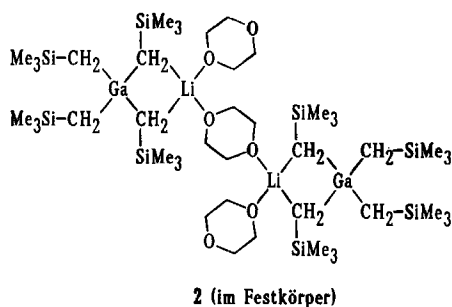
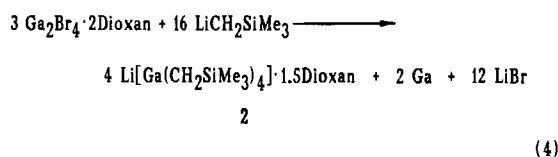
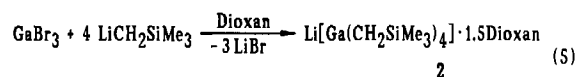


Führt man die Umsetzung nach Gl. (2) nicht in einem *n*-Pentan/Diethylether-Gemisch durch, sondern in reinem *n*-Pentan, beobachtet man die Abscheidung von elementarem Gallium erst, nachdem 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das aus *n*-Pentan umkristallisierte Produkt (Ausbeute 62%, bezogen auf LiAlk) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum neben dem erwarteten Signal der Trimethylsilylgruppe eine Resonanz in dem für Dioxan charakteristischen Bereich sowie für die CH₂-Gruppe ein verbreitertes Singulett mit einer für Alanate und Gallanate üblicherweise beobachteten Hochfeldverschiebung im Vergleich zum entsprechenden Trialkylgallan um nahezu 1 ppm. Das Integrationsverhältnis des NMR-Spektrums, die Elementaranalyse und die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol ergeben für die Verbindung die Konstitution eines Lithium-tetrakis[(trimethylsilyl)methyl]gallanat-Dioxan-Addukts **2** mit 1.5 Molekülen Dioxan je Formeleinheit (Gl. 4). Wie die Kristallstrukturbestimmung zeigt, dimerisiert es im Festkörper über eine Dioxanbrücke (siehe unten).



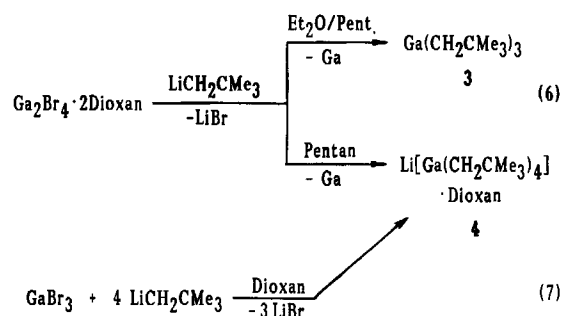
2 läßt sich gezielt durch Umsetzung von GaBr₃ mit vier Äquivalenten der Lithiumverbindung in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Dioxan mit einer Ausbeute von 67% synthetisieren (Gl. 5). Es ist löslich in *n*-Pentan und zeigt im Infrarot-Spektrum im Bereich der Ga–C-, Li–O- und Li–C-Valenzschwingungen eine für Brückenbindungen charakteristische, sehr ausgeprägte Verbreiterung der Absorptionsbanden. Die Aufnahme eines Raman-Spektrums gelang wegen der starken Fluoreszenz der Verbindung erst nach mehrfachem Umkristallisieren aus jeweils frisch bereitetem Lösungsmittel; es weist neben den erwarteten Signalen des elementarorganischen Substituenten eine breite Emission bei 470 cm⁻¹ auf, die der symmetrischen Ga–C-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Im ¹H-NMR-Spektrum sollte man aufgrund der noch zu diskutierenden Molekülstruktur mit terminalen und verbrückenden (Trimethylsilyl)methyl-Resten sowohl für die SiMe₃- und die CH₂-Gruppen als auch die komplexierten Dioxanmoleküle eine Aufspaltung der Signale beobachten. Eine Tieftemperatur-NMR-Messung in Toluol führt auch unter –43 °C zu einer signifikanten Verbreiterung der Linien und bei –90 °C zum Verschwinden der Signale im Untergrund. Darüber

hinausgehende Messungen zur eindeutigen Bestimmung des Koaleszenzpunktes waren aber wegen der rasch ansteigenden Viskosität der Probe nicht möglich.



Umsetzungen mit Neopentyllithium

Neopentyllithium⁷⁾ reagiert mit Ga₂Br₄ · 2Dioxan in Diethylether/*n*-Pentan-Lösung analog zu Gl. (2) ausschließlich zu Trineopentylgallan (**3**) (Gl. 6), das aufgrund seiner kryoskopisch bestimmten Formelmasse und eines Vergleichs mit bekannten spektroskopischen Daten⁸⁾ eindeutig zu identifizieren ist. In *n*-Pentan beobachten wir die Bildung eines Tetraneopentylgallanats (Gl. 6), das allerdings unter den gewählten Bedingungen nur verunreinigt mit überschüssigem Neopentyllithium anfällt, von dem es durch Umkristallisieren nicht abzutrennen ist. Durch Zugabe der aus der Integration des ¹H-NMR-Spektrums berechneten Menge Chlortrimethylsilan läßt sich selektiv das Lithiumalkyl zu dem entsprechenden Neopentylsilan umsetzen und das Lithiumgallanat anschließend in reiner Form durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan isolieren. Die Charakterisierung ergab die Konstitution eines (Dioxan)lithium-tetraneopentylgallanats **4**, das im Gegensatz zur entsprechenden (Trimethylsilyl)methyl-Verbindung jedoch immer mit nur einem Molekül Dioxan je Formeleinheit kristallisiert. Seine gezielte Synthese gelingt durch Umsetzung von GaBr₃ mit vier Äquivalenten des Lithiumorganyls (Gl. 7); es ist zu 5–10% mit Trineopentylgallan verunreinigt.



Das unterschiedliche Reaktionsverhalten in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel läßt sich wahrscheinlich durch die schlechte Löslichkeit der Ausgangsverbindung Ga₂Br₄ · 2 Dioxan in *n*-Pentan erklären. Offensichtlich bildet sich das Trialkylgallan intermediär als Disproportionierungsprodukt und wird durch überschüssiges Lithiumalkyl abgefangen. Wegen der geringen Konzentration an Edukt in reinem Pentan tritt dann keine Weiterreaktion der Tetralkylgallanate **2** und **4** zu den Trialkylgallanen **1** und **3** ein, die lediglich in Gegenwart von Diethylether aufgrund der besseren Löslichkeit des Tetrahalogenids beobachtet wird. Der im Vergleich zu **2** geringere Dioxangehalt in **4** erklärt sich möglicherweise durch den höheren sterischen Anspruch des Neopentylrests, der das Lithiumatom besser gegen den Angriff eines weiteren Liganden abschirmt. Im

Einklang damit stehen Beobachtungen anderer Autoren, die beispielsweise für Tris[(trimethylsilyl)methyl]gallan die Bildung eines beständigen THF-Adduktes beschreiben, das sie mit der Neopentylgruppe nicht erhielten. Auch hier werden sterische Einflüsse als Ursache genannt⁸⁾.

Im Gegensatz zu **2** ist das Tetraneopentylgallanat **4** in Lösung über längere Zeit selbst bei Raumtemperatur nicht haltbar und zersetzt sich beim Erwärmen auf 60 °C in Benzol in drei Stunden quantitativ zu Trineopentylgallan **3** und einer bisher nicht identifizierten Verbindung. Da in der Molekülstruktur des analogen Gallanats **2** Li–C–Ga-Brücken beobachtet werden, steht die Unbeständigkeit von **4** somit in Übereinstimmung mit der Regel, daß Alkylgallane der Ausbildung von Brückenbindungen ausweichen⁹⁾. Entsprechend ergab die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol mit 402 g/mol unmittelbar nach dem Auflösen einen für das monomere, undissoziierte Molekül um 10% zu niedrigeren Wert, der dann aufgrund der Zersetzung rasch weiter sinkt. Im übrigen entsprechen die spektroskopischen Befunde denjenigen der (Trimethylsilyl)methyl-Verbindung.

Kristallstruktur von **2**

2 kristallisiert aus *n*-Pentan (20 °C/0 °C) in Form farbloser Einkristalle, die beim längeren Trocknen im Vakuum oberflächlich verwittern. In der triklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P\bar{1}$) liegt eine dimere Formeleinheit vor. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. 1; die Gitterkonstanten wurden mit den Positionen von 20 Reflexen ermittelt und verfeinert. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren der Atome (außer H) sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Positionen aller Wasserstoffatome ließen sich einer Differenz-Fourier-Synthese entnehmen und mit isotropen Temperaturfaktoren zu sinnvollen Werten verfeinern.

Abb. 1 zeigt die stereoskopische Darstellung eines Moleküls von **2**. Demnach dimerisiert das Gallanat im Festkörper über ein Dioxanmolekül, das ein kristallographisches

Tab. 1. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Formel	$C_{44}H_{112}Li_2Si_8Ga_2O_6$
<i>a</i>	= 1094.8(2), <i>b</i> = 1135.6(2), <i>c</i> = 1573.1(3) pm; α = 70.75(1), β = 76.22(1), γ = 66.23(2)°; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (No 2 ³²)
<i>V</i>	= 1677.1 · 10 ⁻³⁰ m ³ ; <i>d</i> _{calc} = 1.10 g/cm ³ ; <i>Z</i> = 1; Meßtemperatur -65 °C; Kristallgröße 0.6 × 0.5 × 0.4 mm
μ (Cu-K α , Graphitmonochromator)	= 26.4 cm ⁻¹ ; auf die Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da sie keine wesentlichen Änderungen erbrachte
Vierkreisdiffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius; ω -Scan; Scan-Breite (1.10 + 0.14tg θ)° (+ 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung); Meßbereich 3.0 ≤ θ ≤ 55°, -10 ≤ <i>h</i> ≤ 11; 0 ≤ <i>k</i> ≤ 12; -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16; obere Grenze der variablen Meßzeit 30 s/Reflex
symmetrieunabhängige Reflexe	4198; Meßwerte mit <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>) 3785
Programme	SHELXS, SHELX76, SHELXTL PLUS ³³⁾ ; Zahl der verfeinerten Parameter 504
<i>R</i> = $\Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (Einheitsgewicht)	0.036; maximale Restelektronendichte 0.55 · 10 ⁻³⁰ e/m ³

Tab. 2. Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Schwingungsparameter (10⁻²² m²) für **2**. Die *U*(eq)-Werte sind berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{*ij*}-Tensors³⁴⁾

	x	y	z	U(eq)
Ga	0.19359(4)	0.23130(4)	0.22895(3)	2.91(2)
C1	0.1202(4)	0.4241(4)	0.2406(3)	3.5(2)
S11	-0.0615(1)	0.5234(1)	0.25918(8)	4.02(5)
C11	-0.1487(6)	0.5707(6)	0.1581(4)	6.2(3)
C12	-0.0779(7)	0.6813(7)	0.2800(7)	8.7(4)
C13	-0.1533(6)	0.4337(6)	0.3581(4)	6.4(3)
C2	0.1234(5)	0.2360(5)	0.1192(3)	3.7(2)
S12	0.0013(1)	0.1580(1)	0.12698(7)	3.80(5)
C21	-0.1566(5)	0.2181(6)	0.2039(4)	5.6(3)
C22	-0.0499(6)	0.1923(6)	0.0130(3)	5.3(3)
C23	0.0711(6)	-0.0273(5)	0.1709(4)	6.3(3)
C3	0.1558(4)	0.0999(4)	0.3455(3)	3.7(2)
S13	0.2051(1)	0.0818(1)	0.45516(7)	4.09(5)
C31	0.3372(7)	0.1540(7)	0.4413(4)	7.1(3)
C32	0.0591(7)	0.1606(8)	0.5319(4)	7.8(4)
C33	0.2746(6)	-0.0983(5)	0.5202(4)	6.3(3)
C4	0.4014(4)	0.1813(4)	0.1966(3)	3.8(2)
S14	0.5069(1)	0.0090(1)	0.18779(8)	4.57(5)
C41	0.6744(5)	0.0037(6)	0.1218(4)	6.4(3)
C42	0.5340(8)	-0.1106(7)	0.3021(4)	9.8(3)
C43	0.4305(7)	-0.0573(7)	0.1284(6)	8.5(4)
O1	0.3911(3)	0.4749(2)	0.2760(2)	3.8(1)
C14	0.5018(5)	0.4188(5)	0.3286(3)	5.1(2)
C15	0.3219(6)	0.6141(4)	0.2734(3)	5.2(2)
O2	0.3912(3)	0.5798(3)	0.4153(2)	6.4(2)
C24	0.4576(6)	0.4413(5)	0.4199(3)	6.0(3)
C25	0.2795(6)	0.6319(6)	0.3665(4)	6.5(3)
O3	0.4071(3)	0.4964(3)	0.0796(2)	4.5(1)
C34	0.5006(6)	0.5657(6)	0.0599(3)	5.9(3)
C35	0.3768(5)	0.4964(6)	-0.0037(3)	5.5(3)
Li	0.3456(6)	0.3978(6)	0.2008(4)	3.7(3)

Symmetriezentrum einschließt und mit beiden Sauerstoffatomen an die Lithiumatome der Tetraalkylgallanat-Reste gebunden ist. Zwei Ga–C–Li-Brückenbindungen und ein O-Atom einer weiteren Dioxaneinheit vervollständigen die Koordinationssphäre des Alkalimetalls. Das Galliumatom ist, wie die C–Ga–C-Bindungenwinkel belegen, annähernd ideal tetraedrisch umgeben; lediglich der Winkel zwischen den beiden terminalen (Trimethylsilyl)methyl-Resten ist mit 115° deutlich aufgeweitet. Die Ga–C-Bindungslängen für die endständigen Bindungen liegen mit 202.5 pm in dem für Gallanate erwarteten Bereich (vgl. KGaH(CH₂SiMe₃)₃ 202.9 pm¹⁰⁾; [Cl₃GaC(SiMe₃)₂C₆H₅Li · 2THF] · THF 200 pm¹¹⁾; [Ga(CH₂SiMe₃)₃]₂ · TMEDA 199 pm¹²⁾, sie sind erwartungsgemäß um 5 pm kürzer als für die an der Brücke beteiligten Atome (207.8 pm). Vergleichswerte liegen dafür in der Literatur unseres Wissens nach nicht vor. Die Li–C-Abstände zeigen mit 231.6 und 230.2 pm (Tab. 3) die auch für Lithiumalkyle charakteristischen Werte [Methylithium 231 pm¹³⁾; Ethyllithium 228.1 pm¹⁴⁾; LiAlEt₄ 230.2 pm¹⁵⁾]. Die Winkel am Lithiumatom zeigen eine deutliche Abweichung von der Tetraedergeometrie an (Tab. 4), insbesondere der Ringinnenwinkel C1–Li–C4 ist mit 91.5° deutlich verkleinert.

Durch die beiden Ga–C–Li-Brückenbindungen bildet sich ein nahezu planarer viergliedriger Heterocyclus aus, der über die C–C-Achse lediglich um 2.4° gefaltet ist. Während auf diesem Ring die aus den terminalen Kohlenstoffatomen

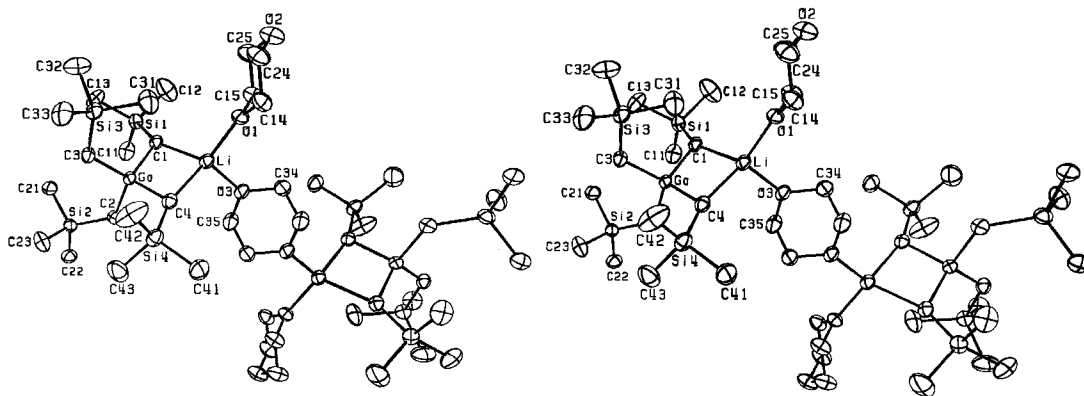


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 (stereoskopische Darstellung)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) für 2

Ga-C1 (br)	206.0(5)	Li-O1	193.1(9)	
Ga-C4 (br)	208.6(4)	Li-O3	198.3(6)	
Ga-C2 (term)	202.7(5)	Li-C1	231.6(8)	
Ga-C3 (term)	202.2(4)	Li-C4	230.2(9)	
Ga-Li	286.0(8)	Li-H11	220(3)	
Li-H11	220(3)	Li-H41	207(4)	
Li-H12	200(4)	Li-H42	218(6)	
C1-Si1	185.7(4)	C2-Si2	184.1(6)	
C3-Si3	185.2(5)	C4-Si4	186.1(4)	
n = 1 n = 2 n = 3 n = 4				
Si _n -C _n 1	186.3(7)	187.5(5)	187.0(10)	186.7(5)
Si _n -C _n 2	185.9(10)	187.7(6)	185.8(6)	186.6(6)
Si _n -C _n 3	187.2(6)	186.7(5)	188.3(5)	186.6(11)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungswinkel (°) für 2

C1-Ga-C2	107.0(2)	C1-Ga-C3	112.8(2)
C1-Ga-C4	105.9(2)	C2-Ga-C3	115.4(2)
C2-Ga-C4	106.5(2)	C3-Ga-C4	108.7(2)
Ga-C4-Li	81.2(2)	C4-Li-O1	132.8(3)
Ga-C1-Li	81.4(2)	C1-Li-O3	119.9(3)
C4-Li-C1	91.5(3)	C1-Li-O1	107.8(3)
O1-Li-O3	99.5(4)	C4-Li-O3	107.5(3)
Li-O1-C15	120.0(3)	Li-O1-C14	129.2(3)
Li-O3-C34	126.5(4)	Li-O3-C35	124.1(4)
Si11-C1-Li	153.9(3)	Si11-C1-Ga	123.9(3)
Si12-C2-Ga	123.3(2)	Si13-C3-Ga	123.2(3)
Si14-C4-Ga	119.1(3)	Si14-C4-Li	159.6(3)
C14-O1-C15	110.2(4)	C24-O2-C25	109.4(5)
C35-O3-C34	109.1(4)	O2-C25-C15	111.1(4)
O1-C14-C24	111.5(4)	O1-C15-C25	110.6(4)
O2-C24-C14	111.4(4)	O3-C34-C35'	110.7(5)
O3-C35-C34'	111.3(4)		

und Gallium gebildete Ebene senkrecht steht (89°), ist die Ebene mit den beiden Sauerstoffatomen am Lithium deutlich gegenüber der idealen Position verdreht (Winkel zwischen den Flächennormalen 76°). Neben den kurzen C-Li-Bindungen beobachtet man auch zu den α-Wasserstoffatomen der Brücken-C-Atome mit 200 bzw. 207 pm sehr kurze Abstände, die ähnlich in anderen Lithiumalkylen beobachtet werden und die einer bindenden Wechselwirkung entsprechen¹⁶. Somit erfolgt die Brückenbildung, wie aufgrund der geringen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Gallium

und Kohlenstoff und der damit verbundenen niedrigen negativen Partialladung am C-Atom erwartet, nicht allein über das zentrale Kohlenstoffatom, sondern auch über die C-H-σ-Bindungen. Die in der Literatur beschriebenen hyperkonjugativen Eigenschaften der C-Si-σ-Bindungen¹⁷ erklären möglicherweise die hohe Beständigkeit der (Trimethylsilyl)methyl- im Vergleich zur Neopentyl-Verbindung, denn die Erhöhung der Ladungsdichte im Bereich des zentralen Kohlenstoffatoms und der C-H-Bindungen sollte zu einer beständigeren Wechselwirkung mit dem Lithiumatom führen. Für die hier beschriebene Brücke existieren unserer Kenntnis nach in der Literatur keine vergleichbaren Beispiele aus dem Bereich der Galliumalkyle, die im allgemeinen einer Brückenbildung ausweichen⁹. Ergebnisse aus Pulverdaten liegen lediglich für die Tetramethylgallanate des Kaliums und Rubidiums vor¹⁸, in denen aber offensichtlich isolierte Anionen und Kationen nebeneinander vorliegen. In Halogenalkylgallanaten erfolgt, wie in [(Me₃Si)₃Si]₂Ga(μ-Cl)₂-Li(THF)₂¹⁹ oder [Li(THF)₂(μ-Cl)₂Ga(Cl)C(SiMe₃)₂C₆H₅] · THF¹¹], die Bindung erwartungsgemäß über Halogenatome.

Verbrückende Dioxanmoleküle, wie in 2, wurden bereits häufiger beobachtet; dies führt zur Verknüpfung jeweils zweier Fragmente, wie in (Me₃Al)₂ · Dioxan²⁰, [VO(acac)₂]₂ · Dioxan²¹, [(C₅H₅)₂Y(CH₂SiMe₃)₂][Li(DME)]₂ · Dioxan²² und in [Li(C₅H₅)CrCl₃ · 2THF]₂ · Dioxan²³. In KH(Dioxan)₃ · 1,8-Naphthalintetramethylboranat treten dagegen eindimensional unendlich über K-Dioxan-K polymerisierte Ketten auf²⁴, ebenso wie in den Lithiumchlorid-Addukten LiCl · Dioxan²⁵ und LiCl · H₂O · Dioxan²⁶ oder in [Me₂Al(OMe)₂]₂Mg · Dioxan²⁷. Ausschließlich terminale Liganden beobachtet man für (C₆H₅)₂AsLi(Dioxan)₃²⁸. Allen Verbindungen gemeinsam ist, daß das Dioxanmolekül niemals chelatartig mit beiden Sauerstoffatomen an ein Ele-

Tab. 5. Ausgewählte Torsionswinkel (°) für 2

C4-Ga-C1-L1	1.7(2)	Ga-C1-L1-C4	-1.5(2)
C1-Ga-C4-L1	-1.7(2)	Ga-C4-L1-C1	1.5(2)
O1-C14-C24-O2	-56.4(7)	C34-O3-C35-C34'	57.5(5)
O1-C15-C25-O2	58.4(7)	O3-C35-C34'-O3'	-58.5(5)
C24-O2-C25-C15	-59.1(5)	C35-C34'-O3'-C35'	57.2(4)
C25-O2-C24-C14	58.2(6)	C34'-O3'-C35'-C34	-57.5(5)
C15-O1-C14-C24	54.3(5)	O3'-C35'-C34-O3	58.5(5)
C14-O1-C15-C25	-54.9(5)	C35'-C34-O3-C35	-57.2(4)

ment koordiniert²⁹⁾ und daß es ausschließlich in der Sesselkonformation vorliegt. Die Abfolge der Torsionswinkel der beiden unabhängigen Dioxanliganden in **2** (Tab. 5) entspricht ebenfalls der für die Sesselform geforderten Abfolge von a , $-a$, a , $-a$, a und $-a$ ³⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon und in auf üblichem Wege getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. GaBr₃ wurde aus Galliummetall und Brom synthetisiert und durch mehrfache Sublimation i. Vak. gereinigt³¹⁾. Ga₂Br₄ · 2 Dioxan erhielten wir daraus entsprechend der Literaturvorschrift⁴⁾. Zur Darstellung der Lithiumalkyle dienten die Standardverfahren^{5,7)}.

Umsetzung von Ga₂Br₄ · 2 Dioxan mit LiCH₂SiMe₃ in Pentan/Diethylether: Eine Suspension von 1.33 g (2.09 mmol) Ga₂Br₄ · 2 Dioxan in 20 ml *n*-Pentan wird bei -60°C mit einer Lösung von 0.80 g (8.50 mmol) LiCH₂SiMe₃ in 10 ml Diethylether versetzt. Man läßt innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmen, rührt 5 min weiter und filtriert den dunkelbraunen Ansatz. Der feste Rückstand wird mit Toluol gewaschen, und von den vereinigten Lösungen werden die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Aus der verbleibenden dunkelbraunen Flüssigkeit läßt sich 1 i. Vak. durch fraktionierende Destillation in reiner Form erhalten. Ausb. 0.39 g (42%); Charakterisierung s. unten.

Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylgallan (1): Zu einer siedenden Lösung von 1.33 g (4.3 mmol) GaBr₃ in 50 ml *n*-Pentan tropft man 1.21 g (12.9 mmol) LiCH₂SiMe₃, gelöst in Pentan. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 2.5 h unter Rückfluß, filtriert und entfernt vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. Der verbleibende pyrophore Rückstand wird fraktioniert i. Vak. destilliert. Ausb. 0.88 g (62%), Sdp. $65^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.12 (SiMe₃), 0.24 (CH₂). — IR (Reinsubstanz kapillar zwischen CsBr-Platten; cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955 s, 2895 sh $\nu\text{C-H}$; 1440 w br., 1405 w br., 1350 w, 1300 vw, 1260 s, 1250 vs δCH_3 ; 990 m, 970 sh, 935 w br., 850 vs, 830 vs, 755 s $\nu\text{CH}_3(\text{Si})$; 715 m, 685 m $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$; 615 vw $\nu_s\text{SiC}_3$; 545 w, 525 w νGaC ; 400 vw δSiC_3 .

Umsetzung von Ga₂Br₄ · 2 Dioxan mit LiCH₂SiMe₃ in Pentan: Eine Suspension von 1.07 g (1.68 mmol) Ga₂Br₄ · 2 Dioxan in 30 ml *n*-Pentan wird bei -60°C portionsweise mit festem LiCH₂SiMe₃ (0.63 g, 6.7 mmol) versetzt. Man läßt innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmen, rührt 30 min weiter und filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf -30°C erhält man **2** in Form von farblosen Kristallen. Ausb. 0.56 g (62%, bezogen auf LiCH₂SiMe₃). — Charakterisierung s. unten.

Synthese von 2: Zu einer Lösung von 0.86 g (2.8 mmol) GaBr₃ in 40 ml *n*-Pentan gibt man bei 0°C 0.36 ml Dioxan (4.2 mmol). Zu der sich bildenden Suspension tropft man bei unveränderter Temp. innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.06 g (11.2 mmol) LiCH₂SiMe₃ in 20 ml *n*-Pentan. Anschließend läßt man auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 2 h weiter und filtriert. Nach Abkühlen des Filtrats auf -30°C erhält man farblose Kristalle von **2**. Ausb. 1.05 g (67%), Zers.-P. (in abgeschlossener Kapillare unter Argon): 103°C . — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.16 (Dioxan), 0.30 (SiMe₃), -0.78 (CH₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 66.9 (Dioxan), 3.4 (SiMe₃), 1.2 (CH₂). — IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1300 m, 1260 sh, 1245 vs δCH_3 ; 1135 s, 1115 s, 1090 w, 1075 s, 1050 m $\nu\text{C-O}$; 975 s, 960 s, 935 s, 890 sh, 855 vs, 830 vs $\nu\text{CH}_3(\text{Si})$ und $\nu\text{C-O}$; 750 vs $\nu\text{CH}_3(\text{Si})$; 720 vs, 680 vs $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$; 610 s $\nu_s\text{SiC}_3$;

570 s $\nu_{\text{as}}\text{Ga-C}$; 505 m, 460 s br., 435 m $\nu\text{O-Li}$, $\nu\text{C-Li}$ und $\nu\text{Ga-C}$; 365 m δSiC_3 ; 275 m $\delta\text{Ga-C}$. — Raman (Reinsubstanz in Kapillare, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 680 m $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$; 605 s $\nu_s\text{SiC}_3$; 470 m $\nu_s\text{Ga-C}$.

C₂₂H₅₆GaLiO₃Si₄ (monomer) (557.7) Ber. Li 1.2 Ga 12.5
Gef. Li 1.0 Ga 12.4
Molmasse 533 (kryoskop. in Benzol)

Umsetzung von Ga₂Br₄ · 2 Dioxan mit LiCH₂CMe₃ in Diethylether/Pentan: 0.95 g (1.5 mmol) Ga₂Br₄ · 2 Dioxan, suspendiert in 20 ml *n*-Pentan, werden bei -60°C mit einer Lösung von 0.47 g (6.0 mmol) LiCH₂CMe₃ in 15 ml Diethylether versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 30 min weitergerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 10 ml *n*-Pentan behandelt und filtriert. Die verbleibende Flüssigkeit wird i. Vak. fraktioniert destilliert. Ausb. 0.27 g (48%, bezogen auf LiCH₂CMe₃) **3**. — Die Charakterisierung entspricht Lit.⁸⁾.

Umsetzung von Ga₂Br₄ · 2 Dioxan mit LiCH₂CMe₃ in Pentan: Eine Suspension von 1.11 g (1.75 mmol) Ga₂Br₄ · 2 Dioxan in 10 ml *n*-Pentan wird bei -60°C mit einer Lösung von 0.54 g (7.0 mmol) LiCH₂CMe₃ in 30 ml *n*-Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man 30 min weiter, filtriert und kühlt das Filtrat auf -30°C ab. Man erhält farblose Kristalle von **4**, die noch mit LiCH₂CMe₃ verunreinigt sind. Ausb. 0.42 g.

Darstellung von Lithium-tetraneopentylgallanat-Dioxan (4): 1.25 g (4.04 mmol) GaBr₃, gelöst in 30 ml *n*-Pentan, werden bei 0°C mit 0.38 ml (4.5 mmol) Dioxan versetzt. Dazu tropft man unter Lichtausschluß bei unveränderter Temp. 1.26 g (16.2 mmol) LiCH₂CMe₃, gelöst in 55 ml *n*-Pentan (ca. 50 min). Man rührt anschließend noch 2.5 h bei Raumtemp., filtriert und engt das Filtrat auf ungefähr 1/5 des ursprünglichen Volumens ein. Abkühlen auf -30°C führt zu farblosen, luftempfindlichen Kristallen von **4**, die aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums noch mit bis zu 10% **3** verunreinigt sind. Ausb. 1.24 g (68%), Zers.-P. 72°C . — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.10 (Dioxan), 1.29 [C(CH₃)₃], 0.59 (CH₂). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 66.9 (Dioxan), 35.3 (CH₃), 35.1 (CH₂), 33.3 (CC₃). — IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1360 s, 1300 m, 1260 m, 1230 m br. δCH ; 1125 s, 1105 s, 1075 s, 1055 w, 1010 m $\nu\text{C-O}$ und $\nu\text{C-C}$; 985 w, 930 w, 890 w, 865 s, 830 w νCH_3 und $\nu\text{C-C}$; 745 m, 740 m, 680 m br., 665 w; 615 m, 570 m $\nu\text{Ga-C}$; 460 m br., 380 m $\nu\text{Li-O}$, $\nu\text{Li-C}$ und $\delta\text{C}_3\text{C}$.

C₂₄H₅₂GaLiO₂ (449.3) Ber. Li 1.5 Ga 15.5
Gef. Li 1.3 Ga 15.9
Molmasse 402 (kryoskop. in Benzol, wegen Zersetzung rasch abnehmend)

CAS-Registry-Nummern

1: 72708-53-3 / 2: 129286-95-9 / 3: 106136-97-4 / 4: 129286-98-2 / Ga₂Br₄ · 2 Dioxan: 68317-89-5 / LiCH₂SiMe₃: 1822-00-0 / GaBr₃: 13450-88-9 / LiCH₂CMe₃: 7412-67-1

- 1) W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1113.
- 2) W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **364** (1989) 289.
- 3) W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 139.
- 4) J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 220.
- 5) C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley Jr., J. P. Oliver, K. Butcher, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 95.
- 6) O. T. Beachley Jr., R. G. Simmons, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1021.
- 7) R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3359.

- ⁸⁾ O. T. Beachley Jr., J. C. Pazik, *Organometallics* **7** (1988) 1516.
- ⁹⁾ D. G. Tuck in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 1, S. 683, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ¹⁰⁾ R. B. Hallock, O. T. Beachley Jr., Y.-J. Li, W. M. Sanders, M. R. Churchill, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3683.
- ¹¹⁾ J. L. Atwood, S. G. Bott, P. B. Hitchcock, C. Eaborn, R. S. Shariffudin, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 747.
- ¹²⁾ R. B. Hallock, W. E. Hunter, J. L. Atwood, O. T. Beachley Jr., *Organometallics* **4** (1985) 547.
- ¹³⁾ E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **21** (1970) 265.
- ¹⁴⁾ H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 291.
- ¹⁵⁾ R. L. Gerteis, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 872.
- ¹⁶⁾ Li-H-Abstände diskutierten wir bereits früher: W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **570** (1989) 37.
- ¹⁷⁾ H. Bock, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4429; *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 9; H.-D. Hausen, W. Kaim, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 82.
- ¹⁸⁾ R. Wolfrum, G. Sauermann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **18** (1969) 27.
- ¹⁹⁾ A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1776.
- ²⁰⁾ J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5362.
- ²¹⁾ K. Dichmann, G. Hamer, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1295.
- ²²⁾ W. J. Evans, R. Dominguez, K. R. Levan, R. J. Doedens, *Organometallics* **4** (1985) 1836.
- ²³⁾ B. Müller, J. Krausse, *J. Organomet. Chem.* **44** (1972) 141.
- ²⁴⁾ H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5027.
- ²⁵⁾ F. Durant, Y. Gobillon, P. Piret, M. van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **75** (1966) 52.
- ²⁶⁾ F. Durant, M. Griffe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **77** (1968) 557.
- ²⁷⁾ J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) 53.
- ²⁸⁾ R. M. Bartlett, H. V. R. Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6921.
- ²⁹⁾ Ausnahme möglicherweise Ga(Dioxan)₂Cl; allerdings sehr mangelhafte Strukturbestimmung; F. M. Brewer, J. R. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **23** (1961) 45.
- ³⁰⁾ R. Allmann in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements* (A. L. Rheingold, Ed.), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York 1977.
- ³¹⁾ Privatmitteilung J. Weidlein.
- ³²⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, 3. Aufl., Bd. 1, The Kynoch Press, Birmingham 1969.
- ³³⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976; SHELXTL-PLUS-Programmpaket, Nicolet Instrument Corporation, 1988.
- ³⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54782, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[204/90]