNHMe) **2** :

Ausbeute	quantitativ
SF/M	C ₁₃ H ₃₃ AlN ₂ /244,4 g/mol
Smp.	52 °C
¹H-NMR	(400 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 3,30 (bs, 2H, NH ₂); 2,88 (q, ³ J _{H-H} = 5,6 Hz, 1H, NH); 1,66 (d, ³ J _{H-H} = 5,6 Hz, 3H, NMe); 1,15 (s, 27H, <i>t</i> -Bu).
¹³C{¹H}-NMR	(100 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 41,3 (NMe); 32,4 (CMe ₃); 16,5 (AlC).
MS	(EI, 20 eV, 370 K): m/z (%) = 198 (21) [Al(<i>t</i> -Bu) ₃] ⁺ ; 187 (100) [M - <i>t</i> -Bu] ⁺ ; 141 (28) [Al(<i>t</i> -Bu) ₂] ⁺ ; 57 (14) [<i>t</i> -Bu] ⁺ ; 46 (4) [H ₂ NNHMe] ⁺ .
IR	(CsI-Platten, Nujol): ν /cm ⁻¹ = 3348, 3285 (s), 3198, 3150 (w) ν NH; 2951, 2922, 2853 (vs), 2693, 2621 (w) Nujol; 1591 (s) δ NH; 1462, 1377, 1362 (vs) Nujol; 1273 (w), 1248 (m), 1215 (w), 1177 (m), 1127

(s), 1074 (w), 1001 (s), 935 (s), 810 (vs), 789 (s) $\nu_{as}CC_3$, ν_{CN} , ν_{NN} , ν_sCC_3 , 723 (w) Nujol; 644 (s), 575 (m), 527, 469 w ν_{AlC} , ν_{AlN} δCC_3 .

Charakterisierung von $(t\text{-Bu}_3)\text{Al}\leftarrow\text{H}_2\text{NNH}(t\text{-Bu})_3$ **3** :

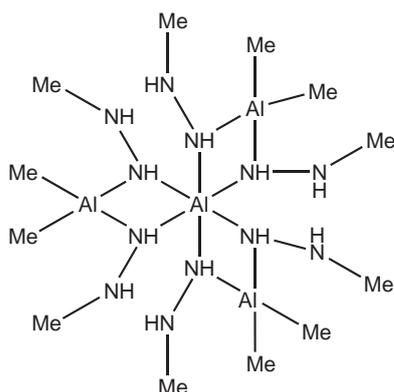
Ausbeute	quantitativ
SF/M	$C_{16}H_{39}AlN_2/286,48$ g/mol
Smp.	ca. 69 °C
$^1\text{H-NMR}$	(200 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 3,84 (d, $^3J_{H-H} = 5,8$ Hz, 2H, NH_2); 2,92 (t, $^3J_{H-H} = 5,8$ Hz, 1H, NH); 1,24 (s, 27H, $Al(t\text{-Bu})_3$); 0,56 (s, 9H, $N(t\text{-Bu})$).
$^{13}C\{^1H\}\text{-NMR}$	(50 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 53,5 (NC); 32,6 ($AlCMe_3$); 25,3 ($NCMe_3$); AlC nicht detektiert.
MS	(EI, 20 eV, 400 K): m/z (%) = 229 (100) $[M - t\text{-Bu}]^+$; 198 (4) $[Al(t\text{-Bu})_3]^+$; 141 (9) $[Al(t\text{-Bu})_2]^+$; 88 (42) $[H_2NNH(t\text{-Bu})]^+$; 57 (67) $[t\text{-Bu}]^+$.
IR	(CsI-Platten, Nujol): $\nu / \text{cm}^{-1} = 3653$ (w), 3346 (vw) ν_{NH} ; 2924, 2862, 2810 (vs) Nujol; 1608 (m) δ_{NH} ; 1462, 1369 (vs) Nujol; 1288 (vw), 1249 (s) δ_{CH_3} ; 1202 (s), 1119, 1034, 995, 916 (w), 843 (m), 812 (s) $\nu_{as}CC_3$, ν_{CN} , ν_{NN} , ν_sCC_3 ; 638 (w), 557 (vw) ν_{AlC} , ν_{AlN} .

Charakterisierung von $(t\text{-Bu}_3)\text{Al}\leftarrow\text{H}_2\text{NNHPh}$ **4** :

Ausbeute	quantitativ
SF/M	$C_{18}H_{35}AlN_2/306,47$ g/mol
Smp.	ca. 10 °C.
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 6,95 (<i>pseudo-t</i> , 2H, <i>m</i> -Phenyl); 6,77 (<i>pseudo-t</i> , 1H, <i>p</i> -Phenyl); 6,12 (d, 2H, <i>o</i> -Phenyl); 5,24 (t, $^3J_{H-H} = 4,2$ Hz, 1H, NH); 4,28 (d, $^3J_{H-H} = 4,2$ Hz, 2H, NH_2), 1,18 (s, 27 H, $Al(t\text{-Bu})_3$).
$^{13}C\{^1H\}\text{-NMR}$	(100 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 147,2 (<i>ipso-C</i> , Phenyl); 130,0, 122,8, 113,4 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Phenyl); 32,3 ($AlCMe_3$); AlC nicht detektiert.

MS	(EI, 20 eV, 360 K): m/z (%) = 249 (56) [M - <i>t</i> -Bu] ⁺ ; 198 (20) [Al(<i>t</i> -Bu) ₃] ⁺ ; 141 (50) [Al(<i>t</i> -Bu) ₂] ⁺ ; 108 (42) [H ₂ NNHPh] ⁺ ; 92 (6) [NHPh] ⁺ ; 57 (23) [<i>t</i> -Bu] ⁺ .
IR	(CsI-Platten, Nujol): ν /cm ⁻¹ = 3644 (w), 3381 (m) ν NH; 2922, 2855, 2825 (vs) Nujol; 1601 (vs) δ NH; 1497 (vs) Phenyl; 1464 (vs), 1381 (m) Nujol; 1360 (m), 1308 (w), 1260 (s) δ CH ₃ ; 1200, 1177 (m), 1155, 1103 (w), 1076 (vw), 1042 (w), 1020 (vw), 999, 934, 881 (m), 845 (w), 810, 754 (vs), 692 (s) ν_{as} CC ₃ , ν CN, ν NN, 664, 569, 501, 417 (m) ν AlC, ν AlN, δ CC ₃ .

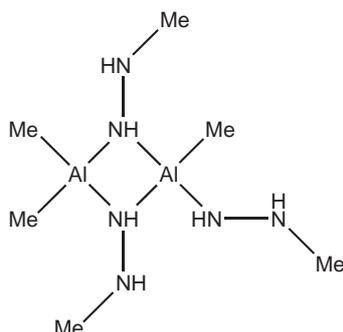
7.3. Synthese von 5



0,51 g (7,08 mmol) Trimethylaluminium werden bei Raumtemperatur in 30 ml *n*-Pentan gelöst und mit 0,56 ml (0,49 g, 10,65 mmol) Methylhydrazin versetzt. Sofort nach der Methylhydrazinzugabe lässt sich eine Trübung des Reaktionsgemisches erkennen, die nach wenigen Sekunden verschwindet. Ebenso setzt eine sofortige Gasentwicklung ein. Nach ca. einer Minute liegt das Reaktionsgemisch als klare Lösung vor und die Gasentwicklung ist abgeschlossen. Eine halbe Stunde wird gerührt und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Durch Lagerung bei -30 °C erhält man farblose Kristalle der Verbindung **5**.

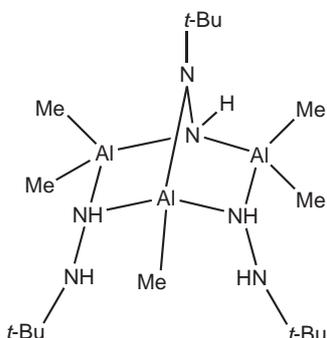
Ausbeute	0,75 g	1,60 mmol	91%
SF/M	C ₁₂ H ₄₈ Al ₄ N ₁₂ /468,52 g/mol		
Smp.	bei 105 °C schlagartige Gasentwicklung, bei 300 °C Feststoff grau/Zersetzung.		

Die tetramere Verbindung **5** dissoziiert in Lösung in zwei Moleküle des unten gezeigten Sesquihydrazids, auf das sich die ¹H- und ¹³C-NMR-Signaluordnung bezieht.



- $^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, 300 K, Toluol- d_8):
 δ (in ppm) = 4,92 (q, $^3J_{H-H} = 6,0$ Hz, 1H, NHNHMe) und 4,64 (q, $^3J_{H-H} = 6,4$ Hz, 1H, beide $\mu\text{-NHNHMe}$); 4,47 (s, 1H, terminales NHNHMe); 2,55, 2,54, 2,53 (bs, je 1H, NHNHMe); 2,42 (d, $^3J_{H-H} = 6,0$ Hz, 3H, $\mu\text{-NHNHMe}$); 2,38 (d, $^3J_{H-H} = 6,4$ Hz, 3H, $\mu\text{-NHNHMe}$); 2,31 (s, 3H, terminales NHNHMe); - 0,45, - 0,44, - 0,39 (s, je 3H, AlMe_2 und AlMe).
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100 MHz, 300 K, Toluol- d_8):
 δ (in ppm) = 42,8 (terminales NHNHMe); 42,4 (verbrückende NHNHMe -Gruppen); 9,8 und 8,8 (AlMe , zwei Resonanzen fallen bei 9,8 zusammen).
- MS** (EI, 70 eV, 400 K):
 457 (1) $[\text{M} - \text{NMe}]^+$; 407 (9) $[\text{M} - 2 \text{NMe} - \text{H}]^+$; 377 (100) $[\text{M} - 3 \text{NHMe} - \text{H}]^+$; 315 (95) $[\text{Al}(\text{NHNHMe})_3]^+$; 271 (87); 258 (38); 214 (65); 186 (44) $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NHNHMe})_2\text{AlMeNHNHMe}]^+$; 46 (25) $[\text{H}_2\text{NNHMe}]^+$.
- IR** (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3410$ (vw), 3247, 3213 (m), 3142 (w) νNH ; 2921, 2853 (vs), 2785 (s), 1455, 1376 (vs) Nujol; 1187 (m) δCH_3 ; 1133 (w), 1080 (m), 1015, 976 (w), 940 (vw), 893 (w) νCN $\nu_s\text{NN}$; 851, 816 vw $\nu_{as}\text{NN}$; νCH ; 724 (vw) Nujol; 658 (vw), 521 (w), 415, 399, 382 (m), 317 (s) νAlC νAlN .
- EA** $\text{C}_{12}\text{H}_{48}\text{Al}_4\text{N}_{12}$ (468,5): berechnet: C 30,8, H 10,3, Al 23,0, N 35,9; gefunden: C 31,1, H 10,8, Al 23,1, N 35,4.
- Kryoskopie** theoretische Molmasse des Dimers in Lösung: 234,3 g/mol, gefunden: 242 g/mol.

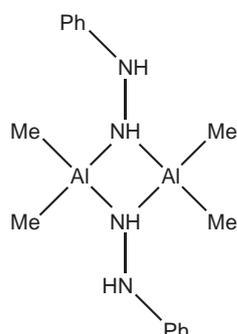
7.4. Synthese von 6



1,01 g (14,02 mmol) Trimethylalan werden in 50 ml *n*-Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit 1,50 ml (1,24 g, 14,02 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Dabei tritt eine Trübung der Lösung durch das vorübergehende Ausfallen des Adduktes **1** auf. Sofort nach der Hydrazinzugabe setzt eine deutliche Gasentwicklung ein, die nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Nach einer halben Stunde Rührzeit liegt das Reaktionsgemisch klar und farblos vor. Durch starkes Aufkonzentrieren der Lösung und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man farblose Kristalle der Verbindung **6** (Angabe der Ausbeute nach Umkristallisation in *n*-Pentan).

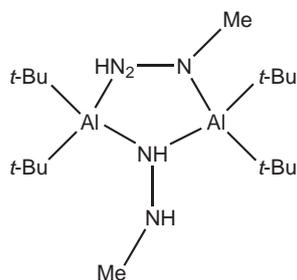
Ausbeute	0,89 g 2,14 mmol 43%
SF/M	$\text{C}_{17}\text{H}_{47}\text{Al}_3\text{N}_6/416,54\text{ g/mol}$
Smp.	$72\text{ }^{\circ}\text{C}$
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 3,16, 2,63 (je bs, 2H, NHNH); 1,73 (bs, 1H, NH des verbrückenden Hydrazinliganden); 1,05 (s, 9H, <i>t</i> -Bu des verbrückenden Hydrazinliganden); 0,85 (s, 18H, NHNH <i>t</i> -Bu); $-0,35$ (s, 3H, AlMe); $-0,37$, $-0,39$ (je s, 6H, je eine Methylgruppe der beiden AlMe_2). Zersetzung binnen weniger Stunden in C_6D_6 sowie in Toluol- d_8 !
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(100 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 54,6, 53,7 (je NHNHNC); 49,1 (NC des verbrückenden Hydrazinliganden); 28,3 (<i>t</i> -Bu verbrückender Hydrazinligand); 27,4 (<i>t</i> -Bu); 9,0 (AlC verbreitert).
MS	(EI, 70 eV, 350 K): m/z (%) = 416 (100) $[\text{M}]^+$; 401 (9) $[\text{M} - \text{Me}]^+$; 344 (29) $[\text{M} - t\text{-Bu} - \text{NH}]^+$; 299 $[\text{M} - t\text{-Bu} - \text{NH} - 3\text{Me}]^+$; 241 (63) $[(t\text{-Bu-NHNHAl})_2\text{N} - 2\text{H}]^+$; 171 (70) $[t\text{-Bu-NHNHAlNH}]^+$; 155 (46) $[t\text{-Bu-NHNHAl} - \text{H}]^+$; 115 (18) $[t\text{-Bu-NHNHAl}]^+$; 88 (8) $[t\text{-Bu-NHNH}]^+$; 57 (17) $[t\text{-Bu}]^+$; 32 (16) $[\text{NH}_2\text{NH}_2]^+$.
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν/cm^{-1} = 3358, 3254 (m), 3204 (w) νNH , 2957, 2924, 2855 (vs), 1466 (s), 1398, 1371 (m) Nujol; 1202 δCH_3 ; 1138, 1024, 1001, 947, 912, 868, 820, 773 (w), 687 (s), 575 (w), 536 (vw), 457 (w) $\nu_{as}\text{CC}_3$ νCN νNN $\nu_s\text{CC}_3$ νAlC νAlN δCC_3 .

7.5. Synthese von 7



0,31 g (4,37 mmol) Trimethylalan werden in 50 ml *n*-Pentan gelöst und mit 0,43 ml (0,47 g, 4,37 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Binnen weniger Sekunden nach der Hydrazinzugabe ist eine Trübung der Lösung und eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch färbt sich im Laufe der Reaktion hellgelb. Zur Vermeidung von Folgereaktionen wird der Ansatz im Eisbad gekühlt und das Hydrazin langsam zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung lässt man die Lösung eine Stunde lang rühren und dabei auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernung des Lösungsmittels kristallisiert man den Feststoff, der sich sehr gut in aromatischen und weniger gut in aliphatischen Lösungsmitteln löst, aus Toluol um. Danach liegt er feinkristallin und farblos vor. Das Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen, Verbindung **7** entstanden ist. Bisher wurden keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten. Das Produkt zersetzt sich in aromatischen Lösungsmitteln binnen weniger Stunden, was sich durch Grünfärbung der Lösung zeigt. Bisher ließ sich nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung messen. Danach liegt **7** in Lösung dimer in Form von vier- und fünfgliedrigen Heterozyklen im Verhältnis von ca. 1:2 vor.

Ausbeute	nicht bestimmt
SF/M	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Al}_2\text{N}_4/328,37$ g/mol
Smp.	ab ca. 160 °C Braunfärbung des Feststoffes/Zersetzung.
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 300 K, C_6D_6 , Signalzuordnung nicht gesichert): δ (in ppm) = 7,30 - 6,27 (<i>m</i> - und <i>p</i> -Phenyl); 6,02, 5,89 (je d, <i>o</i> -Phenyl); 5,26 (s, NH), 4,15 (d, NH), 3,07 (s, NH), 2,99 (bs, NH2) 2,73 (s, NH); 0,21, 0,29, 0,50, 0,56 (je s, AlMe Fünfring); 0,25 (s, AlMe Vierring).
MS	(EI, 70 eV, 300 K): m/z (%) = 263 (31) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_5]^+$; 149 (20) $[\text{MeAlNHNHPh}]^+$; 108 (100) $[\text{H}_2\text{NNHPh}]^+$; 92 (36) $[\text{NHPh}]^+$; 77 (27) $[\text{Ph}]^+$; 65 (30) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$.
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν/cm^{-1} = 3997, 3580, 3397 (vw), 3381 (m) νNH ; 3360, 3080, 2949, 2918, 2849 (vs) Nujol, 2558, 2355 (m), 2178, 2154 (w), 1931 (vs), 1838, 1775 (m), 1695 (w), 1645 (m) Phenyl; 1570 (m) δNH ; 1499 m Phenyl, 1429, 1371 (vs) Nujol; 1256 (w) δCH_3 ; 1206, 1136, 1107 (w), 1069, 1022 (m), 976 (w) νCN , νNN , νCC ; 887 (vw), 723, 689 (w), 644, 586, 446 (vw) νAlC , νAlN .

7.6. Synthese von **8**

5,37 g (22,00 mmol) des Adduktes **2** werden lösungsmittelfrei in einem Ölbad erhitzt, bis bei ca. 95 °C die Reaktion zum gewünschten Di(*tert*-butyl)aluminiummethylhydrazid **8** einsetzt. Nach beendeter Gasentwicklung lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen, trocknet den Rückstand im Vakuum und erhält so das Di(*tert*-butyl)aluminium-methylhydrazid **8** als farblosen Feststoff. Für die Molekülstrukturanalyse lassen sich geeignete Kristalle

von **8** in Form von Plättchen durch Umkristallisation aus *c*-Pentan erhalten.

Ausbeute	3,70 g	9,93 mmol	90%
SF/MM	C ₁₈ H ₄₆ Al ₂ N ₄ /372,55 g/mol		
Smp.	149 °C		

In Lösung liegt das Hydrazid **8** sowohl als Vier- als auch als Fünfring vor.

Vierring:**¹H-NMR**

(400 MHz, 300 K, Toluol-d₈):

δ (in ppm) = 3,73 (q, $^3J_{H-H} = 6,4$ Hz, 2H, MeNH); 2,31 (d, $^3J_{H-H} = 6,4$ Hz, 6H, HNMe); 2,07 (d, $^3J_{H-H} = 3,6$ Hz, 2H, AlNH); 1,10 (s, 36H, *t*-Bu).

(400 MHz, 260 K, Toluol-d₈):

δ (in ppm) = 3,67 (q, $^3J_{H-H} = 6,4$ Hz, 2H, MeNH); 2,08 (d, $^3J_{H-H} = 6,4$ Hz, 6H, HNMe); 2,25 (d, $^3J_{H-H} = 3,6$ Hz, 2H, AlNH); 1,13 (s, 36H, *t*-Bu).

(400 MHz, 200 K, Toluol-d₈):

δ (in ppm) = 3,55 (bs, 2H, MeNH); 1,10 (s, 36H, *t*-Bu).

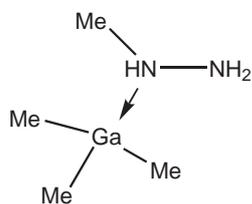
¹³C{¹H}-NMR

(100 MHz, 300 K, Toluol-d₈):

δ (in ppm) = 42,8 (Methyl); 32,2 (*t*-Bu); 15,6 (AlC).

Fünfring:

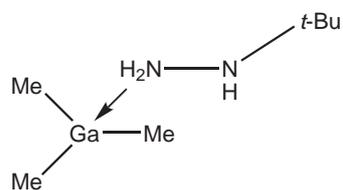
- $^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, 300 K, Toluol- d_8):
 δ (in ppm) = 3,29 (bs, 2H, NH_2); 2,56 (s, 3H, NMe); 2,50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1,2$ Hz, 1H, NH); 2,31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,4$ Hz, 3H, HNMe); 1,09 (s, 36H, *t*-Bu).
- (400 MHz, 260 K, Toluol- d_8):
 δ (in ppm) = 3,18 (bs, 2H, NH_2); 2,85 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 6,4$ Hz, 1H, HNMe); 2,51 (s, 3H, NMe); 2,47 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1,2$ Hz, 1H, NH); 2,23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,4$ Hz, 3H, HNMe); 1,18, 1,07 (je s, 18H, *t*-Bu).
- (400 MHz, 200 K, Toluol- d_8):
 δ (in ppm) = 2,81 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 6,4$ Hz, 1H, HNMe); 2,46 (s, 3H, NMe); 2,44 (s, 1H, NH); 1,29, 1,15 (je s, 18H, *t*-Bu).
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100 MHz, 300 K, Toluol- d_8):
 δ (in ppm) = 44,6 (AlNMe); 43,9 (NNMe); 31,9 (*t*-Bu); 15,3 (AlC).
- MS** (EI, 20 eV, 370 K):
 m/z (%) = 343 (13) $[\text{M} - \text{NHMe}]^+$; 316 (18), 315 (100) $[\text{M} - t\text{-Bu}]^+$; 287 (23) $[\text{M} - t\text{-Bu} - \text{NMe}]^+$; 259 (10) $[\text{M} - 2 t\text{-Bu}]^+$; 201 (19) $[\text{Al}(t\text{-Bu})_2(\text{NHNHMe})\text{NH}]^+$.
- IR** (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3316, 3296$ (w), 3212, 3175, 3125 (m) νNH ; 2925, 2697 (vs), 2626, 2359, 2342 Nujol; 1590 (m) δNH ; 1452, 1415, 1377 (vs) Nujol; 1281, 1223, 1180, 1145 (m) δCH_3 ; 1078, 1036, 1000m, 933 s νasCC_3 , νCN , νNN ; 811 (s) νsCC_3 ; 722, 689, 602, 497, 405 (m) νAlC , νAlN (m) δCC_3 .
- EA** $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{Al}_2\text{N}_4$ (372,5): berechnet: C 58,0, H 12,4, Al 14,5, N 15,0; gefunden: C 58,3, H 12,5, Al 14,3, N 15,0.

7.7. Synthese von **9**

1,42 g (12,37 mmol) Trimethylgallium werden bei Raumtemperatur in 30 ml *n*-Pentan gelöst und mit 0,66 ml (12,37 mmol, 0,57 g) Methylhydrazin versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde rühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält nahezu quantitativ das Trimethylgallium-methylhydrazin-Addukt **9** als farbloses

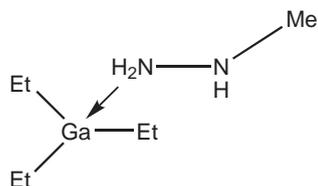
Öl. Durch Wiederaufnahme des Produktes in 25 ml *c*-Pentan lassen sich durch Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **9** erhalten, die bei Raumtemperatur schmelzen.

Ausbeute	1,94 g	12,15 mmol	98%
SF/M	$\text{C}_4\text{H}_{15}\text{GaN}_2/160,9\text{ g/mol}$		
Smp.	ca. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$		
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 240 K, Toluol- d_8): δ (in ppm) = 2,63 (m, 1H, NH); 2,35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4,8\text{ Hz}$, 2H, NH_2); 1,72 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,2\text{ Hz}$, 3H, NMe); $-0,27$ (s, 9H, GaMe_3).		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(100 MHz, 240 K, Toluol- d_8): δ (in ppm) = 40,7 (NMe); $-6,9$ (GaMe).		
MS	(EI, 70 eV, 305 K): m/z (%) = 145 (11) $[\text{M} - \text{Me}]^+$; 101 (84), 99 (100) $[\text{GaMe}_2]^+$; 69 (23) $[\text{Ga}]^+$; 46 (32) $[\text{H}_2\text{NNHMe}]^+$.		
IR	(CsBr-Platten, Nujol): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3345, 3287, 3224$ (w), 3017 (m) νNH ; 2938 vs, 2854 (s) Nujol; 1607 (s) δNH ; 1451, 1377 (s) Nujol; 1305 (vw), 1189 (s) δCH_3 ; 1140, 1110 (w), 1080, 1014, 859 (m) νCN νsNN ; 727 (vs) νasNN , 677, 603 (w), 546 (vs), 522 (w) νGaC νGaN .		

7.8. Synthese von **10**

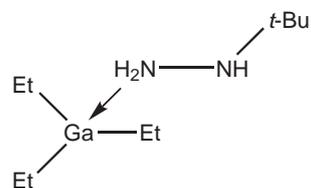
0,53 g (2,61 mmol) Trimethylgallium werden in 25 ml *n*-Hexan gelöst und bei 0 °C mit 0,26 ml (0,23 g, 2,61 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Nach wenigen Minuten Rührzeit hat sich das Addukt **10** quantitativ gebildet. Konzentriert man die klare Lösung im Vakuum, lassen sich durch Abkühlung auf –30 °C farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute	quantitativ
SF/M	C ₇ H ₂₁ GaN ₂ /202,98 g/mol
Smp.	65 °C
¹H-NMR	(200 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 2,91 (d, ³ J _{H-H} = 5,2 Hz, 2H, NH ₂); 2,62 (t, ³ J _{H-H} = 5,2 Hz, 1H, NH); 0,51 (s, 9H, <i>t</i> -Bu); 0,07 (s, 9H, Me).
¹³C{¹H}-NMR	(50 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 53,2 (NC); 25,9 (CMe ₃); 5,9 (GaC).
MS	(EI, 70 eV, 370 K): m/z (%) =): 203 (4), 201 (8) 199 (5) [M] ⁺ ; 101 (63), 99 (100), [Ga(Me) ₂] ⁺ ; 88 (18) [H ₂ NNH- <i>t</i> -Bu] ⁺ ; 57 (14) [<i>t</i> -Bu] ⁺ .
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν /cm ⁻¹ = 3840, 3734, 3657, 3391 (w), 3312 (m), 3223, 3167 (w) ν NH; 2922, 2857 (vs) Nujol; 2662 (vw), 2359, 2326 (s), 2222 (w), 1944 (vw), 1782, 1738, 1705 (w); 1599 (s) δ NH; 1458 (vs), 1371 (s) Nujol; 1275 (w), 1151 (m) δ CH ₃ ; 1040 (s), 937, 910 ν CN ν_s NN; 804, 727, 525 (m), 446 (w), 422 (m) ν_{as} CC ₃ ν_s CC ₃ (w) ν GaC ν GaN δ CC ₃ .

7.9. Synthese von **11**

0,71 g (4,53 mmol) Triethylgallium werden bei Raumtemperatur in 20 ml *n*-Pentan gelöst und mit 0,24 ml (4,53 mmol, 0,21 g) Methylhydrazin versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde rühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält quantitativ das Addukt **11** als farbloses Öl. Lösen des Produktes in 25 ml *c*-Pentan und Abkühlung auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergeben farblose Kristalle von **11**. Diese schmelzen rasch bei Raumtemperatur, sodass bisher die Präparation eines für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalles nicht gelang.

Ausbeute	quantitativ
SF/M	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{GaN}_2$ / 202,98 g/mol
Smp.	ca. $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 2,52 (bs, 1H, NH); 2,38 (bs, 2H, NH_2); 1,71 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,0\text{ Hz}$, 3H, NMe); 1,39 (t, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,2\text{ Hz}$, 9H, CH_2CH_3); 0,42 (q, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,2\text{ Hz}$, 6H, CH_2CH_3).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(100 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 41,2 (NMe); 11,5 (CH_2CH_3) 1,9 (CH_2CH_3).
MS	(EI, 70 eV, 300 K): m/z (%) =): 175 (7), 173 (10) $[(\text{Et})_2\text{GaNH}_2 - \text{H}]^+$; 129 (65), 127 (100) $[\text{GaEt}_2]^+$; 46 (23) $[\text{H}_2\text{NNHMe}]^+$.
IR	(CsBr-Platten, Nujol): $\nu / \text{cm}^{-1} = 3981$ (w), 3345, 3294 (vw), 3196 νNH ; 2924, 2897, 2855, 2806 (vs) Nujol; 2720, 2641, 2602, 2558 (vw), 2369, 2139 (vw); 1603 (s) δNH ; 1464 (s), 1418 (m), 1373 (s) Nujol; 1317 (vw), 1231 (w), 1201 (vw) $\delta_s\text{CH}_3$; 1142, 1109 (w), 1078 (m), 995, 953 (s), 853 (s), 808 (m) νCN $\nu_s\text{NN}$; 723 (w), 650, 528 (vs), 494, 461 (vw) $\nu_{as}\text{NN}$ νGaC νGaN .

7.10. Synthese von **12**

0,55 g (3,51 mmol) Triethylgallium werden bei Raumtemperatur in 20 ml *n*-Pentan gelöst und mit 0,38 ml (3,51 mmol, 0,31 g) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde rühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält quantitativ das Addukt **12** als farbloses Öl. Lösen des Rückstandes in 25 ml *c*-Pentan und Abkühlung auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt farblose Kristalle von **12**. Der Schmelzpunkt von **12** liegt weit unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, daher wurden bisher keine Kristalle für die Molekülstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute	quantitativ
SF/M	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{GaN}_2$ / 245,06 g/mol
Smp.	ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

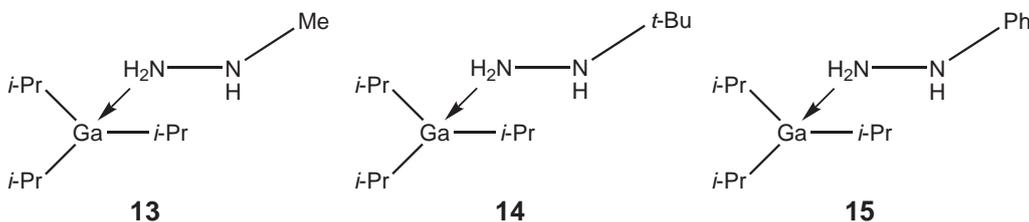
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 3,16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,2\text{ Hz}$, 2H, NH_2); 2,64 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5,2\text{ Hz}$, 1H, NH); 1,44 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8,2\text{ Hz}$, 9H, CH_2CH_3); 0,58 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 8,2\text{ Hz}$, 6H, CH_2CH_3); 0,56 (s, 9H, *t*-Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 52,8 (NC); 26,0 (*t*-Bu); 11,5 (CH_2CH_3); 3,1 (CH_2CH_3).

Das Massenspektrum zeigt das Fragmentierungsmuster des dimeren Hydrazides als Folgeprodukt, auf das sich die folgende Signalzuordnung bezieht:

MS (EI, 70 eV, 300 K):
 m/z (%) =): 447 (8) $[\text{M} - \text{Et}]^+$, 405 (13), 403 (16), 401 (17) $[\text{M} - 2\text{ Et}]$, 291 (36), 289 (99), 287 (78) $[(\text{EtGaNHNH})_2]^+$; 275 (100), 273 (78) $[\text{EtGaNHNHGaEtNH}]^+$; 261 (23), 259 (18) $[(\text{EtGaNH})_2]^+$; 129 (28), 127 (38) $[\text{Ga}(\text{Et})_2]^+$.

IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu/\text{cm}^{-1} = 3642$ (w), 3356, 3312 (s), 3213, 3186 (m) νNH ; 2936, 2864, 2828 (vs) Nujol; 2480 (w), 2363, 2151, 2037 (vw), 1628, 1599 (m); 1584 (m) δNH ; 1462 (m), 1418 (w), 1364 (s), 1233, 1192, 1148 (vw), 1115 (w), 1034 (vw), 999 (w), 926 (w) $\delta_s\text{CH}_3$ νCN νsNN ; 870, 793, 723 (w), 652, 563 (m), 511 (w), 453, 401 (vw) $\nu_{as}\text{NN}$, νGaC νGaN .

7.11. Synthese von **13**, **14** und **15****Allgemeine Vorschrift:**

Ca. 0,50 g Tri(*iso*-propyl)gallium werden in 30 ml *n*-Pentan oder *n*-Hexan gelöst und unter Kühlung bei ca. 0 °C mit der äquimolaren Menge des jeweiligen Hydrazinderivates versetzt. Nach 30-minütigem Rühren und anschließender Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum lassen sich die jeweiligen Addukte **13** - **15** in nahezu quantitativer Ausbeute als farblose Öle erhalten. Durch Auflösen der Addukte in *n*-Pentan oder *n*-Hexan bzw. nach Aufkonzentration der Reaktionslösungen erhält man bei 30 - -80 °C farblose Kristalle der Addukte **13** - **15**, die bereits unterhalb einer Temperatur von 0 °C schmelzen. Einkristalle waren bisher nur für Verbindung **15** zugänglich.

Charakterisierung von (*i*-Pr)₃Ga←H₂NNHMe **13** :

Ausbeute	quantitativ
SF/M	C ₁₀ H ₂₇ GaN ₂ / 245,06 g/mol
Smp.	ca. -25 °C
¹H-NMR	(400 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 2,60 (bs mit Schulter, 3H, NH und NH ₂) ; 1,73 (d, ³ J _{H-H} = 6,0 Hz, 3H, NMe); 1,38 (d, ³ J _{H-H} = 7,2 Hz, 18H, CHMe ₂); 0,88 (sept, ³ J _{H-H} = 7,2 Hz, 3H, CHMe ₂).
¹³C{¹H}-NMR	(100 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 41,6 (NMe); 32,4 (CHMe ₂); 12,7 (CHMe ₂).

Das Massenspektrum der Verbindung **13** entspricht dem Fragmentierungsmuster einer bicyclischen Verbindung entsprechend der Struktur von **19** oder **22**. Diese Verbindung besitzt ein Molekulargewicht von 728 g/mol. Auf sie beziehen sich folgende Angaben.

MS	(EI, 20 eV, 300 K): m/z (%) = 647 (4), 645 (4) [M - Ga(<i>i</i> -Pr)] ⁺ ; 587 (11),
-----------	--

585 (11) $[M - Ga(i-Pr)_2 - Me]^+$; 475 (15), 473 (8) $[(Ga(i-Pr)NH_2)_3GaNH_2]^+$; 459 (16), 457 (25), 455 (12) $[(Ga(i-Pr)NH_2)_3Ga]^+$; 357 (27), 355 (20) $[Ga(i-Pr)_2NHNHMeGa(i-Pr)_2]^+$ bzw. $[Ga(i-Pr)_2NNHGa(i-Pr)_2NH_2]^+$; 305 (33), 303 (100), 301 (71) $[Ga(i-Pr)NHGa(i-Pr)_2NH_2]^+$; 287 (30), 285 (85), 283 (65) $[(Ga(i-Pr)NHGa(i-Pr)_2)]^+$ bzw. $[(Ga(i-Pr)NHNH)_2]^+$; 259 (7) $[(i-Pr)GaNHGa(i-Pr)]^+$; 245 (12), 243 (33), 241 (25) $[Ga(i-Pr)_3NHNHMe]^+$; 157 (38), 155 (56) $Ga(i-Pr)_2^+$; 131 (14), 129 (23) $[Ga(i-Pr)NH_2]^+$; 71 (12), 69 (19) $[Ga]^+$; 43 (35) $[i-Pr]^+$.

IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3345$ (vw), 3053 (m) νNH ; 2924 (s), 2845 (vs) Nujol; 2708 (w); 1601 (m) δNH ; 1462 (s), 1377 (m), 1225 (w), 1138 (w), 1109 (m), 1070, 1009 (w), 970 (m), 941, 908 (w), 870 (m), 839 (vw) ν_{asCC_2} νCN , νNN ; 787 (w), 592 (w), 548 (vw), 521 (m), 446, 401 (vw) ν_{sCC_2} νGaC νGaN δCC_2 .

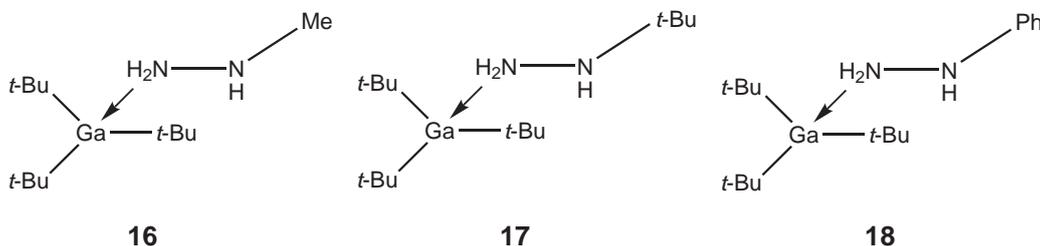
Charakterisierung von $(i-Pr)_3\leftarrow H_2NNH(t-Bu)$ **14** :

Ausbeute quantitativ
SF/M $C_{13}H_{33}GaN_2 / 287,14$ g/mol
Smp. ca. -25 °C
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 3,38 (bs, 2H, NH_2); 2,63 (bs, 1H, NH); 1,42 (d, $^3J_{H-H} = 7,4$ Hz, 18H, $CH(Me)_2$); 0,99 (sept., $^3J_{H-H} = 7,4$ Hz, 3H, $CH(Me)_2$); 0,59 (s, 9H, $t-Bu$).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 25,7 ($t-Bu$); 22,6 ($CHMe_2$); 12,8 ($\underline{C}HMe_2$) (NC nicht detektiert).
MS (EI, 20 eV, 300 K):
 m/z (%) = 477 (24), 475 (36), 473 (18) $[(Ga(i-Pr)NH_2)_3GaNH_2]^+$; 459 (35), 457 (56), 455 (26) $[(Ga(i-Pr)NH_2)_3Ga]^+$; 305 (32), 303 (100), 301 (73) $[Ga(i-Pr)NHGa(i-Pr)_2NH_2]^+$; 287 (27), 285 (84), 283 (60) $[(Ga(i-Pr)NHGa(i-Pr)_2)]^+$ bzw. $[(Ga(i-Pr)NHNH)_2]^+$; 259 (5) $[(i-Pr)GaNHGa(i-Pr)]^+$; 245 (9), 243 (26), 241 (18) $[Ga(i-Pr)_2NH_2]^+$; 157 (25), 155 (37) $Ga(i-Pr)_2^+$; 131 (13), 129 (22) $[Ga(i-Pr)NH_2]^+$; 71 (7), 69 (10) $[Ga]^+$; 43 (15) $[i-Pr]^+$.
IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3483$ (m), 3335, 3129 (w) νNH ; 2926, 2874, 2847

(vs) Nujol; 2745, 2708, 2581 (w), 2396, 2361, 2324, 2276, 2205, 2158, 1933 (vw); 1597 (m) δ NH; 1462 (s), 1366 (vs) Nujol; 1300 (vw), 1269 (w), 1227, 1213, 1148 (m), 1110 (w), 1055, 1036 (m), 1011 (w), 974 (m), 936, 908, 869 (s) ν_{as} CC₂ ν CN ν NN, 790 (m), 721 (s), 607 (m), 549, 519 (w), 487 (m), 446 (w) ν sCC₂ ν GaC ν GaN δ CC₂.

Charakterisierung von (*i*-Pr)₃←H₂NNHPh **15** :

Ausbeute	quantitativ
SF/M	C ₁₅ H ₂₉ GaN ₂ / 307,13 g/mol
Smp.	ca. -20 °C
¹H-NMR	(400 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 7,0 (<i>pseudo</i> -t, 2H, <i>m</i> -Phenyl); 6,76 (<i>pseudo</i> -t, 1H, <i>p</i> -Phenyl); 6,16 (d, 2H, <i>o</i> -Phenyl); 4,76 (t, ³ J _{H-H} = 5,0 Hz, 1H, NH); 3,46 (d, ³ J _{H-H} = 5,0 Hz, 2H, NH ₂); 1,37 (d, 18H, ³ J _{H-H} = 7,2 Hz, CHMe ₂); 0,93 (sept., ³ J _{H-H} = 7,2 Hz, 3H, CHMe ₂);
¹³C{¹H}-NMR	(100 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 149,2 (<i>ipso</i> -Phenyl); 129,5, (<i>o</i> -Phenyl); 121,3, <i>m</i> -Phenyl); 113,1 <i>p</i> -Phenyl); 22,4 (CHMe ₂); 12,9 (CHMe ₂).
MS	(EI, 20 eV, 300 K): m/z (%) = 477 (31), 475 (44), 473 (23) [(Ga(<i>i</i> -Pr)NH ₂) ₃ GaNH ₂] ⁺ ; 459 (29), 457 (45), 455 (21) [(Ga(<i>i</i> -Pr)NH ₂) ₃ Ga] ⁺ ; 305 (33), 303 (100), 301 (74) [Ga(<i>i</i> -Pr)NHGa(<i>i</i> -Pr) ₂ NH ₂] ⁺ ; 287 (20), 285 (59), 283 (45) [(Ga(<i>i</i> -Pr)NHGa(<i>i</i> -Pr) ₂] ⁺ bzw. [(Ga(<i>i</i> -Pr)NHNH) ₂] ⁺ ; 259 (6) [(<i>i</i> -Pr)GaNHGa(<i>i</i> -Pr)] ⁺ ; 245 (6), 243 (19), 241 (13) [Ga(<i>i</i> -Pr) ₂ NH ₂] ⁺ ; 199 (11) [(GaNHNH) ₂] ⁺ ; 172 (10) [(GaNH ₂) ₂] ⁺ ; 157 (46), 155 (71) Ga(<i>i</i> -Pr) ₂] ⁺ ; 131 (26), 129 (41) [Ga(<i>i</i> -Pr)NH ₂] ⁺ ; 108 (NH ₂ NHPh)] ⁺ ; 71 (13), 69 (19) [Ga] ⁺ ; 43 (39) [<i>i</i> -Pr] ⁺ .
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν /cm ⁻¹ = 3632 (vw), 3377 (m), 3312 (w), 3236, 3171 (vw), 3094, 3053 (w), 3026 (vw) ν NH; 2920, 2870, 2845 (vs) Nujol; 2745, 2708 (w), 2579 (vw), 2160, 1927, 1842, 1773, 1699 (vw) Phenyl; 1600 (vs) δ NH, 1497 (vs), 1460 (s) Nujol; 1435, 1377, 1310 (w); 1261 (m) δ CH ₃ ; 1184, 1153 (w), 1119, 1103 (vw), 1076 (vw), 1042 (m), 1016, 974 (w), 961 (m), 910 (vw), 870 (m), 837 (w) ν_{as} CC ₂ ν CN ν NN ν_s CC ₂ , 756 (vs), 692 (s), 677 (vw), 597, 521 (m), 501, 441 (vw) ν GaC ν GaN δ CC ₂ .

7.12. Synthese von **16**, **17** und **18****Allgemeine Vorschrift:**

Man löst ca. 0,5 g der Tri(*tert*-butyl)gallium-Verbindung in 25 ml *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan, versetzt sie bei Raumtemperatur im äquimolaren Verhältnis mit dem Hydrazin und lässt die Reaktionslösung eine halbe Stunde bei Raumtemperatur rühren. Entfernt man das Lösungsmittel vollständig im Vakuum, erhält man das entsprechende Tri(*tert*-butyl)element-hydrazin-Addukt (**16**, **17** oder **18**) in quantitativer Ausbeute. Je nach Reinheit lassen sich die Produkte aus *n*-Pentan oder *n*-Hexan umkristallisieren oder destillativ reinigen. Werden die Reaktionsgemische im Vakuum nicht vollständig eingengt, sondern auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, lassen sich die Addukte in Form farbloser Kristalle erhalten.

Charakterisierung von (*t*-Bu)₃Ga←H₂NNHMe) **16** :

Ausbeute	quantitativ
SF/M	C ₁₃ H ₃₃ GaN ₂ / 287,14 g/mol
Smp.	ca. 42 °C
¹H-NMR	(400 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 3,07 (bs, 2H, NH ₂); 2,70 (bs, 1H, NH); 1,78 (d, ³ J _{H-H} = 4,6 Hz, 3H, NMe); 1,23 (s, 27H, <i>t</i> -Bu).
¹³C{¹H}-NMR	(100 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 42,0 (NMe); 32,4 (CMe ₃); GaC nicht detektiert.
MS	(EI, 20 eV, 305 K): m/z (%) = 231 (14), 229 (21) [M - <i>t</i> -Bu] ⁺ ; 185 (89), 183 (100) [Ga(<i>t</i> -Bu) ₂] ⁺ ; 127 (9) [Ga- <i>t</i> -Bu] ⁺ ; 46 (4) [H ₂ NNHMe] ⁺ .
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν /cm ⁻¹ = 3352, 3312 (w) ν NH; 2949, 2922, 2855, 2828 (vs) Nujol; 1599 (m) δ NH; 1464 (vs), 1379 (m) Nujol; 1360 (m), 1250 (w) δ CH ₃ ; 1225 (w), 1109 (m), 1069, 1009, 937 (w), 810 (vs), 789 (m) ν_{as} CC ₃ ν CN ν NN ν_s CC ₃ ; 721 (vw) Nujol; 687 (vw), 594, 528, 469 (w) δ CC ₃ ν GaC ν GaN.

7. Experimenteller Teil

Charakterisierung von (*t*-Bu)Ga←H₂NNH(*t*-Bu) **17** :

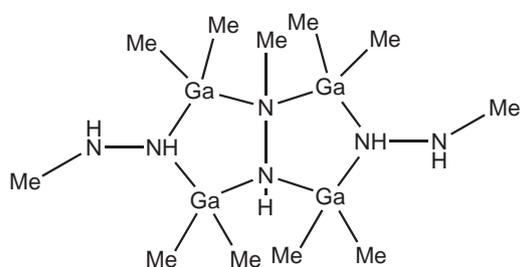
Ausbeute	quantitativ
SF/M	C ₁₆ H ₃₉ GaN ₂ / 329,22 g/mol
Smp.	ca. 44 °C
¹H-NMR	(400 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 3,58 (bs, 2H, NH ₂); 2,77 (bs, 1H, NH); 1,30 (s, 27H, Ga(<i>t</i> -Bu) ₃); 0,62 (s, 9H, N(<i>t</i> -Bu)).
¹³C{¹H}-NMR	(100 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 53,4 (NC); 33,0 (GaCMe ₃); 25,6 (NCMe ₃); GaC nicht detektiert.
MS	(EI, 20 eV, 310 K): m/z (%) = 273 (14), 271 (25) [M <i>t</i> -Bu] ⁺ ; 243 (3), 240 (5) [Ga(<i>t</i> -Bu) ₃] ⁺ ; 185 (67), 183 (100) [Ga(<i>t</i> -Bu) ₂] ⁺ ; 127 (9) [Ga- <i>t</i> -Bu] ⁺ ; 88 (5) [H ₂ NNH- <i>t</i> -Bu] ⁺ .
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν /cm ⁻¹ = 3339 (m) νNH; 2922, 2855, 2826 (vs) Nujol; 1595 (m) δNH; 1464, 1366 (vs) Nujol; 1269 vw, 1227, 1213 (s), 1151 (vs), 1070 (vw), 1036, 1007 s, 935 (m), 908 (w) 810 (vs), 791 (vs), 719 (s) δCH ₃ , ν _{as} CC ₃ νCN νNN ν _s CC ₃ ; 689 (w), 604, 530 (m), 446 w νGaC νGaN δCC ₃ .

Charakterisierung von (*t*-Bu)Ga←H₂NNHPh) **18** :

Ausbeute	quantitativ
SF/M	C ₁₈ H ₃₅ GaN ₂ / 349,21 g/mol
Smp.	ca. 10 °C
¹H-NMR	(400 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 7,02 (<i>pseudo-t</i> , 2H, <i>m</i> -Phenyl); 6,76 (<i>pseudo-t</i> , 1H, <i>p</i> -Phenyl); 6,26 (d, 2H, <i>o</i> -Phenyl); 4,89 (bs, 1H, NH); 3,67 (bs, 2H, NH ₂), 1,24 (s, 27 H, Ga(<i>t</i> -Bu) ₃).
¹³C{¹H}-NMR	(100 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 149,3 (<i>ipso</i> -C, Phenyl); 129,6, 121,3, 112,9 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Phenyl); 32,7 (GaCMe ₃).
MS	(EI, 70 eV, 300 K): m/z (%) = 185 (29), 183 (43) [Ga(<i>t</i> -Bu) ₂] ⁺ ; 127 (13) [Ga(<i>t</i> -Bu)] ⁺ ; 108 (100) [H ₂ NNHPh] ⁺ ; 92 (64) [NHPh] ⁺ ; 78 (36) [Ph] ⁺ .

IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3389$ (vs), 3312 (m), 3279, 3233, 3167, (w) νNH ;
 2953, 2922, 2852 (vs) Nujol; 1879 (vw), 1925, 1830, 1765 (w),
 1693 (m); 1599 vs δNH ; 1497 (m) Phenyl; 1454, 1439, (vs)
 Nujol; 1312 (m), 1258 (s) δCH_3 ; 1186, 1157 (vs), 1103 (w),
 1076 (s), 1045 (m), 1013 (vs), 934 (s), 880, 847, 808 (w), 752
 (vs) ν_{asCC_3} νCN νNN ν_{sCC_3} ; 691 (s), 669 (m), 652, 592, 528,
 492, 433 (w) νGaC νGaN δCC_3 .

7.13. Synthese von **19**



2,31 g (20,14 mmol) Trimethylgallium werden in 25 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,70 g (15,10 mmol, 0,80 ml) Methylhydrazin versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch, wobei bei ca. 90 °C eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluss (111 °C) lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen und engt es anschließend im Vakuum stark ein. Durch Lagerung bei -30 °C fällt das Rohprodukt als farbloser amorpher Feststoff aus. Nach der Umkristallisation aus *c*-Pentan lässt sich das bicyklische Dimethylgalliumhydrazid in Form farbloser Kristalle isolieren.

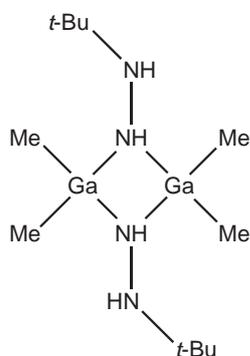
Ausbeute	1,97 g	3,69 mmol	74%
SF/M	C ₁₁ H ₃₈ Ga ₄ N ₆ / 533,35 g/mol		
Smp.	87 °C		

Die NMR-Spektren des bicyklischen Hydrazides **19** weisen auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Isomere in Lösung hin.

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, Toluol-d₈):
Isomer I: δ (in ppm) = 2,88 (s, 3H, Me-NGa₂ des Dianions [⁻NH-NMe⁻]); 2,78 (s, 1H, H-NGa₂ des Dianions [⁻NH-NMe⁻]); 2,63 (q, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 2H, H-N-Me von [NH-NMe⁻]); 2,05 (d, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, 6H, Me-N-H von [NH-NH-Me⁻]); 1,71 (s, 2H, H-NGa₂ von [NH-NH-Me⁻]); 0,08, - 0,16, - 0,18, - 0,31 (s, je 6H, GaMe). **Isomer II:** δ (in ppm) = 3,00 (s, 1H, H-NGa₂ des Dianions [⁻NH-NMe⁻]); 2,59 (s, 3H, Me-NGa₂ des Dianions

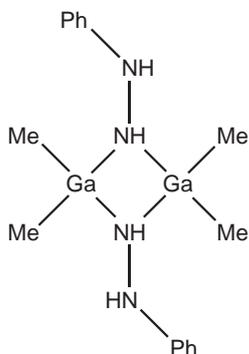
$^-NH-NMe^-$); 2,39 (q, $^3J_{H-H} = 6,5$ Hz, 2H, H-N-Me von $[NH-NMe^-]$); 2,09 (d, $^3J_{H-H} = 6,5$ Hz, 6H, Me-N-H von $[NH-NH-Me^-]$); 1,71 (s, 2H, H-NGa₂ von $[NH-NH-Me^-]$); 0,04, - 0,19, - 0,23, - 0,28 (s, je 6H, GaMe) (H-NGa₂ des monoanionischen Liganden $[NH-NH-Me]^-$ nicht beobachtet).

- $^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, 300 K, Toluol-d₈):
Isomer I: δ (in ppm) = 42,6 ($[NH-NH-Me^-]$); 41,1 ($^-NH-NMe^-$); - 5,4, -7,4, -9,1, -9,9 (GaMe).
Isomer II: δ (in ppm) = 42,6 ($[NH-NH-Me^-]$); 41,4 ($^-NH-NMe^-$); -5,6, -7,4, -8,3, -10,0 (GaMe).
- MS** (EI, 70 eV, 300 K):
 536 (5), 534 (13), 532 (12), 530 (5) $[M]^+$; 521 (16), 519 (34) $[M - Me]^+$; 489 (43) $[M - 3 Me]^+$; 403 (69) $[M - GaMe_2 - 2 Me]^+$; 389 (47) $[M - GaMe_2NHNHMe]^+$; 274 (100) $[GaMe_2(NHNHMe)GaMe_2NHN]^+$; 245 (84) $[GaMe_2(NHNHMe)GaMe_2]^+$; 99 (41) $[GaMe_2]^+$.
- IR** (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / cm^{-1} = 3617$ (m), 3564 (s), 3292, 3238, 3177 (s) νNH ; 2953, 2916, 2857, 2792 (vs) Nujol; 1884, 1846 (m), 1767 (s), 1736 (m) δNH ; 1468, 1366 (vs) Nujol; 1204 (vs) δCH_3 , 1067, 1018, 961, 932 (s) νCN , $\nu_s NN$; 856, 820 (s), 731 (vs) $\nu_{as} NN$; 579 (s), 478 (m) νGaN νGaC .
- EA** C₁₁H₃₈Ga₄N₆ (533,3): berechnet: C 24,8, H 7,2, Ga 52,3, N 15,8; gefunden: C 25,4, H 7,3, Ga 51,5, N 15,5.

7.14. Synthese von **20**

0,59 g (5,10 mmol) Trimethylgallium werden in 25 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,55 ml (0,45 g, 5,10 mmol) *tert*-Butylhydrazin versetzt. Die Lösung wird eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt. Bei einer Temperatur von ca. 80 °C lässt sich eine deutliche Gasentwicklung beobachten. Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, bleibt ein farbloser amorpher Feststoff zurück. Durch Lösen in *c*-Pentan und Abkühlung –30 °C erhält man farblose Kristalle von **20**. Erst nach zweimaliger Umkristallisation lassen sich zufriedenstellende NMR-Daten erhalten, was jedoch mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden ist. **20** zersetzt sich in Lösung (C₆D₆) binnen weniger Stunden.

Ausbeute	0,22 g	0,59 mmol	11%
SF/M	C ₁₂ H ₃₄ Ga ₂ N ₄ / 373,87 g/mol		
Smp.	134 °C		
¹H-NMR	(400 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 2,64 und 2,46 (je bs, 2H, NH); 0,82 (s, 18H, <i>t</i> -Bu); –0,02 (bs, GaMe).		
¹³C{¹H}-NMR	(100 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 53,5 (NC); 26,9 (CMe ₃); – 8,1 (br, GaC).		
MS	(EI, 20 eV, 370 K): m/z (%) = 329 (1) [M – 3 Me] ⁺ ; 113 (2) [Me ₂ GaNH ₂] ⁺ ; 88 (16) [H ₂ NNH- <i>t</i> -Bu] ⁺ ; 73 (46) [H ₂ NNH- <i>t</i> -Bu – Me] ⁺ ; 58 (100), 57 (16), 56 (19) [<i>t</i> -Bu] ⁺ .		
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν /cm ⁻¹ = 3618 (vw), 3350 (vw), 3298 (s), 3258 (w) νNH; 2951, 2920, 2855 (vs) Nujol; 2720, 2664, 2585, 2500, 2382, 2272, 2120, 1869 (vw); 1771 (vw) δNH; 1680, 1649, 1620, 1460 (vs), 1362 (s) Nujol; 1287, 1200 (vs) δCH ₃ ; 1113 (vw), 1076, 1028, 989, 945, 889, 812 (vw) νCN ν _s NN; 768, 716, 677 (vw) ν _{as} NN; 575, 534, 515, 457 (vw) νGaC νGaN δCC ₃ .		

7.15. Synthese von **21**

0,93 g (8,16 mmol) Trimethylgallium werden in 20 ml *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,80 ml (0,88 g, 8,16 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Hierbei setzt eine gelinde Gasentwicklung ein, die nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Nach halbstündigen Rühren entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, zurück bleibt ein amorpher farbloser Feststoff, der sich am besten in Chloroform löst. Aus demselben Lösungsmittel lassen sich nach Aufkonzentration der Reaktionslösung bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **21** erhalten.

Ausbeute	1,11 g	5,39 mmol	66%
SF/M	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Ga}_2\text{N}_4$ / 413,85 g/mol		
Smp.	84 °C		

21 liegt in Lösung als ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren vor.

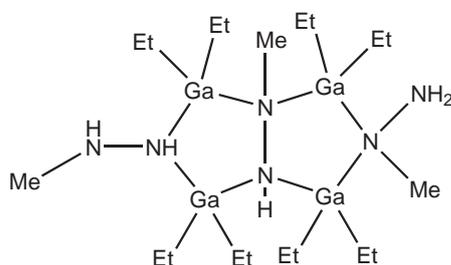
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6):
trans-Isomer: δ (in ppm) = 7,06 (*m*-Phenyl), 6,71 (*p*-Phenyl), 6,39 (*o*-Phenyl); 4,66 (bs, 2H, NHNHPh); 2,98 (bs, 2H, NHNHPh); $-0,20$ (s, 12 H, GaMe).
cis-Isomer: δ (in ppm) = 7,07 und 7,06 (*m*-Phenyl), 6,73 und 6,71 (*p*-Phenyl), 6,42 und 6,35 (*o*-Phenyl); 5,10, 4,72 (bs, 2H, NHNHPh); 2,89 und 2,79 (je bs, 2H, NHNHPh); $-0,09$ und $-0,33$ (je s, 6H, GaMe).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 300 K, C_6D_6):
trans-Isomer: δ (in ppm) = 150,3 (*ipso*-C Phenyl), 129,9 (*m*-Phenyl, fällt mit den *m*-Phenyl des *cis*-Isomers zusammen), 119,9 (*p*-Phenyl); 113,0 (*o*-Phenyl); 8,8 (GaC).
cis-Isomer: δ (in ppm) = 150,2 und 150,0 (*ipso*-C Phenyl), 129,9 (*m*-Phenyl, fällt mit dem *m*-Phenyl des *trans*-Isomers zusammen), 120,5 und 119,9 (*p*-Phenyl); 113,3 und 112,9 (*o*-Phenyl); $-6,5$ und $-11,7$ (GaC).

MS (EI, 20 eV, 370 K):
 m/z (%) = 414 (2) $[\text{M}]^+$; 306 (22), 304 (17) $[\text{M} - \text{NHNH-Ph}]^+$; 208 (6), 206 (10) $[\text{Me}_2\text{GaNHNH-Ph}]^+$; 108 (100) $[\text{H}_2\text{NNH-Ph}]^+$; 101 (15), 99 (22) $[\text{GaMe}_2]^+$.

IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3997, 3580$ (vw), 3397, 3381, 3360 (m) νNH ; 3080 (w), 2949, 2918, 2849 (vs) Nujol; 2558, 2355 (m), 2178, 2154 (w), 1931 (vs), 1838, 1775 (m), 1695 (w), 1645 (m) Phenyl; 1570 (s) δNH ; 1499 (m) Phenyl; 1429, 1371 (s) Nujol; 1256 (m), 1206, 1136, 1107 (w), 1069, 1022 (m), 976 (w) νCN $\nu_s\text{NN}$ $\nu_{as}\text{NN}$; 887 (vw), 723 (w), 689, 644, 586, 446 (vw) νGaC νGaN .

7.16. Synthese von **22**



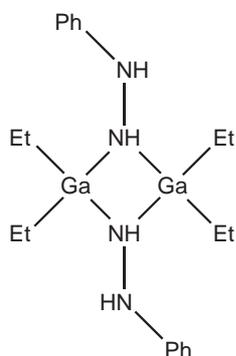
0,51 g (3,26 mmol) Triethylgallium werden in 25 ml *n*-Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,11 g (2,44 mmol, 0,13 ml) Methylhydrazin versetzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das so erhaltene Addukt **11** wird lösungsmittelfrei unter Verwendung eines Rückflusskühlers erhitzt. Bei Erreichen einer

Temperatur von 80 °C setzt eine deutliche Gasentwicklung ein, die nach wenigen Minuten und weiterer Erwärmung auf ca. 110 °C beendet ist. Nun lässt man das bei dieser Temperatur noch flüssige, farblose und klare Reaktionsgemisch abkühlen und trocknet es im Hochvakuum von evtl. noch vorhandenen flüchtigen Bestandteilen. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der sich gut in *c*-Pentan löst und aus dem sich nach Aufkonzentration der Lösung bei –30 °C farblose Kristalle der gewünschten Verbindung **22** erhalten lassen. Das bicyclische Diethylgalliumhydrazid **22** bildet sich nahezu quantitativ.

Ausbeute quantitativ
SF/M $\text{C}_{19}\text{H}_{54}\text{Ga}_4\text{N}_6$ / 645,56 g/mol
Smp. 68 °C

Aufgrund der unterschiedlichen Koordination der monoanionischen Hydrazinliganden und das mögliche Vorliegen unterschiedlicher Isomeren in Lösung zeigt die Verbindung **22** komplizierte NMR-Spektren mit einer Vielzahl von sich teilweise überlagernden Signalen, sodass eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Lediglich die chemischen Verschiebungsbereiche der einzelnen Gruppen sind zu erkennen, die im Vergleich mit dem methylsubstituierten Galliumhydrazid **19** zugeordnet wurden. Hoch- und Tieftemperatur-NMR-Messungen führen zu keinen detaillierteren Aussagen.

- $^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 2,96 - 2,10 (ca. 12 Signale, bs, NH, Überlagerung von Methylprotonen möglich); 2,25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz); Methylprotonen exozyklischer Hydrazinliganden); 1,43 - 1,11 (m, 24 H, CH_2CH_3); 0,82 - 0,17 (m, 16 H, CH_2CH_3).
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100 MHz, 300 K, Toluol- d_8):
 δ (in ppm) = 43,5, 43,0, 42,9 (NMe); 11,2, 11,1, 11,0 (2 Signale), 10,9 (2 Signale), 10,8, 10,6 (CH_2CH_3); 6,9, 4,8, 3,8, 3,6, 3,4, 3,1 (2 Signale), 3,0, 2,7, 2,4, 1,8, 1,2 (GaC).
- MS** (EI, 70 eV, 350 K):
 m/z (%) = 675 (2), 673 (2) $[\text{M} + \text{Et}]^+$; 646 (4), 644 (4) $[\text{M}]^+$; 617 (10), 615 (10) $[\text{M} - \text{Et}]^+$; 601 (8), 599 (9) $[\text{M} - \text{NH}_2]^+$; 587 (11), 585 (10) $[\text{M} - \text{Et} - \text{NHMe}]^+$; 488 (8) $[\text{M} - \text{GaEt}_2 - \text{NHMe}]^+$; 475 (14), 473 (21), 471 (10) $[\text{M} - \text{GaEt}_2\text{-NHNHMe}]^+$; 463 (10), 461 (42), 459 (59), 457 (31) $[\text{M} - \text{GaEt}_2 - 2 \text{Et}]^+$; 445 (21), 443 (31), 441 (15) $[\text{M} - \text{GaEt}_2 - 2 \text{Et} - \text{Me}]^+$; 431 (12), 429 (16), 427 (8) $[\text{M} - \text{GaEt}_2 - 2 \text{Et} - \text{NMe}]^+$; 415 (16), 413 (21), 411 (9) $[(\text{Et}_2\text{GaNHNHMe})_2 + \text{Ga}]^+$; 369 (7); 319 (10), 318 (29), 317 (31), 316 (81), 315 (25), 314 (61) $[\text{Et}_2\text{GaNHGaEt}_2\text{-NHNMe}]^+$; 303 (31), 302 (17), 301 (93), 300 (29), 299 (66), 298 (17) $[\text{Et}_2\text{GaNHGaEt}_2\text{-NHN}]^+$; 289 (12), 287 (11) $[\text{Et}_2\text{GaNHNGaEt}_2]^+$; 243 (11), 241 (9) $[\text{Et}_2\text{GaNHGaEt}_2]^+$; 129 (67), 127 (100) $[\text{GaEt}_2]^+$; 46 (69) $[\text{NHNHMe}]^+$; 45 (37) $[\text{NHNHMe} - \text{H}]^+$.
- IR** (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3813, 3524, 3339, 3321, 3291, 3240$ (vw), 3177 (w) νNH ; 2918, 2851, 2812, 2785 (vs) Nujol; 2725 (m), 2612, 2463, 2374, 2153, 1709 (vw); 1591 (m) δNH ; 1450, 1418, 1375, 1352 (vs) Nujol; 1277 (vw), 1233 (m) δCH_3 ; 1182, 1144, 1111, 1063, 1016, 1001, 934, 905 (m) $n\text{CN}$, $\nu_s\text{NN}$, νCC ; 849 (m), 812 (s), 700, 665 (m) $\nu_{as}\text{NN}$; 656, 554, 515, 463 (w) νGaN νGaC .

7.17. Synthese von **23**

0,39 g (2,49 mmol) Triethylgallium werden in 30 ml *n*-Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,24 ml (0,27 g, 2,49 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Binnen weniger Sekunden ist eine deutliche Gasentwicklung zu erkennen. Nach weiterem halbstündigen Rühren und anschließender Entfernung des Lösungsmittels sowie eventuell vorhandener flüchtiger Bestandteile im Vakuum bleibt ein amorpher, farbloser Feststoff zurück. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung zeigt die quantitative Umsetzung zum Hydrazid **23**. Nach Lösen des Rückstandes in ca. 10 ml *c*-Pentan und Abkühlen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man blockförmige Kristalle von **23**.

Ausbeute	0,52 g	0,91 mmol	90 % (vor Umkristallisation)
SF/M	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Ga}_2\text{N}_4$ / 469,96 g/mol		
Smp.	61 $^\circ\text{C}$		

23 liegt in Lösung als Vier- und Fünfring vor, und der Vierring bildet ein *cis/trans*-Isomerengemisch. Die Signale der Phenylprotonen des Fünfrings und die Signale der *m*- und *p*-Phenylprotonen beider Isomere des Vierrings sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgrund der Überlagerung mit anderen Signalen von Phenylgruppen nicht eindeutig zuzuordnen. Gleiches gilt für die Signale der Ethylprotonen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6):
 Vierring, *cis*- und *trans*-Isomer: δ (in ppm) = 7,20 - 6,50 (*o*, *m*- und *p*-Phenyl), 6,45, 6,44 (je *pseudo-d*, 4H, *o*-Phenyl); 4,86, 4,81 (je s, 2H, NHNHPh); 3,32, 3,25 (je s, 2H, NHNHPh); 1,4 - 1,0 (m, insgesamt 24 H, GaCH_2CH_3); 0,7 - $-0,4$ (m, insgesamt 16 H, GaCH_2CH_3).
 Fünfring: δ (in ppm) = 7,20 - 6,50 (*o*, *m*- und *p*-Phenyl), 6,49 (*pseudo-d*, 2H, *o*-Phenyl von NHNHPh); 5,14 (bs, 1H, NHNHPh); 3,76 (bs, 2H, NH_2); 3,39 (bs, 1H, NHNHPh); 1,4 - 1,0 (m, 12 H, GaCH_2CH_3); 0,7 - $-0,4$ (m, 8H, GaCH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 155,7 (*ipso-C* Phenyl, 4-Ring, *cis*- und *trans*-Isomer); 150,6 und 150,3 (*ipso-C* Phenyl, 5-Ring); 129,8, 129,6, 129,4 (*m*-Phenyl, Vier- und Fünfring, keine genaue Zuordnung), 120,6 (*p*-Phenyl, 4-Ring, *cis*- und *trans*-Isomer); 120,1, 120,0 (*p*-Phenyl, Fünfring); 113,0, 112,8 (*o*-Phenyl, 5-Ring);

7. Experimenteller Teil

110,4 (*o*-Phenyl, 4-Ring, *cis*- und *trans*-Isomer); 10,7, 10,3 (GaCH₂CH₃, 4-Ring, *cis*- und *trans*-Isomer); 10,5 (GaCH₂CH₃, 5-Ring); 4,0, 2,1 (GaCH₂CH₃, 4-Ring, *cis*- und *trans*-Isomer); 2,1 (GaCH₂CH₃, 5-Ring).

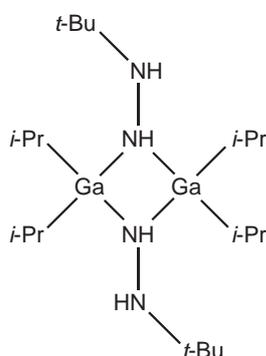
MS

(EI, 20 eV, 370 K):

m/z (%) = 407 (34), 405 (50), 403 (23) [M - C₅H₅]⁺; 391 (12), 389 (56), 387 (81), 385 (41) [M - Ph]⁺; 263 (28), 261 (81), 259 (61) [GaNGaNHNHPh]⁺; 243 (35), 241 (26) [EtGaNHGaEt₂]⁺; 129 (66), 127 (100) [GaEt₂]⁺; 108 (70) [H₂NNHPh]⁺; 99 (8) [GaEt]⁺; 69 (7) [Ga]⁺.

IR

(CsBr-Platten, Nujol): ν /cm⁻¹ = 3373, 3343, 3267, 3192, 3078, 3053, 3024 (vw) ν NH; 2926, 2862 (vs), 2812 (w) Nujol; 2727, 2359, 2342, 1919 (vw) Phenyl; 1599 (vs), 1568 (m) δ N; 1493 (vs), 1454, 1418, 1375 (w) Nujol; 1308, 1275 (m), 1250, 1198, 1184, 1155 (w), 1105, 1084, 1053 (vw), 999 (m), 962, 937 (vw) δ CH ν CC ν CN; 862 (s) ν s_gNN; 818 (vw), 748 (s) Nujol; 692 (s), 652 (m), 557, 509, 453 (vw), 407 (m) δ CC ν GaC ν GaN.

7.18. Synthese von **24**

1,40 g (2,43 mmol) Tri(*iso*-propyl)gallium werden in ein Schlenkgefäß mit aufgesetztem Überdrückventil eingewogen und mit Hilfe eines Heißluftfönes lösungsmittelfrei erhitzt. Bei einer Temperatur von ca. 300 °C ist eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten. Diese ist nach ca. einer Viertel Stunde abgeschlossen, wonach man den Thermolyserückstand erkalten lässt. Zurück bleibt ein amorpher, farbloser und fester Schmelzkuchen. ¹H-NMR-Proben weisen auf die quantitative Umsetzung zum Hydrazid **24** hin. Zur Aufreinigung lässt sich der Rückstand in ca. 20 ml *c*-Pentan um-

kristallisieren. Durch Lagerung bei –30 °C erhält man **24** in Form geeigneter Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute	quantitativ (vor Umkristallisation)
SF/M	C ₂₀ H ₅₀ Ga ₂ N ₄ / 486,08 g/mol
Smp.	126 °C

24 liegt in Lösung als *cis*- und *trans*-Isomerengemisch vor. Da keine 2D-NMR-Messungen durchgeführt wurden und die Signale sich teilweise überlagern, gelang bisher keine genaue Signalzuordnung für die NH-Protonen und die *tert*-Butylgruppe.

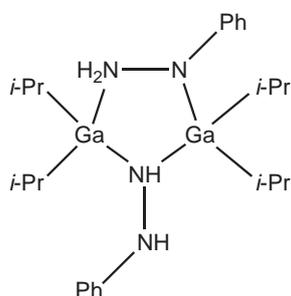
¹H-NMR (400 MHz, 300 K, C₆D₆):
 δ (in ppm) = 3,35, 3,23, 2,62, 2,51 (je bs, 2H, NH); 1,60 - 1,20 (m, *i*-Pr); 0,94, 0,84 (je s, *t*-Bu).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 300 K, C₆D₆):
 δ (in ppm) = 53,9, 53,7 (NC); 26,9, 26,7 (*t*-Bu); 22,6 - 21,6 (Signale überlagert, CH(CH₃)₂); 14,6, 13,4 (CH(CH₃)₂).

MS (EI, 20 eV, 300 K):
 m/z (%) = 477 (21), 475 (32), 473 (15) [(Ga(*i*-Pr)NH₂)₃GaNH₂]⁺; 459 (25), 457 (38), 455 (18) [(Ga(*i*-Pr)NH₂)₃Ga]⁺; 305 (31), 303 (100), 301 (73) [Ga(*i*-Pr)NHGa(*i*-Pr)₂NH₂]⁺; 287 (20), 285 (65), 283 (47) [(Ga(*i*-Pr)NHGa(*i*-Pr)₂]⁺ bzw. [(Ga(*i*-Pr)NHNH)₂]⁺; 245 (5), 243 (15), 241 (11) [Ga(*i*-Pr)₂NH₂]⁺; 157 (17), 155 (27) Ga(*i*-Pr)₂⁺; 131 (12), 129 (19) [Ga(*i*-Pr)NH₂]⁺; 69 (5) [Ga]⁺; 43 (9) [*i*-Pr]⁺.

IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3331, 3256, 3229, 3157$ (vw) νNH ; 2951, 2924, 2873, 2850 (vs) Nujol; 2748 (vw), 2712 (w), 2667, 2585, 2365, 2174, 2141 (vw), 1595 (vw) δNH ; 1462, 1366 (vs) Nujol; 1344 (w), 1250 (w), 1229 (m), 1209 (s), 1151 (w), 1080, 1055 (vs), 980 (s), 943, 912 (w) $\nu_{as}\text{CC}_2$, νCN νNN , 872 (vs), 808 (s), 733 (s), 688, 658, 636, 601, 588 (w), 542, 503, 484 (s), 462 (m), 434 (vw) $\nu_s\text{CC}_2$ νGaC νGaN δCC_2 .

7.19. Synthese von 25



1,70 g (8,54 mmol) Tri(*iso*-propyl)gallium werden in 40 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,84 ml (0,92 g, 8,54 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung wird nun eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung orange färbt. Nach Entfernung des Lösungsmittels sowie eventuell vorhandener flüchtiger Bestandteile im Vakuum bleibt ein amorpher Feststoff zurück. Nach Lösen in ca. 20 ml *c*-Pentan und Abkühlung auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man farblose Kristalle von **25**.

Ausbeute	1,51 g	5,74 mmol	67% (nach Umkristallisation)
SF/M	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Ga}_2\text{N}_4 / 526,06 \text{ g/mol}$		
Smp.	102 $^\circ\text{C}$		

25 liegt in Lösung hauptsächlich als Fünfring vor. Im Bereich der NH-Protonen sind jedoch zwei weitere Signalsätze zu erkennen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um die NH-Signale des viergliedrigen Heterozyklus, der als *cis*- und *trans*-Isomer im Verhältnis von 1:2 vorliegt. Bis auf die Signale der *o*-Phenylprotonen sind die Signale der Phenylprotonen des Vier- und Fünfrings im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überlagert. Ebenso die Signale der *iso*-Propylgruppen. Ihnen können nur die chemischen Verschiebungsbereiche zugeordnet werden.

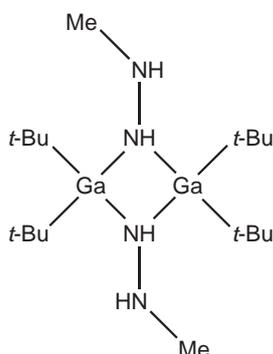
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 7,20 - 6,98 (m, *m*-Phenyl, Vier- und Fünfring);
 6,76 - 6,68 (m, *p*-Phenyl, Vier- und Fünfring), 6,54 (*pseudo*-d, *o*-Phenyl, 5-Ring); 6,44 (*pseudo*-d, *o*-Phenyl, Vierring); 5,14 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5,2 \text{ Hz}$, 1H, NHNHPh, 5-Ring); 5,09 (bs, 2H, NHNHPh, Vierring, Zuordnung nicht sicher); 4,98 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3,6 \text{ Hz}$, 2H NHNHPh, Vierring, Zuordnung nicht gesichert);

4,10 (bs, 2H, NH₂), 3,92 (d, $^3J_{H-H} = 5,2$ Hz, 1H, NHNHPh, 5-Ring); 3,87 (d, $^3J_{H-H} = 3,6$ Hz, 2H, NHNHPh Vierring, Zuordnung nicht sicher); 3,67 (bs, 2H, NHNHPh, 4-Ring, Zuordnung nicht gesichert); 1,40 1,10 (m, CH(CH₃)₂, Vier- und Fünfring); 1,10 0,80 (m, CH(CH₃)₂, Vier- und Fünfring).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 300 K, C₆D₆, keine genaue Zuordnung zum jeweiligen Isomer): δ (in ppm) = 156,1, 150,7, 150,5 (*ipso*-C Phenyl); 130,0, 129,8, 129,6 (*m*-Phenyl); 120,9, 120,5, 116,9 (*p*-Phenyl); 113,0, 112,9, 110,3 (*o*-Phenyl); 21,8, 21,6, 21,5 (CH(Me)₂); 15,2 - 14,4, 13,8 - 12,9 (br, CH(Me)₂).

MS (EI, 20 eV, 370 K):
 m/z (%) = 477 (39), 475 (57), 473 (28) [(Ga(*i*-Pr)NH₂)₃GaNH₂]⁺; 459 (43), 457 (64), 455 (31) [(Ga(*i*-Pr)NH₂)₃Ga]⁺; 305 (33), 303 (100), 301 (72) [Ga(*i*-Pr)NHGa(*i*-Pr)₂NH₂]⁺; 287 (21), 285 (61), 283 (46) [(Ga(*i*-Pr)NHGa(*i*-Pr)₂]⁺ bzw. [(Ga(*i*-Pr)NHNH)₂]⁺; 259 (4) [(*i*-Pr)GaNHGa(*i*-Pr)]⁺; 245 (5), 243 (16), 241 (12) [Ga(*i*-Pr)₂NH₂]⁺; 199 (5) [(GaNHNH)₂]⁺; 172 (6) [(GaNH₂)₂]⁺; 157 (26), 155 (39) Ga(*i*-Pr)₂]⁺; 131 (16), 129 (25) [Ga(*i*-Pr)NH₂]⁺; 108 (38) (NH₂NHPh)⁺; 71 (6), 69 (10) [Ga]⁺; 43 (21) [*i*-Pr]⁺.

IR (CsBr-Platten, Nujol): ν /cm⁻¹ = 3381 (m), 3208, 3188, 3128, 3080, 3053, 3024, 3010 (w) ν NH; 2951, 2924, 2853 (vs) Nujol; 2754, 2716 (w), 2581, 2359, 2129, 1925, 1833, 1670 (vw) Phenyl; 1601; 1584 (vs) δ NH; 1495, 1452 (s), 1379 (m), 1342, 1306, 1273, 1248 (m), 1211, 1179 (w), 1155 (m), 1113 (vw), 1086, 1069 (w), 1042, 1005 (vw), 982 (m), 912, 899 (w), 874, 856 (m), 820 (vw) δ CH ν CC ν CN ν_s NN; 750 (vs) Nujol; 694 (m), 664 (w), 640 (m), 617, 542, 500, 459, 420 (w) δ CC ν GaC ν GaN.

7.20. Synthese von **26**

1,02 g (3,54 mmol) Tri(*tert*-butyl)gallium-methylhydrazin-Addukt (**16**) werden ohne Lösungsmittel in einem Schlenk-Gefäß mit aufgesetztem Rückflusskühler eine halbe Stunde lang unter Verwendung eines Heißluftföns auf ca. 300 °C erhitzt. Hierbei lässt sich eine gelinde Gasentwicklung beobachten. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und man erhält so das Hydrazid **26** in Form eines farblosen Feststoffes. Zur Aufreinigung und für die Züchtung von Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse lässt sich das Produkt

26 aus *n*-Pentan umkristallisieren.

Ausbeute	0,52 g	1,13 mmol	64% (nach Umkristallisation)
SF/M	C ₁₈ H ₄₆ Ga ₂ N ₄ / 458,03 g/mol		
Smp.	128 °C		

In Lösung liegt das Hydrazid **26** sowohl als Vier- als auch als Fünfring vor. Die fehlenden Resonanzen der NH-Protonen sind überlagert und können nicht eindeutig zugewiesen werden.

Vierring:

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, Toluol-d₈): δ (in ppm) = 2,28 (d, $^3J_{H-H} = 6,0$ Hz, 6H, HNMe); 1,23 (bs, 36H, *t*-Bu).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 300 K, Toluol-d₈):
 δ (in ppm) = 44,2 (NMe); 32,4 (NMe₃); 23,5 (GaC).

Fünfring:

¹H-NMR (400 MHz, 300 K, Toluol-d₈): δ (in ppm) = 2,70 (s, 3H, NMe); 2,33 (d, $^3J_{H-H} = 6,8$ Hz, 3H, HNMe); 1,23 (bs, 36H, *t*-Bu).

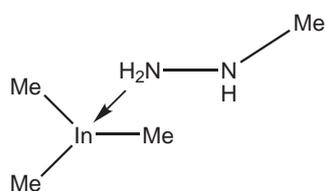
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 300 K, Toluol-d₈):
 δ (in ppm) = 47,9 (GaNMe); 44,3 (NNMe); (die *tert*-Butyl-Resonanzen fallen mit denen des Vierrings zusammen).

MS (EI, 20 eV, 305 K):
 m/z (%) = 545 (10), 527 (13), 413 (31) [M - 3 Me]⁺; 401 (75) [M - *t*-Bu]⁺, 315 (22) [M - *t*-Bu - NH₂]⁺; 327 (14), 299 (15), 287 (13), 271 (11), 228 (16) [Ga(*t*-Bu)₂NHNHMe]⁺; 183 (100) [Ga(*t*-Bu)₂]⁺; 171 (16), 127 (25) [Ga(*t*-Bu)]⁺, 69 (14), 57 (92) [*t*-Bu]⁺.

IR (CsBr-Platten, Nujol): $\nu / \text{cm}^{-1} = 3763, 3651$ (vw), 3352, 3308 (m), 3213, 3157 (m), 3113 (w) νNH ; 2949, 2992, 2828 (vs), 2764, 2731, 2698 (s) Nujol; 2554, 2359, 2174, 1983, 1867, 1701 (m); 1597 (s) δNH ; 1466 (vs), 1412 (w), 1381, 1360 (s) Nujol; 1229, 1180 (m) δCH_3 ; 1113 (s), 1070 (m), 1009 (s), 978 (w), 937 (s), 887 δCH ; νCC νCN νNN ; 811 (vs) $\nu_{as}\text{NN}$; 667, 588, 557 (w), 530, 457 (m) νGaC νGaN δCC .

EA $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{Ga}_2\text{N}_4$ (458,0): berechnet: C 47,2, H 10,1, Ga 30,4, N 12,2; gefunden: C 47,8, H 10,3, Ga 30,6, N 11,8.

7.21. Synthese von **27**

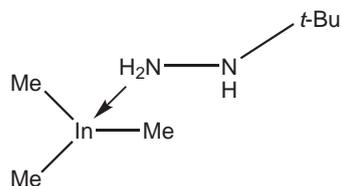


0,62 g (3,90 mmol) Trimethylindium werden in 45 ml *n*-Hexan gelöst und unter Kühlung bei ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0,21 ml (0,18 g, 3,90 mmol) Methylhydrazin versetzt. Die ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle, die wenige Minuten nach dem Zusammengeben beider Reaktionspartner durchgeführt wird, zeigt das Vorliegen des Adduktes **27** in Lösung. Aufgrund der Weiterreaktion zum Hydrazid war trotz ständiger Kühlung die vollständige Charakterisierung des Adduktes **27** nicht möglich.

SF/M $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{InN}_2$ / 205,99 g/mol

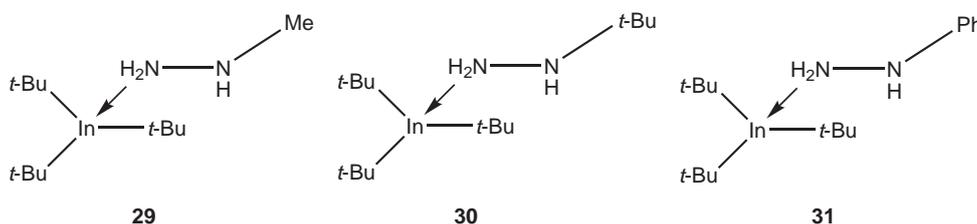
Smp. unter $-50\text{ }^\circ\text{C}$

^1H -NMR (200 MHz, 300 K, Toluol- d_8):
 δ (in ppm) = 2,23 (bs mit Schulter, 3H, NH und NH_2); 1,68 (d, 3H, NMe, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz); $-0,22$ (s, 9H, InMe_3).

7.22. Synthese von **28**

2,13 g (13,34 mmol) Trimethylindium werden in 30 ml *n*-Pentan gelöst und auf ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. In der Kälte werden 1,12 g (13,34 mmol, 1,43 ml) *tert*-Butylhydrazin zugegeben. Man lässt das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde lang rühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Umsetzung verläuft quantitativ, und man erhält das Trimethylindium-*tert*-butylhydrazin-Addukt **28** als farblosen Feststoff. Durch Lösen in 20 ml *c*-Pentan und Abkühlung auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Kristalle von **28**.

Ausbeute	3,28 g 13,21 mmol 99%
SF/M	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{InN}_2$ / 248,07 g/mol
Smp.	unter $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, ab ca. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ Gasentwicklung/Weiterreaktion.
$^1\text{H-NMR}$	(200 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 2,54 (bs, 2H, NH_2); 2,36 (bs, 1H, NH); 0,61 (s, 9H, <i>t</i> -Bu); -0.04 (s, 9H, InMe_3).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(50 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 53,8 (NC); 26,0 (<i>t</i> -Bu); 7,1 (InMe).
MS	(EI, 20 eV, 305 K): m/z (%) = 471 (2); 453 (6); 421 (12); 381 (3), 379 (4); 365 (4), 363 (4); 309 (11), 307 (8); 293 (5), 291 (14); 145 (100), $[\text{InMe}_2]^+$; 130 (4) $[\text{InMe}]^+$; 115 (8) $[\text{In}]^+$; 88 (27) $[\text{H}_2\text{NNH-}t\text{-Bu}]^+$; 73 (52) $[\text{H}_2\text{N-}t\text{-Bu}]^+$; 57 (22), 56 (21) $[t\text{-Bu}]^+$. Die Massen-Peaks über $m/z = 250$ lassen auf ein Fragmentierungsmuster schließen, das sich mit dem entsprechenden dimeren Hydrazid als Folgeprodukt vereinbaren lässt, ähnlich, wie für Verbindung 29 .
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν/cm^{-1} = 3316, 3302 (w), 3229, 3169 (vw) νNH ; 2953, 2922, 2852 (vs) Nujol; 2272, 2235; 1603 (m) δNH ; 1458, 1368 (s) Nujol; 1275 (vw), 1229, 1221, 1148, 1130, 1031 (m); 935, 908 (w), 868 (vw), 790 (w) νCN νNN ; 719 (s) $\nu_{as}\text{NN}$, 588, 523 (w), 471 (m), 405 (vw) νInC νInN .

7.23. Synthese von **29**, **30** und **31****Allgemeine Vorschrift:**

Ca. 0,5 g der Tri(*tert*-butyl)indium-Verbindung werden in 25 ml *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur im äquimolaren Verhältnis mit dem Hydrazin versetzt. Man lässt die Reaktionslösung eine halbe Stunde bei Raumtemperatur rühren. Entfernt man das Lösungsmittel vollständig im Vakuum, erhält man das entsprechende Tri(*tert*-butyl)element-hydrazin-Addukt **29**, **30** oder **31** in quantitativer Ausbeute. Je nach Reinheit lassen sich die Produkte aus *n*-Pentan oder *n*-Hexan umkristallisieren oder destillativ reinigen. Wird das Reaktionsgemisch im Vakuum nicht vollständig eingeeengt und die Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltgestellt, lassen sich auf diese Weise die Addukte in Form farbloser Kristalle erhalten.

Charakterisierung von $(t\text{-Bu})_3\text{In}\leftarrow\text{H}_2\text{NNHMe}$ **29** :

Ausbeute	quantitativ
SF/M	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{InN}_2$ / 332,23 g/mol
Smp.	ca. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 2,62 (bs mit Schulter, 3H, NH_2 und NH); 1,77 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,2\text{ Hz}$, 3H, NMe); 1,38 (s, 27H, <i>t</i> -Bu).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(100 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 42,8 (NMe); 34,0 (CMe_3); InC nicht detektiert.
MS	(EI, 20 eV, 300 K): m/z (%) = 547 (8) $[\text{In}_2(\text{CMe}_3)_4(\text{NH-NHMe})_2\text{-H}]^+$; 491 (95) $[\text{In}_2(\text{CMe}_3)_4(\text{NH}_2)_2]^+$; 286 (4) $[\text{In}(t\text{-Bu})_3]^+$; 229 (100) $[\text{In}(t\text{-Bu})_2]^+$; 172 (15) $[\text{In}(t\text{-Bu})]^+$; 115 (8) $[\text{In}]^+$; 57 (13) $[t\text{-Bu}]^+$; 46 (2) $[\text{H}_2\text{NNHMe}]^+$.
IR	(CsBr-Platten, Nujol): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3347$ (vw) νNH ; 2922, 2853, 2835 (vs) Nujol; 2700, 2361, 2340, 1603 (w) δNH ; 1460, 1381 (m) Nujol; 1360 (s), 1255 (w), 1240 (m) δCH_3 ; 1190, 1160 (m), 1103, 1056 (w), 1013 (m), 937 (w), 880 (vw), 831, 808 (m), 746 (w) νsCC_3 νCN νNN $\nu_s\text{CC}_3$, 646 (vw), 542 (m), 474 (w), νInC , νInN δCC_3 .

7. Experimenteller Teil

Charakterisierung von $(t\text{-Bu})_3\text{In}\leftarrow\text{H}_2\text{NNHMe}$ **30** :

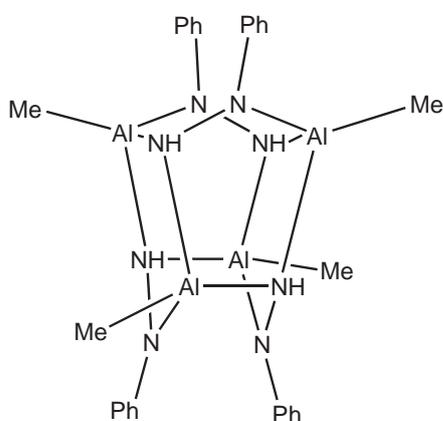
Ausbeute	quantitativ
SF/M	$\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{InN}_2$ / 374,31 g/mol
Smp.	ca. 20 °C
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 3,30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,4$ Hz, 2H, NH_2); 2,63 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5,4$ Hz, 1H, NH); 1,42 (s, 27H, $\text{In}(t\text{-Bu})_3$); 0,56 (s, 9H, N($t\text{-Bu}$)).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(100 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 53,6 (NC); 34,1 (InCMe_3); 25,6 (NCMe_3); InC nicht detektiert.
MS	(EI, 20 eV, 305 K): m/z (%) = 286 (4) $[\text{In}(t\text{-Bu})_3]^+$; 229 (100) $[\text{In}(t\text{-Bu})_2]^+$; 172 (22) $[\text{In}(t\text{-Bu})]^+$; 115 (13) $[\text{In}]^+$; 88 (5) $[\text{H}_2\text{NNH-}t\text{-Bu}]^+$; 57 (6) $[t\text{-Bu}]^+$.
IR	(CsBr-Platten, Nujol): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3339$ m, 3237 w νNH ; 2943, 2920, 2857, 2814 vs Nujol; 1599 m δNH ; 1462 vs Nujol; 1391 m δCH_3 ; 1375 s Nujol; 1360 s, 1225 m δCH_3 ; 1213 m, 1190 w, 1157 m, 1132, 1028, 1007 s, 935, 907 m, 806 vs, 789 m $\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$ νCN νNN $\nu_s\text{CC}_3$; 716 s Nujol; 555 m, 501 w, 440 vw νInC νInN δCC_3 .

Charakterisierung von $(t\text{-Bu})_3\text{In}\leftarrow\text{H}_2\text{NNHPh}$ **31** :

Ausbeute	quantitativ
SF/M	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{InN}_2$ / 394,3 g/mol
Smp.	Ca. -10 °C
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 7,01 (<i>pseudo-t</i> , 2H, <i>m</i> -Phenyl); 6,77 (<i>pseudo-t</i> , 1H, <i>p</i> -Phenyl); 6,21 (d, 2H, <i>o</i> -Phenyl); 4,87 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4,0$ Hz, 1H, NH); 3,49 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4,0$ Hz, 2H, NH_2), 1,37 (s, 27 H, $\text{In}(t\text{-Bu})_3$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(100 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 149,5 (<i>ipso-C</i> , Phenyl); 130,1, 122,0, 113,4 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Phenyl); 34,3 (InCMe_3); InC nicht detektiert.
MS	(EI, 20 eV, 305 K): m/z (%) = 286 (1) $[\text{In}(t\text{-Bu})_3]^+$; 229 (28) $[\text{In}(t\text{-Bu})_2]^+$; 172 (19) $[\text{In-}t\text{-Bu}]^+$; 115 (31) $[\text{In}]^+$; 108 (100) $[\text{H}_2\text{NNH-Ph}]^+$; 92 (46) $[\text{NH-Ph}]^+$; 78 (22) $[\text{Ph}]^+$.

IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3383, 3323$ (w) νNH ; 2922, 2853, 2830 (vs) Nujol; 2702, 2642, 2361 (w) Phenyl; 1601 (s) δNH ; 1497 (s) Phenyl; 1462 (vs), 1377 Nujol; 1360 (s), 1308 (w), 1260 (m) δCH_3 ; 1190, 1180 (m), 1157 (m), 1074 (w), 1011, 935 (m), 881 (w), 831 (vw), 808 (m), 752 (s) $\nu_{as}\text{CC}_3$ νCN νNN $\nu_s\text{CC}_3$ 692 (s), 557, 500 (w), 482 (m) νInC νInN δCC_3 .

7.24. Thermolyse von **7** - Darstellung von **32**

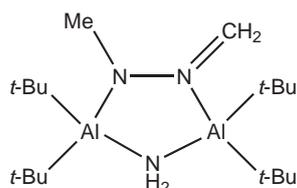


Um die Verbindung **32** zu erhalten, geht man wie bei der Synthese von **7** vor. Man lässt ca. 0,5 g (6,9 mmol) Trimethylalan mit der äquimolaren Menge (0,75 g, 0,68 ml) Phenylhydrazin reagieren, wobei man hier jedoch auf die Kühlung der Reaktionslösung verzichtet und 50 ml Toluol als Lösungsmittel verwendet. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rückfluss. Nach dem Erkalten der nun tiefbraunen klaren Lösung und nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein farbloser, amorpher Feststoff zurück. In 1,2-Difluorbenzol lässt sich der Rückstand lösen. Durch Abkühlen auf 5 °C erhält man stäbchenförmige, farblose Kristalle von **32**. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrollen des Feststoffes lieferten bisher keine interpretierbaren Spektren. Offensichtlich dissoziiert die tetramere Verbindung **32** in Lösung. Bisher wurde daher noch keine verlässliche Ausbeute bestimmt.

SF/M $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{N}_8$ / 592,57 g/mol
Smp. ab ca.180°C Graufärbung des Feststoffes/Zersetzung.
MS (EI, 70 eV, 300 K):
 m/z (%) = 620 (3) $[\text{M} + 2 \text{ Me}]^+$; 590 (2) $[\text{M} - 2\text{H}]^+$; 355 (6), 353 (8) $[\text{M}/2 + \text{MeAlNH}]^+$; 336 $[\text{M}/2 + \text{MeAl}$ bzw. $\text{AlNH}]^+$; 169 (23) $[\text{PhNHPh}]^+$; 108 (94) $[\text{H}_2\text{NNHPh}]^+$; 93 (100) $[\text{H}_2\text{NPh}]^+$; 78 (24) $[\text{Ph}]^+$.
IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3329, 3292$ vw, 3235 w, 3211 vw νNH ; 3051 w, 2951, 2922, 2853 vs Nujol; 2723, 2664 vw, 2592, 2357, 2021, 1934, 1896 vw, 1771 w, 1614 s, 1597 m Phenyl; 1508 m δNH ; 1456,

1377 s Nujol; 1269 m δCH_3 ; 1204 m, 1155 w, 1101 m, 1024 w, 982 vw, 928 w, 889 vw, 854 w νCN νNN νCC ; 750 s, 723, 694, 565, 534, 451 w νAlC νAlN .

7.25. Thermolyse von **8** - Darstellung von **33**



0,53 g (1,43 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiummethylhydrazid (**8**) werden mit Hilfe eines auf 160 °C vortemperierten Ölbad es zügig erhitzt. Mit Beginn des Schmelzvorganges lässt sich eine Gasentwicklung beobachten, die nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Im Laufe der Thermolyse färbt sich

die Schmelze hellbraun und an der oberen kälteren Kolbenwand scheidet sich ein hellbrauner, öliger Film ab. Die Schmelze sowie der ölige Film erstarren bei Abkühlung. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, dass es sich bei dem erstarrten Schmelzkuchen sowie bei dem Produkt an der oberen Kolbenwand ausschließlich um das Thermolyseprodukt **33** handelt. Man spült das Produkt von der Kolbenwand mit *n*-Pentan hinunter und löst den so vereinigten Thermolyserückstand vollständig in *n*-Pentan. Durch Aufkonzentration der Lösung im Vakuum und Lagerung bei -30 °C lässt sich die Verbindung **33** in Form farbloser Kristalle erhalten. Ebenso lässt sich die Verbindung in reiner Form auch durch Sublimation des Rohproduktes bei ca. 160 °C im Vakuum darstellen.

Ausbeute	0,23 g 0,63 mmol 44%
SF/M	$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{Al}_2\text{N}_3$ / 355,52 g/mol
Smp.	156 °C.
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, 300 K, Toluol- D_8): δ (in ppm) = 5,48 (d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, 1H, NCH_2); 5,35 (d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, 1H, NCH_2); 2,36 (s, 3H, NMe); 1,09 (s, 18H, CMe_3); 1,04 (s, 18H, CMe_3); 0,27 (bs, 2H, NH_2).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR	(100 MHz, 300 K, Toluol- D_8): δ (in ppm) = 118,0 (NCH_2); 35,6 (NMe); 31,8 (CMe_3); 31,1 (CMe_3). Die Signale der AlC-Kohlenstoffatome sind nicht zu erkennen.
MS	(EI, 70 eV, 300 K): m/z (%) = 340 (3) $[\text{M} - \text{Me}]^+$; 313 (100) $[(t\text{-Bu})_2\text{AlNH}_2\text{Al}(t\text{-Bu})_2\text{NH}]^+$; 298 (94) $[\text{M} - t\text{-Bu}]^+$ oder $[\text{M} - \text{H}_2\text{C}=\text{NNMe}]^+$; 284 (40) $[(t\text{-Bu})\text{AlNH}_2\text{Al}(t\text{-Bu})_2\text{NMeN}]^+$; 213 (58) $[(t\text{-Bu})\text{AlNH}_2\text{Al}(t\text{-Bu})\text{NMe}]^+$; 184 (11) $[(t\text{-Bu})\text{AlNH}_2\text{Al}(t\text{-Bu})]^+$; 171 (11) $[(t\text{-Bu})_2\text{AlNH}_2(\text{N})]^+$; 157 (9) $[(t\text{-Bu})_2\text{AlNH}_2]^+$; 129

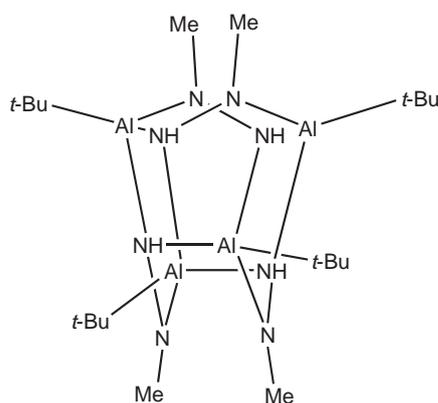
(18) $[(t\text{-Bu})\text{AlNH}_2\text{NMe}]^+$; 57 (11) $[\text{H}_2\text{C}=\text{NNMe}]^+$; 43 (24) $[\text{NNMe}]^+$.

IR

(CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3410$ (w), 3246, 3213 (m), 3142 (m) νNH ; 2951, 2920, 2853 (vs) Nujol; 2779, 2664, 2353, 2016, 1867 (w); 1454, 1375 (vs) Nujol; 1186 (s), 1134 (m), 1080 (s), 1016, 976, 941, 895, 816, 519 (m) δCH_3 ν_{asCC_3} νCN νNN ν_{sCC_3} , 415, 380, 339, 320 (s) νAlC νAlN δCC_3

EA

$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{Al}_2\text{N}_3$ (355,5): berechnet: C 60,8, H 12,2, Al 15,2, N 11,8;
 gefunden: C 60,6, H 12,4, Al 15,5, N 12,0.

7.26. Thermolyse von **8** - Darstellung von **34**

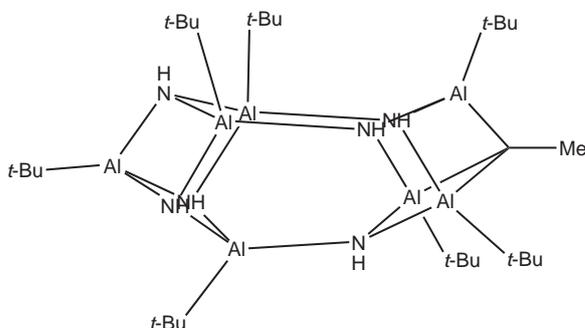
0,82 g (2,21 mmol) des Hydrazides **8** werden in einem Ölbad auf 135 °C erhitzt. Ein geringer Teil des Eduktes und des Thermolyseproduktes **34** sublimieren an die oberen, kühleren Stellen der Kolbenwand. ^1H -NMR-Spektren zeigen, dass nach 20-stündigem Erhitzen kaum noch Edukt im Rückstand vorhanden ist. Um das Thermolyseprodukt **36** in reiner Form zu erhalten, vereinigt man die sublimierten Verbindungen und den Thermolyserückstand. Aufgrund der besseren Löslichkeit lässt sich das Edukt

mit *n*-Pentan aus dem Gemisch herauslösen und zurück bleibt das Thermolyseprodukt **34** in reiner Form.

Ausbeute	0,32 g 0,62 mmol 56%
SF/M	$\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{Al}_4\text{N}_8$ / 512,61 g/mol
Smp.	189 °C.
^1H-NMR	(400 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 2,81 (s, 12H, NMe); 1,95 (s, 4H, NH); 1,11 (s, 36H, CMe_3).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR	(100 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (in ppm) = 45,1 (NMe); 29,8 (CMe_3); 25,1 (CMe_3).
MS	(EI, 70 eV, 350 K): m/z (%) = 512 (2) $[\text{M}]^+$; 361 (28); 298 (47) $[(t\text{-Bu})\text{AlNMeNH})_2\text{AlNH}]^+$; 43 (100) $[\text{MeNN}]^+$.

- IR** (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3446, 3428, 3348$ (m) νNH ; 3229; 2951, 2922, 2853 (vs), 2756, 2702 (m) Nujol; 2625, 2168; 1647, 1612 (m); 1460, 1379 (vs) Nujol; 1315, 1163 (s), 1119 (w), 1088 (s), 1001, 935, 914 (m), δCH_3 $\nu_{as}\text{CC}_3$ νCN νNN $\nu_s\text{CC}_3$; 812, 723, 648, 613, 584, 517 (m), 444 (w), 414 (m) νAlC νAlN δCC_3 .
- EA** $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{Al}_4\text{N}_8$ (512,6): berechnet: C 46,9, H 10,2, Al 21,1, N 21,9; gefunden: C 47,4, H 10,4, Al 21,1, N 21,4.

7.27. Thermolyse von **8** - Darstellung von **35**



0,52 g (1,40 mmol) des Hydrazides **8** werden in ein langes Schlenkgefäß mit aufgesetztem Überdruckventil eingewogen und mit Hilfe eines Röhrenofens innerhalb von einer halben Stunde auf 320 °C erhitzt. Hierbei ist eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung

heizt man weitere zehn Minuten isotherm, bevor man das Schlenkgefäß dem Ofen entnimmt und abkühlen lässt. Auf diese Weise lässt sich leider nicht vermeiden, dass ein erheblicher Teil des Eduktes und des Thermolyseproduktes **33** an die oberen, kühleren Stellen des Kolbens sublimiert. In der Kolbenspitze bleibt jedoch eine hellbraune klare Schmelze zurück, die beim Abkühlvorgang erstarrt. Dieser Rückstand lässt sich leicht in *n*-Pentan aus der Kolbenspitze herauslösen. Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels verbleiben 0,11 g an Rohprodukt. Durch Filtration der Lösung, anschließes starkes Einengen und Lagerung bei -30 °C lassen sich farblose Kristalle von **35** erhalten. Aus der Kristallstrukturanalyse war bisher nicht sicher nachzuweisen, ob sich an einem bestimmten Stickstoffatom eine Methylgruppe oder ein Proton befindet. Aus diesem Grunde ließ sich bisher noch keine exakte Strukturformel ermitteln. Auch eine genaue Ausbeute ist nicht genau bestimmbar.

- Ausbeute** nicht bestimmt
- Smp.** 213 °C.
- $^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 2,69, 2,62, 2,60 (s, Me, genaue Zuordnung nicht

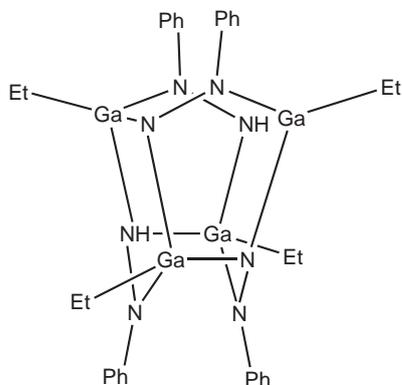
gesichert); 1,30 - 1,00 (m, 63 H, *t*-Bu); 0,10 - 0,00 (bs, NH-Signale, Zuordnung nicht gesichert).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 300 K, C_6D_6):
 δ (in ppm) = 34,3 (NMe); 30,5 (CCH_3); 13,6 (AlC) (Zuordnung der Signale nicht sicher) Alle Signale verbreitert!

IR (CsBr-Platten, Nujol):
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3838, 3771, 3655$ (vw), 3368, 3275 (w), 3175 (vw)
 νNH , 2951, 2922, 2853 (vs) Nujol, 2704 (w), 2627, 2598, 2361, 2338 (vw), 2149 (w), 1738, 1607, 1570 (vw), 1533 (w) δNH , 1462 (vs), 1377 (s) Nujol, 1227, 1190, 1138, 1082, 1045, 1001 (vw), 965 (w), 874 δCH_3 , $\nu_{as}\text{CC}_3$ νCN νNN $\nu_s\text{CC}_3$, 814, 723, 592, 527, 457 (vw) νAlC νAlN δCC_3 .

7.28. Thermolyse von **8** (bis 600 °C)

Ca. 0,50 g (1,39 mmol) des Hydrazides **8** werden in ein langes Schlenkgefäß mit aufgesetztem Überdruckventil eingewogen und mit Hilfe eines Heißluftföns innerhalb von fünf Minuten auf ca. 320 °C erhitzt. Hierbei ist eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten, die ist nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Relativ zügiges Erhitzen verhindert die Sublimation größerer Mengen der Ausgangssubstanz und von Thermolyseprodukten, die sich schon bei tieferer Temperatur bilden. Durch weiteres Erhitzen setzt erneut Gasentwicklung ein. Bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C nimmt die Schmelze im Laufe der Thermolyse eine tiefrote Farbe an und wird zunehmend viskoser. Ab ca. 450 °C ist die Gasentwicklung abgeschlossen. Bei dem nun festen Rückstand handelt es sich um eine glasartige, amorphe Substanz, die bei weiterem Erhitzen bis ca. 600 °C keine Veränderung zeigt. Bezüglich der Ausgangssubstanz besitzt das Material eine Restmasse von ca. 25 % (Verluste durch Sublimation verhindern die genaue Bestimmung des tatsächlichen Massenverlustes) und ist gegenüber allen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Lösungsmitteln sowie Wasser und Luft inert. Bisher wurden keine analytischen Messungen durchgeführt.

7.29. Thermolyse von **23** - Darstellung von **36**

0,88 g (1,87 mmol) des Hydrazides **23** werden in ein Schlenkgefäß mit aufgesetztem Rückflusskühler und Überdruckventil eingewogen und lösungsmittelfrei mit einem Heißluftfön vorsichtig erhitzt. Bei einer Fön-Temperatur von ca. 70 °C schmilzt das Hydrazid vollständig und bei ca. 170 °C setzt eine deutliche Gasentwicklung ein. Zur Vervollständigung der Thermolysereaktion erhitzt man den Rückstand auf 200 °C so lange, bis nach wenigen Minuten die Gasentwicklung abgeklungen ist. Lässt man den Thermolyserückstand abkühlen,

liegt er als klare, erstarrte Schmelze vor, die sich sehr gut in 1,2-Difluorbenzol löst. Die ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt eine quantitative Umsetzung zum Thermolyseprodukt **36** an. Nach Aufkonzentration der Lösung lassen sich aus ihr durch Lagerung bei -30 °C farblose Kristalle der Verbindung **36** erhalten.

Ausbeute	0,62 g 1,51 mmol 81%
SF/M	C ₃₂ H ₄₄ Al ₄ N ₈ / 819,64 g/mol
Smp.	143 °C.
¹H-NMR	(400 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 6,98 (<i>pseudo-t</i> , 8H, <i>m</i> -Phenyl), 6,52, (<i>pseudo-t</i> , 4H, <i>p</i> -Phenyl); 6,46 (d, 8H, <i>o</i> -Phenyl); 3,75 (s, 4H, NH); 1,61 (t, ³ J _{H-H} = 7,9 Hz; 12H, CH ₂ CH ₃); 0,90, 0,87 (je q (liegen dicht nebeneinander), ³ J _{H-H} = 7,9 Hz, 8H, CH ₂ CH ₃).
¹³C{¹H}-NMR	(100 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): δ (in ppm) = 154,9 (<i>ipso</i> -C Phenyl); 129,6, 116,7, 110,6 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Phenyl-C); 9,8 (CH ₂ CH ₃); 5,5 (CH ₂ CH ₃).
MS	(EI, 20 eV, 370 K): m/z (%) = 312 (16), 310 (23) [(EtGaNH) ₂ NGa] ⁺ ; 245 (5) [GaNPhNGa] ⁺ ; 185 (7), 184 (38) [(GaNH) ₂ N] ⁺ ; 169 (37), 168 (29), 167 (26) [(GaNH) ₂] ⁺ ; 108 (100) [H ₂ NNHPh] ⁺ ; 93 (33), 92 (32) [H ₂ NPh] ⁺ ; 77 (31) [Ph] ⁺ .
IR	(CsBr-Platten, Nujol): ν /cm ⁻¹ = 3640, 3557, 3472 (vw), 3338 (m), 3240 (vs), 3078 (s) ν NH; 2916 (s), 2849 (vs), 2814 (s) Nujol; 2731, 2590, 2575, 2556 (m), 2436, 2355, 2162, 2029 (w), 1925, 1911 (m), 1854, 1801, 1713 (vw) Phenyl; 1645 (m); 1601 (vs) δ NH; 1506 (m), 1449 (m), 1418 (s), 1379 (m) Nujol; 1333, 1304, 1271 (w), 1180

(vw), 1153, 1103, 1080, 1030 (m) δ CH ν CC ν CN; 841, 814 (m) ν_s NN; 758 (m) Nujol; 694 (w), 561, 550, 532 (m), 424 (w) δ CC ν GaC ν GaN.

8. Kristalldaten

In diesem Kapitel sind die wichtigsten Kristalldaten sowie Angaben zu den Messungen und zur Verfeinerung der Strukturen aller im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärten Kristallstrukturen zusammengefasst.

Von einer Auflistung aller Strukturdaten, wie die vollständige Angabe aller Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel, Atomkoordinaten oder der Auslenkungsparameter wird aus Platzgründen abgesehen. Sie können aber auf Anfrage von Prof. Dr. Werner Uhl erhalten werden.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

- 6 kW APEX Smart der Fa. BRUKER mit rotierender Anode (Graphit-monochromatisierte Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung).
- 12 kW APEX Smart 6000 der Fa. BRUKER mit rotierender Anode (Graphit-monochromatisierte Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung).

Für die röntgenographische Vermessung wurden geeignete Kristalle nach einer Qualitätsüberprüfung durch Sichtung unter einem Polarisationsmikroskop in einem Tropfen eines hochviskosen Mineralöls eingebettet und dann über Adhäsion an dem Glasfaden eines Goniometerkopfes angebracht.^[97] Durch das im Stickstoff-Kühlstrom glasartig erstarrende viskose Öl wurden die Kristalle dann für die Messung fixiert.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL^[98]) und wurde mit Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden isotrop, Atome aller anderen Elemente anisotrop verfeinert (SHELXS^[99] und SHELXL^[100]).

Kristallstrukturdaten von 1

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P m n 2 ₁
Strahlung	Cu-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	154,184
Summenformel	C ₇ H ₂₁ N ₂ Al
Z	2
Molmasse [g/mol]	160,24
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	9,238(3)
b [Å]	9,0461(2)
c [Å]	6,540(9)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	546,30(3)
ρ_{calc} [g/cm ³]	0,974
Kristallabmessungen [mm]	0,16 · 0,15 · 0,07
Messbereich [°]	4,89 ≤ Θ ≤ 72,19
μ_{abs} [mm ⁻¹]	1,175
F(000) [e]	180
<i>h</i> -Bereich	-11 < <i>h</i> < 11
<i>k</i> -Bereich	-9 < <i>k</i> < 10
<i>l</i> -Bereich	-6 < <i>l</i> < 8
gemessene Reflexe	3099
unabhängig	989
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	894
R_{int}	0,0557
Parameter/Restraints	68/1
GooF bzgl. F ²	1,223
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0604/0,1579
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0671/0,1638
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	575/ -408

Kristallstrukturdaten von 2	
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4 ₃ 2 ₁ 2 (96)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₃ H ₃₃ N ₂ Al
Z	8
Molmasse [g/mol]	244,39
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	963,24(2)
b [Å]	963,24(2)
c [Å]	3585,32(14)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	3326,57(16)
ρ_{calc} [g/cm ³]	0,976
Kristallabmessungen [mm]	0,20 · 0,13 · 0,09
Messbereich [°]	2,19 ≤ Θ ≤ 26,09
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,105
F(000) [e]	1104
<i>h</i> -Bereich	-11 < <i>h</i> < 11
<i>k</i> -Bereich	-11 < <i>k</i> < 11
<i>l</i> -Bereich	-43 < <i>l</i> < 43
gemessene Reflexe	19926
unabhängig	3244
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	3019
R_{int}	0,0524
Parameter/Restraints	167/0
GooF bzgl. F ²	0,825
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0350/0,0985
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0377/0,1018
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	386/ -157

Kristallstrukturdaten von 3

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₃ H ₃₃ N ₂ Al
Z	4
Molmasse [g/mol]	244,39
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	847,71(3)
b [Å]	1222,08(5)
c [Å]	1914,97(7)
α [°]	90,00
β [°]	91,643(2)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	1983,03(13)
ρ_{calc} [g/cm ³]	0,960
Kristallabmessungen [mm]	0,27 · 0,25 · 0,17
Messbereich [°]	1,98 ≤ Θ ≤ 26,07
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,096
F(000) [e]	648
<i>h</i> -Bereich	-9 < <i>h</i> < 10
<i>k</i> -Bereich	-13 < <i>k</i> < 15
<i>l</i> -Bereich	-23 < <i>l</i> < 23
gemessene Reflexe	11350
unabhängig	3653
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	3063
R_{int}	0,0391
Parameter/Restraints	254/186
GooF bzgl. F ²	0,825
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0459/0,1314
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0549/0,1425
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	461/ -237

Kristallstrukturdaten von 4	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₈ H ₃₅ N ₂ Al
Z	4
Molmasse [g/mol]	306,46
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	1222,68(3)
b [Å]	1240,49(3)
c [Å]	1329,23(3)
α [°]	90,00
β [°]	96,790(1)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2001,93(8)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,017
Kristallabmessungen [mm]	0,12 · 0,11 · 0,11
Messbereich [°]	2,14 ≤ Θ ≤ 26,05
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,099
F(000) [e]	680
<i>h</i> -Bereich	-14 < <i>h</i> < 13
<i>k</i> -Bereich	-15 < <i>k</i> < 13
<i>l</i> -Bereich	-16 < <i>l</i> < 15
gemessene Reflexe	11477
unabhängig	3709
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	3186
R_{int}	0,0412
Parameter/Restraints	211/0
GooF bzgl. F ²	1,047
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0415/0,1197
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0480/0,1251
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	245/ -238

Kristallstrukturdaten von 5

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c (15)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₂ H ₄₈ N ₁₂ Al ₄
Z	4
Molmasse [g/mol]	468,54
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	1375,3(2)
b [Å]	1193,1(2)
c [Å]	1651,6(3)
α [°]	90,00
β [°]	98,078(4)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2683,2(8)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,160
Kristallabmessungen [mm]	0,20 · 0,15 · 0,09
Messbereich [°]	2,27 ≤ Θ ≤ 30,05
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,197
F(000) [e]	1024
<i>h</i> -Bereich	-19 < <i>h</i> < 19
<i>k</i> -Bereich	-16 < <i>k</i> < 16
<i>l</i> -Bereich	-23 < <i>l</i> < 23
gemessene Reflexe	15245
unabhängig	3932
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	3274
R_{int}	0,0398
Parameter/Restraints	158/0
GooF bzgl. F ²	1,053
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0430/0,1037
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0542/0,1093
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	398/ -225

Kristallstrukturdaten von 6	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₇ H ₄₇ N ₆ Al ₃
Z	4
Molmasse [g/mol]	416,55
Messtemperatur [K]	293(2)
a [Å]	1635,8(4)
b [Å]	942,3(2)
c [Å]	1701,3(4)
α [°]	90,00
β [°]	92,99(4)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2618,8(10)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,056
Kristallabmessungen [mm]	0,17 · 0,10 · 0,06
Messbereich [°]	1,25 ≤ Θ ≤ 31,46
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,157
F(000) [e]	920
<i>h</i> -Bereich	-23 < <i>h</i> < 23
<i>k</i> -Bereich	-13 < <i>k</i> < 13
<i>l</i> -Bereich	-24 < <i>l</i> < 24
gemessene Reflexe	30097
unabhängig	8061
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	5296
R_{int}	0,0451
Parameter/Restraints	319/216
GooF bzgl. F ²	1,042
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0547/0,1462
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0894/0,1638
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	538/ -250

Kristallstrukturdaten von 8

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₈ H ₄₆ N ₄ Al ₂
Z	4
Molmasse [g/mol]	372,54
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	889,30(10)
b [Å]	1253,6(2)
c [Å]	1167,6(2)
α [°]	90,00
β [°]	111,080(1)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	1214,6(3)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,019
Kristallabmessungen [mm]	0,42 · 0,21 · 0,12
Messbereich [°]	2,48 ≤ Θ ≤ 26,26
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,127
F(000) [e]	416
<i>h</i> -Bereich	-10 < <i>h</i> < 9
<i>k</i> -Bereich	-15 < <i>k</i> < 15
<i>l</i> -Bereich	-14 < <i>l</i> < 14
gemessene Reflexe	7768
unabhängig	2359
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	4516
R_{int}	0,0291
Parameter/Restraints	175/18
GooF bzgl. F ²	1,026
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0474/0,1337
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0654/0,1422
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	229/ -218

Kristallstrukturdaten von 9	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₄ H ₁₅ N ₂ Ga ₁
Z	4
Molmasse [g/mol]	160,90
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	795,89(15)
b [Å]	726,57(14)
c [Å]	1434,2(3)
α [°]	90,00
β [°]	98,920(4)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	819,3(3)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,304
Kristallabmessungen [mm]	0,31 · 0,36 · 0,46
Messbereich [°]	2,59 ≤ Θ ≤ 31,05
μ_{abs} [mm ⁻¹]	3,268
F(000) [e]	336
<i>h</i> -Bereich	-11 < <i>h</i> < 11
<i>k</i> -Bereich	-10 < <i>k</i> < 10
<i>l</i> -Bereich	-20 < <i>l</i> < 20
gemessene Reflexe	9010
unabhängig	2488
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	1993
R_{int}	0,0437
Parameter/Restraints	80/0
GooF bzgl. F ²	1,043
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0402/0,0910
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0552/0,0965
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	943/ -662

Kristallstrukturdaten von 10

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P m n 2 ₁ (31)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₄ H ₁₅ N ₂ Ga ₁
Z	2
Molmasse [g/mol]	202,98
Messtemperatur [K]	293(2)
a [Å]	929,64(17)
b [Å]	900,62(16)
c [Å]	650,79(12)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	544,88(17)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,237
Kristallabmessungen [mm]	0,18 · 0,09 · 0,02
Messbereich [°]	2,26 ≤ Θ ≤ 29,99
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,471
F(000) [e]	216
<i>h</i> -Bereich	-13 < <i>h</i> < 12
<i>k</i> -Bereich	-12 < <i>k</i> < 12
<i>l</i> -Bereich	-9 < <i>l</i> < 9
gemessene Reflexe	5992
unabhängig	1659
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	1572
R_{int}	0,0315
Parameter/Restraints	63/1
GooF bzgl. F ²	1,000
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0233/0,0504
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0250/0,0510
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	482/ -222

Kristallstrukturdaten von 15	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ (4)
Strahlung	Cu-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	154,184
Summenformel	C ₃₆ H ₆₆ N ₆ Ga ₂
Z	4
Molmasse [g/mol]	722,39
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	1436,93(4)
b [Å]	23023,4(6)
c [Å]	1224,00(3)
α [°]	90,00
β [°]	91,306(2)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	4048,31(18)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,185
Kristallabmessungen [mm]	0,20 · 0,22 · 0,05
Messbereich [°]	3,08 ≤ Θ ≤ 72,51
μ_{abs} [mm ⁻¹]	1,847
F(000) [e]	1544
<i>h</i> -Bereich	-17 < <i>h</i> < 17
<i>k</i> -Bereich	-27 < <i>k</i> < 28
<i>l</i> -Bereich	-14 < <i>l</i> < 14
gemessene Reflexe	24161
unabhängig	13880
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	7130
R_{int}	0,0590
Parameter/Restraints	444/1
GooF bzgl. F ²	1,544
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,5355/0,8222
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,5460/0,8352
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	19850/ -7297

Kristallstrukturdaten von 16

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₁ 2 ₁ 2 (92)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₃ H ₃₃ N ₂ Ga ₁
Z	8
Molmasse [g/mol]	287,13
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	969,03(2)
b [Å]	969,03(2)
c [Å]	3581,76(15)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	3363,34(17)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,134
Kristallabmessungen [mm]	0,23 · 0,17 · 0,06
Messbereich [°]	2,18 ≤ Θ ≤ 26,05
μ_{abs} [mm ⁻¹]	1,620
F(000) [e]	1248
<i>h</i> -Bereich	-11 < <i>h</i> < 11
<i>k</i> -Bereich	-11 < <i>k</i> < 10
<i>l</i> -Bereich	-43 < <i>l</i> < 38
gemessene Reflexe	20123
unabhängig	3286
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	3125
R_{int}	0,0372
Parameter/Restraints	156/0
GooF bzgl. F ²	1,095
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0357/0,0970
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0375/0,0984
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	930/ -296

Kristallstrukturdaten von 17	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₆ H ₃₉ N ₂ Ga ₁
Z	4
Molmasse [g/mol]	329,21
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	846,610(10)
b [Å]	1219,34(2)
c [Å]	1928,06(3)
α [°]	90,00
β [°]	91,6140(1)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	1989,56(5)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,099
Kristallabmessungen [mm]	0,23 · 0,19 · 0,10
Messbereich [°]	1,98 ≤ Θ ≤ 26,03
μ_{abs} [mm ⁻¹]	1,377
F(000) [e]	720
<i>h</i> -Bereich	-10 < <i>h</i> < 10
<i>k</i> -Bereich	-13 < <i>k</i> < 14
<i>l</i> -Bereich	-23 < <i>l</i> < 22
gemessene Reflexe	11401
unabhängige Reflexe	3736
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	3242
R_{int}	0,0324
Parameter/Restraints	188/0
GooF bzgl. F ²	1,052
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0502/0,1415
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0564/0,1491
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	1678/ -310

Kristallstrukturdaten von 18

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₈ H ₃₅ N ₂ Ga ₁
Z	4
Molmasse [g/mol]	349,20
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	908,78(8)
b [Å]	1526,15(14)
c [Å]	1426,67(13)
α [°]	90,00
β [°]	91,418(2)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	1978,1(3)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,173
Kristallabmessungen [mm]	0,08 · 0,03 · 0,03
Messbereich [°]	1,95 ≤ Θ ≤ 17,71
μ_{abs} [mm ⁻¹]	1,389
F(000) [e]	752
<i>h</i> -Bereich	-7 < <i>h</i> < 7
<i>k</i> -Bereich	-12 < <i>k</i> < 12
<i>l</i> -Bereich	-11 < <i>l</i> < 12
gemessene Reflexe	4710
unabhängig	1288
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	1221
R_{int}	0,0339
Parameter/Restraints	202/0
GooF bzgl. F ²	1,053
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0315/0,0858
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0329/0,0870
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	300/ -216

Kristallstrukturdaten von 19	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₁ H ₃₈ N ₆ Ga ₄
Z	4
Molmasse [g/mol]	533,35
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	1309,5(3)
b [Å]	1470,7(3)
c [Å]	11252,3(3)
α [°]	90,00
β [°]	111,39(3)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2245,6(8)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,578
Kristallabmessungen [mm]	0,16 · 0,13 · 0,09
Messbereich [°]	1,67 ≤ Θ ≤ 27,56
μ_{abs} [mm ⁻¹]	4,750
F(000) [e]	1080
<i>h</i> -Bereich	-16 < <i>h</i> < 17
<i>k</i> -Bereich	-19 < <i>k</i> < 19
<i>l</i> -Bereich	-16 < <i>l</i> < 16
gemessene Reflexe	21241
unabhängige Reflexe	5173
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	3687
R_{int}	0,0545
Parameter/Restraints	238/60
GooF bzgl. F ²	1,021
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0404/0,0902
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0666/0,0989
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	1121/ -635

Kristallstrukturdaten von 20

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P c a 2 ₁ (29)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₂ H ₃₄ N ₄ Ga ₂
Z	4
Molmasse [g/mol]	373,87
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	2400,63(9)
b [Å]	660,37(3)
c [Å]	1166,94(5)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	1849,95(13)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,342
Kristallabmessungen [mm]	0,50 · 0,60 · 2,80
Messbereich [°]	1,70 ≤ Θ ≤ 31,02
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,906
F(000) [e]	784
<i>h</i> -Bereich	-34 < <i>h</i> < 33
<i>k</i> -Bereich	-9 < <i>k</i> < 9
<i>l</i> -Bereich	-16 < <i>l</i> < 16
gemessene Reflexe	21539
unabhängige Reflexe	5836
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	4496
R_{int}	0,0338
Parameter/Restraints	192/5
GooF bzgl. F ²	0,972
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0399/0,0966
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0615/0,1072
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	686/ -714

Kristallstrukturdaten von 21	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P - 1 (2)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₆ H ₂₆ N ₄ Ga ₂
Z	2
Molmasse [g/mol]	413,85
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	883,62(4)
b [Å]	989,44(4)
c [Å]	1227,03(5)
α [°]	70,597(2)
β [°]	84,745(2)
γ [°]	64,746(2)
V [Å ³]	913,56(7)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,504
Kristallabmessungen [mm]	0,22 · 0,22 · 0,05
Messbereich [°]	1,76 ≤ Θ ≤ 26,03
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,951
F(000) [e]	424
<i>h</i> -Bereich	-8 < <i>h</i> < 10
<i>k</i> -Bereich	-11 < <i>k</i> < 12
<i>l</i> -Bereich	-15 < <i>l</i> < 13
gemessene Reflexe	5392
unabhängige Reflexe	3083
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	2734
R_{int}	0,0921
Parameter/Restraints	203/0
GooF bzgl. F ²	1,365
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0655/0,1838
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0690/0,1880
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	1392/ -1026

Kristallstrukturdaten von 22

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Cu-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	154,184
Summenformel	C ₁₉ H ₅₄ N ₆ Ga ₄
Z	4
Molmasse [g/mol]	645,56
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	1461,61(7)
b [Å]	1063,26(5)
c [Å]	1955,14(11)
α [°]	90,00
β [°]	100,049(3)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2991,8(3)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,433
Kristallabmessungen [mm]	0,18 · 0,15 · 0,04
Messbereich [°]	3,50 ≤ Θ ≤ 72,18
μ_{abs} [mm ⁻¹]	4,217
F(000) [e]	1336
<i>h</i> -Bereich	-16 < <i>h</i> < 17
<i>k</i> -Bereich	-11 < <i>k</i> < 13
<i>l</i> -Bereich	-21 < <i>l</i> < 23
gemessene Reflexe	17186
unabhängige Reflexe	5465
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	2734
R_{int}	0,0342
Parameter/Restraints	324/192
GooF bzgl. F ²	1,014
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0524/0,1397
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0705/0,1535
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	651/ -523

Kristallstrukturdaten von 23	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ Ga ₂
Z	4
Molmasse [g/mol]	469,95
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	1007,24(5)
b [Å]	1353,26(7)
c [Å]	1647,74(9)
α [°]	90,00)
β [°]	101,2110(1)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2203,1(2)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,417
Kristallabmessungen [mm]	keine Daten
Messbereich [°]	1,96 $\leq \Theta \leq$ 30,74
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,456
F(000) [e]	976
<i>h</i> -Bereich	-13 < <i>h</i> < 14
<i>k</i> -Bereich	-16 < <i>k</i> < 19
<i>l</i> -Bereich	-23 < <i>l</i> < 23
gemessene Reflexe	17449
unabhängige Reflexe	6650
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	4427
R_{int}	0,0344
Parameter/Restraints	255/0
GooF bzgl. F ²	0.797
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0348/0,0942
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0671/0,1152
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	569/ -360

Kristallstrukturdaten von 25

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₂₄ H ₄₂ N ₄ Ga ₂
Z	4
Molmasse [g/mol]	526,06
Messtemperatur [K]	296(2)
a [Å]	1014,90(4)
b [Å]	1431,41(6)
c [Å]	1837,64(7)
α [°]	90,00
β [°]	103,2660(1)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2598,37(18)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,345
Messbereich [°]	$1,82 \leq \Theta \leq 31,65$
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,091
F(000) [e]	1104
<i>h</i> -Bereich	$-14 < h < 14$
<i>k</i> -Bereich	$-21 < k < 20$
<i>l</i> -Bereich	$-26 < l < 27$
gemessene Reflexe	30919
unabhängige Reflexe	8310
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	6768
R_{int}	0,0242
Parameter/Restraints	295/0
GooF bzgl. F ²	1,006
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0234/0,0541
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0358/0,0580
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	407/ -341

Kristallstrukturdaten von 26	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₈ H ₄₆ N ₄ Ga ₂
Z	4
Molmasse [g/mol]	458,03
Messtemperatur [K]	293(2)
a [Å]	1131,0(2)
b [Å]	1242,0(3)
c [Å]	1726,0(4)
α [°]	90,00)
β [°]	103,00(3)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2362,4(8)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,288
Kristallabmessungen [mm]	0,11 · 0,70 · 0,80
Messbereich [°]	1,85 ≤ Θ ≤ 30,07
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,288
F(000) [e]	976
<i>h</i> -Bereich	-15 < <i>h</i> < 15
<i>k</i> -Bereich	-17 < <i>k</i> < 17
<i>l</i> -Bereich	-24 < <i>l</i> < 24
gemessene Reflexe	27446
unabhängige Reflexe	6906
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	4963
R_{int}	0,0452
Parameter/Restraints	239/0
GooF bzgl. F ²	1,014
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0400/0,0918
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0654/0,1031
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	1312/ -730

Kristallstrukturdaten von 28

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P m n 2 ₁ (31)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₇ H ₂₁ N ₂ In ₁
Z	2
Molmasse [g/mol]	248,08
Messtemperatur [K]	293(2)
a [Å]	929,64(17)
b [Å]	900,62(16)
c [Å]	650,79(12)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	544,88(17)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,512
Kristallabmessungen [mm]	0,03 · 0,06 · 0,13
Messbereich [°]	2,26 ≤ Θ ≤ 32,31
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,115
F(000) [e]	252
<i>h</i> -Bereich	-13 < <i>h</i> < 13
<i>k</i> -Bereich	-12 < <i>k</i> < 13
<i>l</i> -Bereich	-9 < <i>l</i> < 9
gemessene Reflexe	6782
unabhängige Reflexe	1893
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	1806
R_{int}	0,0255
Parameter/Restraints	63/1
GooF bzgl. F ²	0,555
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0187/0,0599
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0210/0,0640
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	550/ -868

Kristallstrukturdaten von 29	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P m n 2 ₁ (31)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₇ H ₂₁ N ₂ In ₁
Z	2
Molmasse [g/mol]	248,08
Messtemperatur [K]	293(2)
a [Å]	929,64(17)
b [Å]	900,62(16)
c [Å]	650,79(12)
α [°]	90,00)
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	544,88(17)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,512
Kristallabmessungen [mm]	0,03 · 0,06 · 0,13
Messbereich [°]	2,26 ≤ Θ ≤ 32,31
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,115
F(000) [e]	252
<i>h</i> -Bereich	-13 < <i>h</i> < 13
<i>k</i> -Bereich	-12 < <i>k</i> < 13
<i>l</i> -Bereich	-9 < <i>l</i> < 9
gemessene Reflexe	6782
unabhängige Reflexe	1893
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	1806
R_{int}	0.0255
Parameter/Restraints	63/1
GooF bzgl. F ²	0,555
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0187/0,0599
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0210/0,0640
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	550/ -868

Kristallstrukturdaten von 30

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₆ H ₃₉ N ₂ In ₁
Z	4
Molmasse [g/mol]	374,31
Messtemperatur [K]	293(2)
a [Å]	861,79(17)
b [Å]	1230,0(2)
c [Å]	1955,1(4)
α [°]	90,00
β [°]	90,067(4)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2072,3(7)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,200
Kristallabmessungen [mm]	0,26 · 0,24 · 0,12
Messbereich [°]	1,96 ≤ Θ ≤ 30,00
μ_{abs} [mm ⁻¹]	1,134
F(000) [e]	792
<i>h</i> -Bereich	-12 < <i>h</i> < 12
<i>k</i> -Bereich	-17 < <i>k</i> < 17
<i>l</i> -Bereich	-27 < <i>l</i> < 27
gemessene Reflexe	23232
unabhängige Reflexe	6019
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	5264
R_{int}	0,0304
Parameter/Restraints	196/0
GooF bzgl. F ²	1,055
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0275/0,0585
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0348/0,0607
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	901/ -355

Kristallstrukturdaten von 31	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₈ H ₃₅ N ₂ In ₁
Z	4
Molmasse [g/mol]	394,30
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	1254,2(4)
b [Å]	1238,0(4)
c [Å]	1338,8(5)
α [°]	90,00
β [°]	94,172(7)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2073,2(12)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,263
Kristallabmessungen [mm]	0,20 · 0,15 · 0,05
Messbereich [°]	2,15 ≤ Θ ≤ 30,07
μ_{abs} [mm ⁻¹]	1,138
F(000) [e]	824
<i>h</i> -Bereich	-17 < <i>h</i> < 17
<i>k</i> -Bereich	-17 < <i>k</i> < 17
<i>l</i> -Bereich	-18 < <i>l</i> < 18
gemessene Reflexe	23519
unabhängige Reflexe	6053
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	4731
R_{int}	0,0606
Parameter/Restraints	211/0
GooF bzgl. F ²	0,850
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0265/0,0512
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0369/0,0532
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	635/ -388

Kristallstrukturdaten von 32

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a (61)
Strahlung	Cu-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	154,184
Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ N ₈ Al ₄
Z	8
Molmasse [g/mol]	592,57
Messtemperatur [K]	153(2)
a [Å]	1445,87(5)
b [Å]	1534,93(6)
c [Å]	2753,62(9)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	6111,1(4)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,288
Kristallabmessungen [mm]	0,29 · 0,02 · 0,04
Messbereich [°]	1,48 ≤ Θ ≤ 26,08
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,186
F(000) [e]	2496
<i>h</i> -Bereich	-17 < <i>h</i> < 17
<i>k</i> -Bereich	-18 < <i>k</i> < 16
<i>l</i> -Bereich	-29 < <i>l</i> < 33
gemessene Reflexe	34598
unabhängige Reflexe	5817
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	4634
R_{int}	0,1416
Parameter/Restraints	381/0
GooF bzgl. F ²	1,014
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0580/0,1578
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0683/0,1652
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	806/ -507

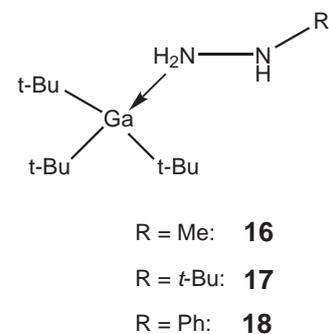
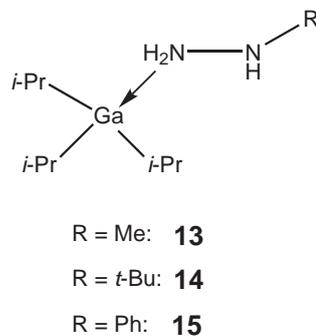
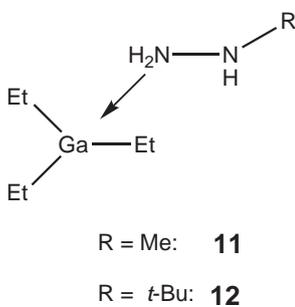
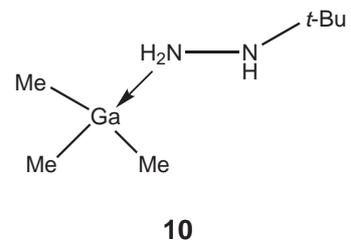
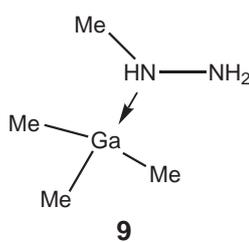
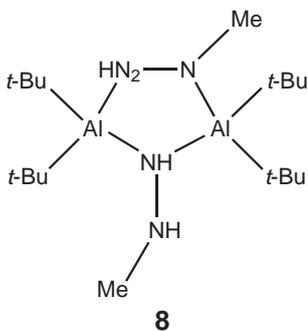
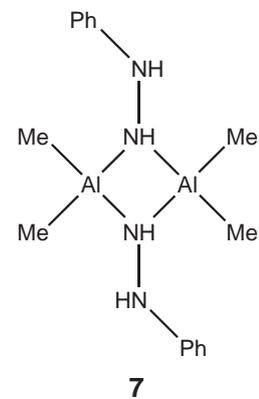
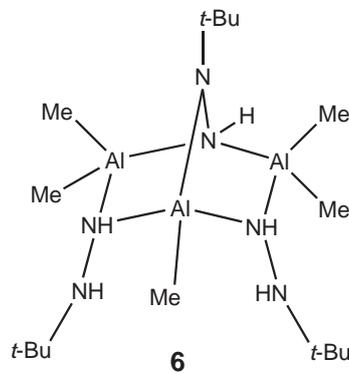
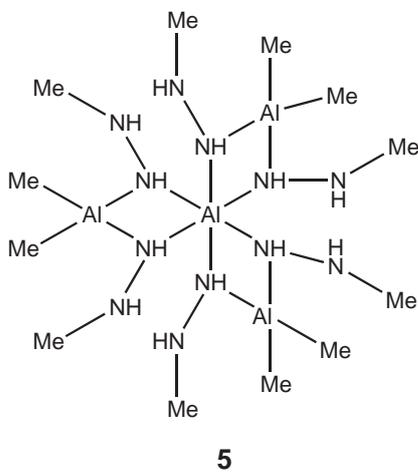
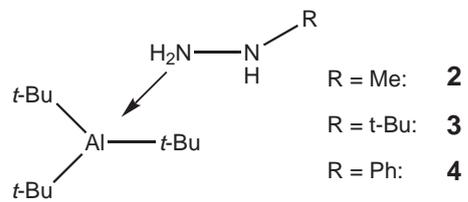
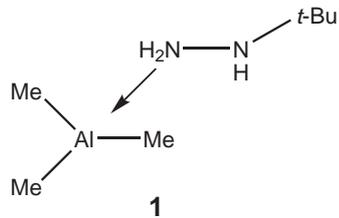
Kristallstrukturdaten von 33	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (14)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₈ H ₄₃ N ₃ Al ₂
Z	4
Molmasse [g/mol]	355,51
Messtemperatur [K]	110(2)
a [Å]	1196,67(3)
b [Å]	1377,21(3)
c [Å]	1416,67(4)
α [°]	90,00
β [°]	101,2890(10)
γ [°]	90,00
V [Å ³]	2289,59(10)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,031
Kristallabmessungen [mm]	0,23 · 0,22 · 0,02
Messbereich [°]	1,74 ≤ Θ ≤ 26,07
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,131
F(000) [e]	792
<i>h</i> -Bereich	-14 < <i>h</i> < 14
<i>k</i> -Bereich	-16 < <i>k</i> < 15
<i>l</i> -Bereich	-17 < <i>l</i> < 17
gemessene Reflexe	13352
unabhängige Reflexe	4290
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	3387
R_{int}	0,0422
Parameter/Restraints	222/0
GooF bzgl. F ²	1,063
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0605/0,1746
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0745/0,1878
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	709/ -413

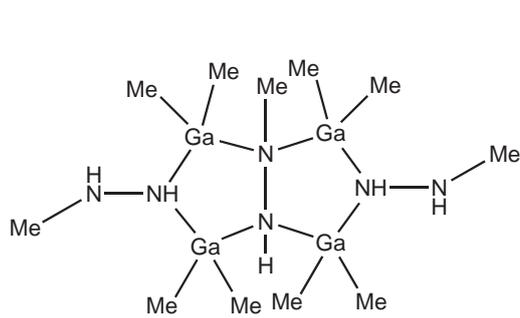
Kristallstrukturdaten von 34

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₂ /n (86)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₁₈ H ₄₃ N ₃ Al ₂
Z	2
Molmasse [g/mol]	512,62
Messtemperatur [K]	293(2)
a [Å]	1263,25(3)
b [Å]	1263,25(3)
c [Å]	955,75(3)
α [°]	90,00
β [°]	90,00
γ [°]	90,00
V [Å ³]	1525,19(7)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,116
Kristallabmessungen [mm]	0,16 · 0,14 · 0,09
Messbereich [°]	1,61 ≤ Θ ≤ 26,06
μ_{abs} [mm ⁻¹]	0,175
F(000) [e]	560
<i>h</i> -Bereich	-15 < <i>h</i> < 13
<i>k</i> -Bereich	-15 < <i>k</i> < 15
<i>l</i> -Bereich	-10 < <i>l</i> < 11
gemessene Reflexe	9102
unabhängige Reflexe	1501
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	1348
R_{int}	0,1454
Parameter/Restraints	83/0
GooF bzgl. F ²	1,014
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0448/0,1199
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0479/0,1214
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	568/ -240

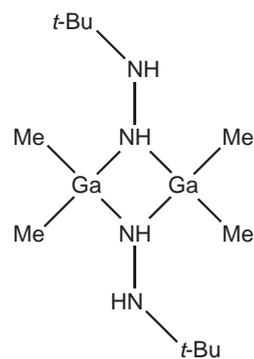
Kristallstrukturdaten von 36	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P - 1 (2)
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Wellenlänge [pm]	71,073
Summenformel	C ₂₄ H ₄₄ N ₈ Ga ₄ + 1,5 Moleküle 1,2-DFB
Z	2
Molmasse [g/mol]	819,64
Messtemperatur [K]	293(2)
a [Å]	1310,1(5)
b [Å]	1361,4(5)
c [Å]	1414,8(5)
α [°]	64,570(5)
β [°]	89,150(5)
γ [°]	67,558(5)
V [Å ³]	2072,4(13)
ρ_{calc} [g/cm ³]	1,578
Kristallabmessungen [mm]	0,18 · 0,23 · 0,27
Messbereich [°]	1,62 ≤ Θ ≤ 31,82
μ_{abs} [mm ⁻¹]	2,626
F(000) [e]	994
<i>h</i> -Bereich	-19 < <i>h</i> < 19
<i>k</i> -Bereich	-20 < <i>k</i> < 19
<i>l</i> -Bereich	-20 < <i>l</i> < 20
gemessene Reflexe	25640
unabhängige Reflexe	12936
beobachtet [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	10711
R_{int}	0,0210
Parameter/Restraints	522/0
GooF bzgl. F ²	0,877
$R[I > 2\sigma(I)] / wR_2$	0,0330/0,1072
$R_1(\text{all})/wR_2$	0,0434/0,1162
ρ_{rest} (max/min)[e · nm ⁻³]	1254/ -612

9. Nummerierung der Verbindungen

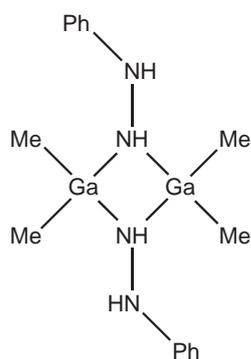




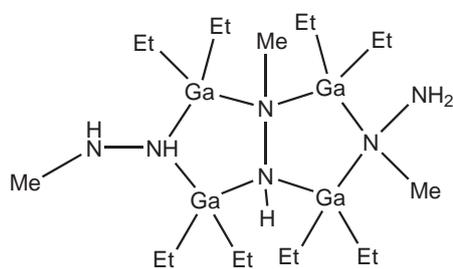
19



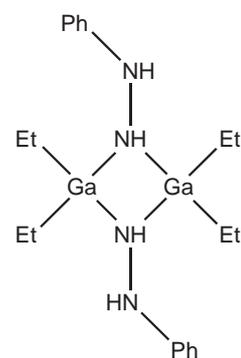
20



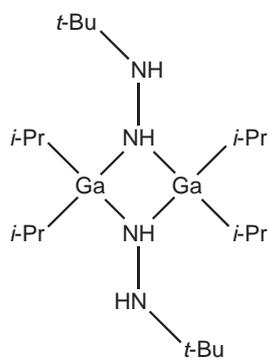
21



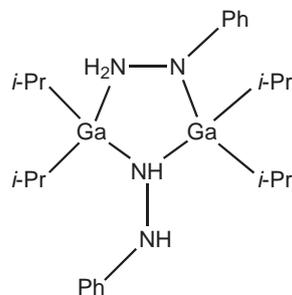
22



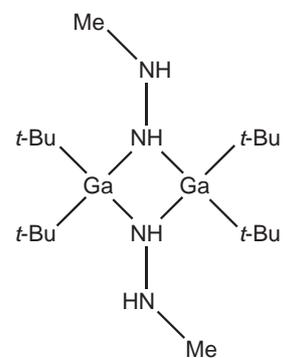
23



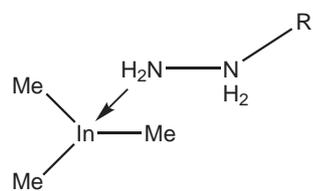
24



25

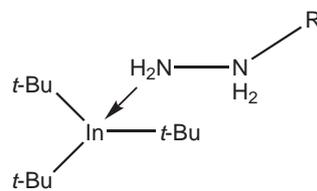


26



R = Me: **27**

R = *t*-Bu: **28**

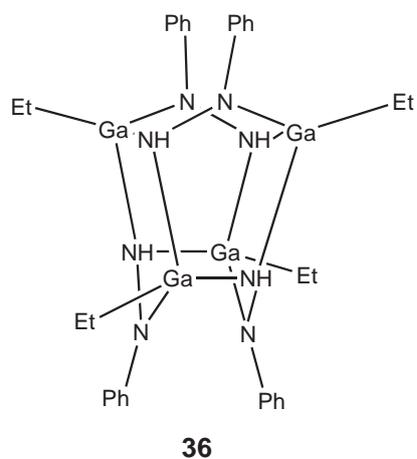
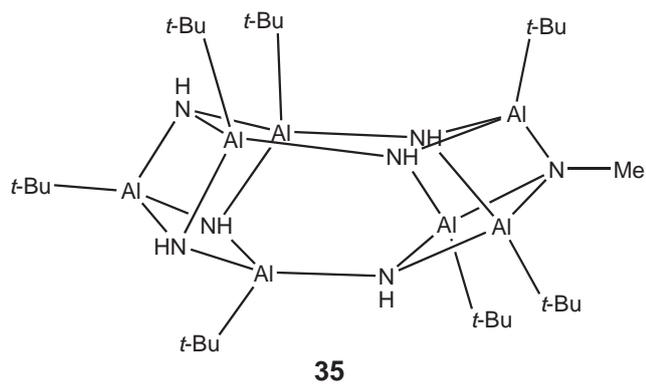
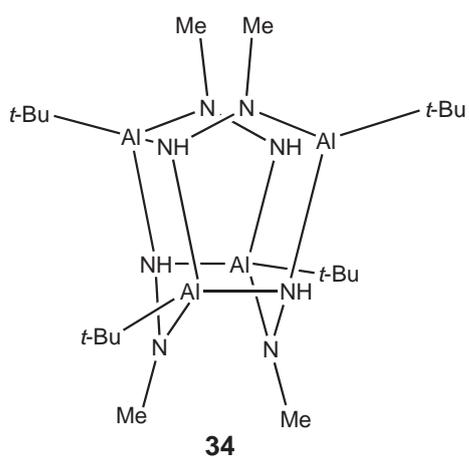
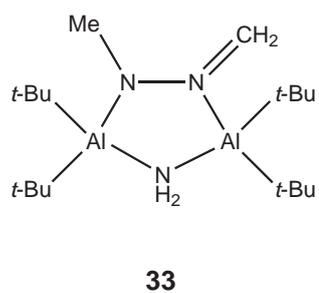
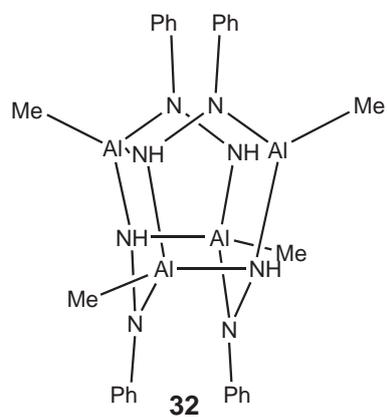


R = Me: **29**

R = *t*-Bu: **30**

R = Ph: **31**

9. Nummerierung der Verbindungen



Literaturverzeichnis

- [1] W. Uhl, *Structure and Bonding*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Kap. Group 13 Chemistry III - Industrial Applications, **2003**, 41.
- [2] M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1986**, *225*, L 945.
- [3] D. K. Gaskill, N. Bottka, M. C. Lin, *J. Crystal Growth* **1986**, *77*, 418.
- [4] S. Fujieda, M. Mizuta, Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26*, 2067.
- [5] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235.
- [6] H. Okumura, S. Misaura, S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1058.
- [7] H. Okumura, S. Yoshida, S. Misawa, E. Sakuma, *J. Crystal Growth* **1992**, *120*, 114.
- [8] S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yaguchi, R. Ito, S. Fakatsu, Y. Shiraki, *J. Crystal Growth* **1992**, *124*, 439.
- [9] V. Lakhotia, D. A. Neumayer, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 546.
- [10] C.-M. Zetterling, M. Oesterling, K. Wongchotigul, M. G. Spencer, X. Tang, C. I. Harris, N. Nordell, S. S. Wong, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 2990.
- [11] M. Grandjean, J. Massies, J. Martinez, P. Vennegeuz, M. Leroux, M. Laugt, *J. Cryst. Growth* **1997**, *178*, 220.
- [12] H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338.
- [13] O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, *31*, 2653.
- [14] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, Muenchen, **2005**, 81.
- [15] V. W. L. Chin, T. L. Tansley, T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 7365.
- [16] J. Edgar, I. I. service), K. (Firm), *Properties of Group III Nitrides*, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, **1994**.

- [17] O. Ambacher, M. C. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, *14*, 3532.
- [18] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters Vol. 1*, Verlag World Scientific, Singapore, **1996**.
- [19] H. Morkoc, *Nitride Semiconductors and Devices*, Verlag Springer, Berlin, **1998**.
- [20] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 3343.
- [21] J. Falbe, M. Regitz, *Roempp Chemie Lexikon*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**, CD ROM.
- [22] S. J. Pearton, R. Ren, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1571.
- [23] S. Strite, H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Tech. B* **1992**, *10*, 1237.
- [24] S. Strite, M. E. Lin, H. Morkoc, *Thin Solid Films* **1993**, *231*, 197.
- [25] H. Morkoc, S. Strite, C.-B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 1363.
- [26] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, G. Fischauer, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2400.
- [27] C. I. Foxon, J. W. Orton, *Rep. Prog. Phys.* **1998**, *61*, 1.
- [28] A. Dadgar, J. Christen, T. Rieman, S. Richter, J. Blaesing, A. Diez, A. Krost, A. Alam, M. Henken, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2211.
- [29] P. Javorka, A. Alam, N. Nastase, M. Marso, H. Hardtdegen, M. Heuken, H. L. und P. Kordos, *Electr. Lett.* **2001**, *37*, 1364.
- [30] A. N. Cleland, M. Pophristic, I. Ferguson, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2070.
- [31] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Bd. 101, de Gruyter, Berlin - New York, **1995**, 1096.
- [32] S. Nakamura, G. Fasol, *The blue Laser Diode*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [33] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **1969**, *15*, 327.
- [34] T. Inushima, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Invanoc, T. Sakon, M. Motokawa, S. Ohoya, *J. Crystal Growth* **2001**, *227/228*, 481.
- [35] S. Wei, X. Nie, I. G. Batyrev, S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 165209.

- [36] J. Wu, W. Walukiewicz, E. E. Haller, L. Hai, W. J. Schaff, Y. Saito, Y. Nishi, *Appl. Phys. Lett* **2002**, *80*, 3967.
- [37] J. Czocharalski, *Z. Phys. Chem.* **1918**, *92*, 219.
- [38] M. Morita, N. Uesugi, S. Isogai, K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *20*, 17.
- [39] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 353.
- [40] A. Saxler, P. Kung, C. J. Sun, E. Bigan, M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 339.
- [41] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Verlag Academic Press, San Diego, London, **1989**.
- [42] R. Dinnebier, J. Mueller, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1204.
- [43] A. Able, Dissertation, Universität Regensburg, **2004**.
- [44] R. Dorn, M. Mueller, J. Lorbeth, *Mater. Sci. Eng. B* **1993**, *17*, 25.
- [45] J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Pahe, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4342.
- [46] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1988**, *12*, 100.
- [47] K. J. L. Paciorek, J. H. Nakahara, S. R. Masuda, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4252.
- [48] S. Schulz, L. Haming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1994**, *9*, 106.
- [49] N. Davidson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 316.
- [50] H. Bock, W. Wiegrabe, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 327.
- [51] L. V. Interrante, G. A. Sigel, M. Garbauskas, C. Hejna, G. A. Slack, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 253.
- [52] R. Riedel, S. Schaible, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, E. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *603*, 119.
- [53] K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385.
- [54] J. D. Fisher, P. J. Shapiro, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 271.
- [55] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791.

- [56] S. Schulz, A. Voigt, H. W. Roesky, L. Haemin, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1996**, *15*, 5252.
- [57] S. Kuehner, H. D. H. und J. Weidlein, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 13.
- [58] D. W. Peters, M. P. Power, E. D. Bourret, J. Arnold, *Chem. Comm.* **1998**, *7*, 753.
- [59] R. Fetter, B. Bartocha, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2001.
- [60] Y. Kim, J. H. Kim, J. E. Park, H. Song, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *590*, 545.
- [61] D. Cho, J. E. Park, B.-J. Bae, K. Lee, B. Kim, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 162.
- [62] H. Noeth, T. Seifert, *Europ. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602.
- [63] B. Luo, C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3431.
- [64] J. Molter, Dissertation, Universität Oldenburg, **2001**.
- [65] C. H. Emden, Dissertation, Universität Marburg, **2005**.
- [66] A. Vogelpohl, Dissertation, Universität Muenster, **2008**.
- [67] W. Uhl, J. Molter, R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2021.
- [68] B. Luo, W. L. Gladfelter, *Chem. Commun.* **2000**, 825.
- [69] B. Luo, W. L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 666.
- [70] D. A. Neumayer, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, V. Lakhotia, J. G. Ekerdt, *Inorg. Chem.* **1995**, 4896.
- [71] H. Noeth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1931.
- [72] W. Uhl, J. Molter, R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2255.
- [73] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2011.
- [74] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Organometallics* **2000**, *19*, 4422.
- [75] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2717.
- [76] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1510.

- [77] J. S. Silverman, C. D. Abernethy, R. A. Jones, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **1999**, 1645.
- [78] W. Uhl, C. H. Emden, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1529.
- [79] W. Uhl, C. H. Emden, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1382.
- [80] W. Uhl, T. Abel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 543.
- [81] W. Uhl, C. H. Emden, G. Geisler, K. Harms, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2157.
- [82] W. Uhl, T. Abel, J. Kösters, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 117.
- [83] W. Uhl, J. Molter, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 321.
- [84] D. W. Peters, E. D. Bourret, M. P. Power, J. Arnold, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 108.
- [85] W. Uhl, A. Vogelpohl, J. Koesters, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 854.
- [86] T. Abel, Diplomarbeit, Universität Münster, **1996**.
- [87] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095.
- [88] R. A. et al., *TURBOMOLE, version 5.7* **2003**, See <http://www.turbomole.com>.
- [89] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [90] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [91] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.
- [92] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [93] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [94] E. Hecht, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, m1327.
- [95] J. T. Park, Y. Kim, K. Kim, *Organomet.* **1992**, *11*, 3320.
- [96] W. Uhl, J. M. und B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2284.
- [97] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [98] G. M. Sheldrick, *Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.*, Madison, WI, **1995**.

- [99] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect A* **1990**, *46*, 467.
- [100] G. M. Sheldrick, *Program for Refinement of Structures*, Universität Göttingen, **1997**.

Eigene Publikationen

- Hydrazine Adducts of Tri(*tert*-butyl)aluminium, -gallium and -indium - a Systematic Approach
W. Uhl, T. Abel, J. Kösters; *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 117.
- Different Reactivity Patterns in the Reactions of the Homologous Trimethylelement Compounds EMe₃ (E = Al, Ga, In) with Methylhydrazine
W. Uhl, T. Abel, A. Hepp, S. Grimme, M. Steinmetz; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 543.
- The Remarkable Decomposition Behavior of the Dimeric Dialkylaluminium Hydrazide [(Me₃C)₂Al-N(H)-N(H)-Me]₂ - Butane *versus* Ammonia Elimination.
W. Uhl, T. Abel, T. Nilges, F. Rogel; *Inorg. Chem.*(im Druck).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Abel
Geburtsdatum: 23.09.1978
Geburtsort: Beckum
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Eltern Wolfgang Abel und Hildegard Abel

Schulbildung

1985-1989 St.-Martin-Grundschule, Beckum
1989-1998 Albertus-Magnus-Gymnasium, Beckum
10. Juni 1998 Abitur

Zivildienst

1998-1999 Rettungssanitäter bei der Feuer- und Rettungswache in Beckum

Studium

10/1998 Beginn des Studiums Diplom-Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
26.05.2003 Diplom-Vorprüfung
11/2005 – 04/2006 Diplomarbeit in Anorganischer Chemie mit dem Thema: Synthese und Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium und Indium
12.04.2006 Diplomprüfung

Promotionsstudium

05/2006 Beginn der Dissertation am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter der Betreuung von Prof. Dr. Werner Uhl

Tätigkeiten

seit 05/2006

Wissenschaftlicher Mitarbeiter nach BAT II/a des Landes
NRW am Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Münster, den 03.11.2008

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mir während der Anfertigung dieser Arbeit sowohl durch ihre Hilfe als auch durch ihre moralische Unterstützung zur Seite standen.

- An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Werner Uhl für die interessante Aufgabenstellung und die exzellente Betreuung während der gesamten Zeit meiner Diplom- und Doktorarbeit.
- Herrn PD Dr. Tom Nilges danke ich sehr für die Bereitschaft als Zweitgutachter.
- Für die gute Zusammenarbeit im Labor danke ich Henrik Bock, Michael Claesener, Christian Emden, Elif Er, Sima Haddadpur, Reza Halvagar, Dennis Heller, Barun Jana, Beate Jasper, Dirk Kovert, Andreas Lawerenz, Fabiano Molinos de Andrade, Martina Rohling, Steffi Roters, Klaus Schindler, Ines Tiesmeyer, Andrej Vinogradov, Matthias Voß, Hauke Westenberg, Andreas Vogelpohl, Robert Wolf und Sarina Zemke.
- Ines Tiesmeyer und Andreas Vogelpohl möchte ich für die nette Laboratmosphäre im “Sonderforschungsbereich Altbau” danken.
- Bei Beate Jasper und Ines Tiesmeyer bedanke ich mich besonders für ihren Einsatz rund um die Kaffeekasse und bei Andreas Vogelpohl für seine Nebentätigkeit als Kiosk-Betreiber. Was wäre ein Labortag ohne diese kleinen Freuden?
- Beim Thema Kaffee möchte ich die Kollegen der Arbeitskreise Pöttgen und Nilges erwähnen, die stets für eine angenehme Stimmung im Kaffeeraum sorgten.
- Michael Petermann danke ich ebenso für die netten Gespräche während der Kaffeepausen, besonders aber für die Durchführung der Massenspektrometrie.
- Für ihren unermüdlichen Einsatz bei der Messung von rund 500 NMR-Spektren bedanke ich mich bei Alexander Hepp und Irene Dudde.
- Elke Hagemeyer danke ich für die Thermogravimetrie-Messungen.
- Friedhelm Rogel, Michael Claesener und Jutta Kösters gilt mein Dank für die Arbeiten am Diffraktometer. Ich bin immer noch so froh wie beeindruckt über Juttas Geduld. Wie oft war es der letzte Versuch, der zum Volltreffer führte?
- Ich danke Jürgen Berendes und Peter Holle für die Reparatur von Glasgeräten und die meisterhafte Erfüllung meiner “Sonderwünsche”. Ebenso gilt mein Dank Manfred Krause und seinem Feinmechanikerteam für ihre Hilfe bei mancherlei technischer Probleme.

- Meinen Forschungspraktikanten Benedikt Neue, Jörg Bohnemann, Tobias Placke, Raphael Ilibi, Clarissa Ehlers und Marc Steinmetz möchte ich für ihre Hilfe ebenfalls danken. Letzterem gilt mein besonderer Dank für den Einsatz bei der Durchführung der theoretischen Molekül-Berechnungen bestimmter Galliumverbindungen mittels Computersimulationen.
- Dirk Kovert danke ich für seine Hilfe bei computertechnischen Problemen und bei Andrej Vinogradov bedanke ich mich für die vielen Tips bei der Einarbeitung in das Computerprogramm LATEX. Ebenso danke ich meinem guten Freund Ilija Panov für die Hilfe rund um den PC, wenn meine "Festplatte" durchzubrennen drohte.
- Bei Herrn Dr. Marcus Lay bedanke ich mich besonders für die Hilfe als Korrekturleser.
- Den Sekretärinnen Nina Zwingmann, Sabrina Meyer sowie Lilly Machleit danke ich für ihre Hilfe bei Verwaltungsangelegenheiten, aber auch aufgrund der vielen netten Gespräche für ihren Beitrag zur angenehmen Arbeitskreisatmosphäre.
- Zum Schluss möchte meinen Freunden, den Feuerwehr- und Rettungsdienstkameraden sowie meinen Triathlon- und Angler-Freunden danken, die für den nötigen Ausgleich "links und rechts" neben der Uni gesorgt haben. Ohne diese besonderen Menschen, ihren Zuspruch und ihrer mentalen Unterstützung wäre mein Studium nicht möglich gewesen.
- Und an letzter Stelle danke ich meiner lieben Familie für ihre immerwährende, nicht in Worte zu fassende Unterstützung in allen Belangen während der gesamten Zeit meiner Ausbildung!

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Dissertation mit dem Titel

Synthese und Thermolyse von Hydraziden der Elemente Aluminium, Gallium und Indium

selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Grade keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

(Thomas Abel)

