

# Umsetzungen von $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxan mit (Trimethylsilyl)methylolithium und Neopentylolithium – Synthese und Kristallstruktur von Lithium-tetraalkylgallanaten(III) mit Li–C–Ga-Brücke

Werner Uhl<sup>\*a</sup>, Karl-Wilhelm Klinkhammer<sup>a</sup>, Marcus Layh<sup>a</sup> und Werner Massa<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart<sup>a</sup>,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 12. Juni 1990

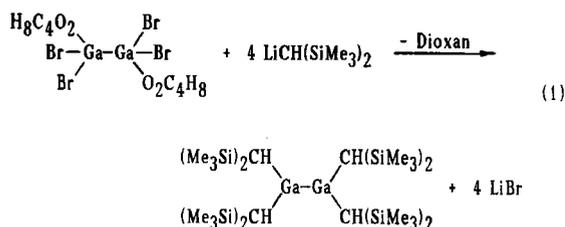
**Key Words:** Digallium tetrabromide · 2 dioxane, reaction with alkylolithium compounds / Lithium tetraalkylgallanates / Lithium-carbon-gallium bridge

## Reactions of $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxane with (Trimethylsilyl)methylolithium and Neopentylolithium – Synthesis and Molecular Structure of Lithium Tetraalkylgallanates(III) with Li–C–Ga Bridges

$\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$  dioxane reacts with (trimethylsilyl)methylolithium or neopentylolithium to yield in *n*-pentane/diethyl ether solution besides elemental gallium exclusively the disproportionation product trialkylgallane. In pure *n*-pentane the dioxane adducts of the corresponding lithium tetraalkylgallanates ( $\text{R} = -\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  **2**;  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CMe}_3$  **4**) are formed. **2**

and **4** are also synthesized by the reaction of  $\text{GaBr}_3$  with alkylolithium in the molar ratio 1:4. The crystal structure of **2** shows a dioxane-bridged dimer and Li–C–Ga bridges with lithium probably bound by the C–H  $\sigma$ -bonds of the central carbon atoms.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften von Verbindungen mit Metall-Metall-Bindung zwischen den schwereren Elementen der dritten Hauptgruppe Aluminium, Gallium und Indium gelang uns kürzlich die Darstellung des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialans(**4**)<sup>1</sup> sowie des entsprechenden Digallans(**4**)<sup>2</sup> und Diindans(**4**)<sup>3</sup>. Die Galliumverbindung erhielten wir durch Umsetzung des  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ -Dioxan-Addukts mit vier Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)methylolithium entsprechend Gl. (1). Aufgrund der hohen sterischen Abschirmung ist sie thermisch außerordentlich beständig und selbst an Luft über mehrere Tage haltbar.

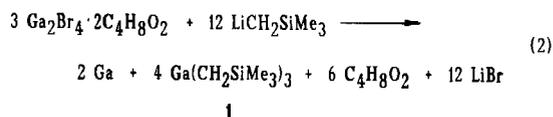


Unser Interesse gilt gegenwärtig der Synthese von Derivaten mit weniger voluminösen Substituenten, um neben dem eingehenden Studium der chemischen Eigenschaften auch die Absicherung der spektroskopischen Daten für die Metall-Metall-Bindung (Raman, UV/Vis) zu ermöglichen. Im folgenden beschreiben wir Untersuchungen mit (Trimethylsilyl)methyl- und Neopentylolithium.

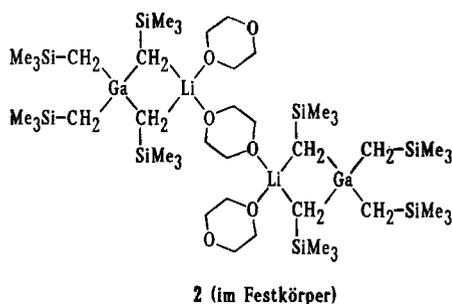
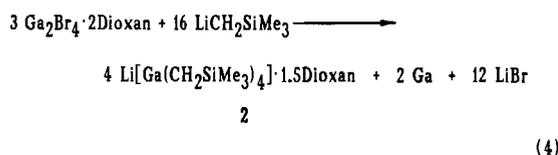
## Ergebnisse und Diskussion

### Umsetzungen mit (Trimethylsilyl)methylolithium

Setzt man eine Suspension von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxan<sup>4</sup> in *n*-Pentan bei  $-60^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von (Trimethylsilyl)methylolithium<sup>5</sup> in Diethylether um, so beobachtet man ab etwa  $-20^\circ\text{C}$  im Unterschied zu der in Gl. (1) dargestellten Reaktion eine deutliche Schwarzfärbung des Ansatzes durch ausfallendes elementares Gallium. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur läßt sich als einziges Produkt Tris[(trimethylsilyl)methyl]gallan (**1**) mit 42% Ausbeute isolieren, so daß die Disproportionierung entsprechend Gl. (2) hier Hauptreaktion ist. Die Synthese des äußerst luftempfindlichen und in Lösung monomeren Trialkylgallans **1** aus  $\text{GaCl}_3$  und der (Trimethylsilyl)methyl-Grignard-Verbindung wurde bereits vor einigen Jahren beschrieben<sup>6</sup>; unsere spektroskopischen Befunde stimmen im wesentlichen mit den publizierten Ergebnissen überein. Zum Vergleich stellten wir **1** aus der Alkylolithium-Verbindung und Galliumtribromid im Molverhältnis 3:1 dar (Gl. 3).

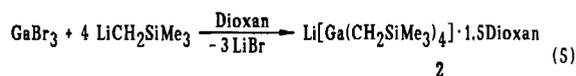


Führt man die Umsetzung nach Gl. (2) nicht in einem *n*-Pentan/Diethylether-Gemisch durch, sondern in reinem *n*-Pentan, beobachtet man die Abscheidung von elementarem Gallium erst, nachdem 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das aus *n*-Pentan umkristallisierte Produkt (Ausbeute 62%, bezogen auf LiAlk) zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben dem erwarteten Signal der Trimethylsilylgruppe eine Resonanz in dem für Dioxan charakteristischen Bereich sowie für die CH<sub>2</sub>-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).



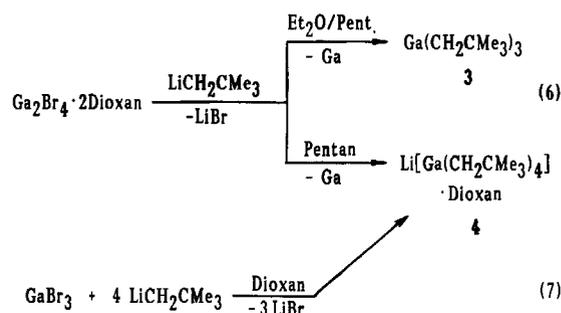
**2** läßt sich gezielt durch Umsetzung von GaBr<sub>3</sub> mit vier Äquivalenten der Lithiumverbindung in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Dioxan mit einer Ausbeute von 67% synthetisieren (Gl. 5). Es ist löslich in *n*-Pentan und zeigt im Infrarot-Spektrum im Bereich der Ga–C-, Li–O- und Li–C-Valenzschwingungen 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<sup>-1</sup> auf, die der symmetrischen Ga–C-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sollte man aufgrund der noch zu diskutierenden Molekülstruktur mit terminalen und verbrückenden (Trimethylsilyl)methyl-Resten sowohl für die SiMe<sub>3</sub>- und die CH<sub>2</sub>-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

Neopentyllithium<sup>7)</sup> reagiert mit Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 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 Daten<sup>8)</sup> 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 <sup>1</sup>H-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 GaBr<sub>3</sub> 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 Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 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 genannt<sup>8)</sup>.

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 ausweichen<sup>9)</sup>. 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 $C_{44}H_{112}Li_2Si_8Ga_2O_6$
$a = 1094.8(2)$ , $b = 1135.6(2)$ , $c = 1573.1(3)$ pm; $\alpha = 70.75(1)$ , $\beta = 76.22(1)$ , $\gamma = 66.23(2)^\circ$ ; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (No 2 <sup>32</sup> )
$V = 1677.1 \cdot 10^{-30}$ m <sup>3</sup> ; $d_{\text{calc}} = 1.10$ g/cm <sup>3</sup> ; $Z = 1$ ; Meßtemperatur -65 °C; Kristallgröße 0.6 x 0.5 x 0.4 mm
$\mu(\text{Cu-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 26.4$ cm <sup>-1</sup> ; auf die Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da sie keine wesentlichen Änderungen erbrachte
Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius; $\omega$ -Scan; Scan-Breite (1.10 + 0.14tg $\theta$ ) <sup>o</sup> (+ 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung); Meßbereich 3.0 $\leq \theta \leq 55^\circ$ ; -10 $\leq h \leq 11$ ; 0 $\leq k \leq 12$ ; -15 $\leq l \leq 16$ ; obere Grenze der variablen Meßzeit 30 s/Reflex
symmetrieunabhängige Reflexe 4198; Meßwerte mit $I > 3\sigma(I)$ 3785
Programme SHELXS, SHELX76, SHELXTL PLUS <sup>33)</sup> ; Zahl der verfeinerten Parameter 504
$R = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  F_o $ (Einheitsgewicht) 0.036; maximale Restelektronendichte 0.55 · 10 <sup>-30</sup> e/m <sup>3</sup>

Tab. 2. Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Schwingungsparameter (10<sup>-22</sup> m<sup>2</sup>) für **2**. Die  $U(\text{eq})$ -Werte sind berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors<sup>34)</sup>

	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(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 202.9 pm<sup>10)</sup>; [Cl<sub>3</sub>GaC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li · 2THF] · THF 200 pm<sup>11)</sup>; [Ga(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · TMEDA 199 pm<sup>12)</sup>, 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 pm<sup>13)</sup>; Ethyllithium 228.1 pm<sup>14)</sup>; LiAlEt<sub>4</sub> 230.2 pm<sup>15)</sup>]. 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

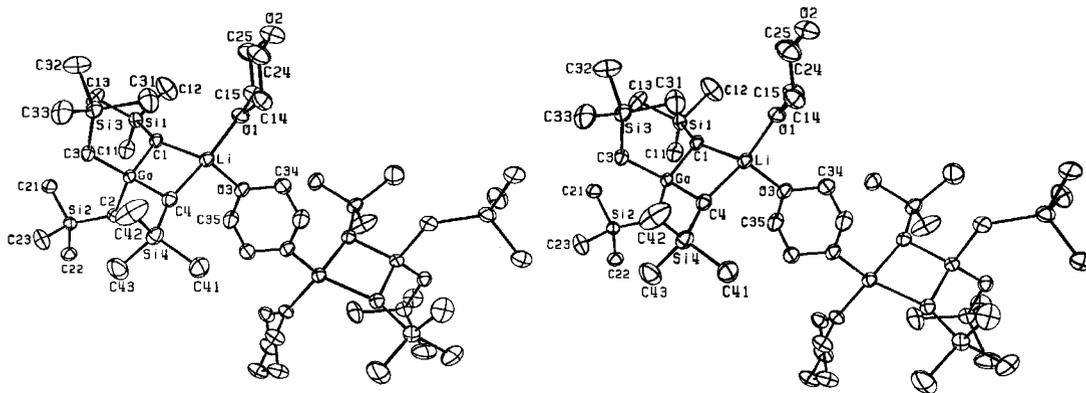


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 (stereoskopische Darstellung)

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 <sub>n</sub> -C <sub>n</sub> 1	186.3(7)	187.5(5)	187.0(10)	186.7(5)
Si <sub>n</sub> -C <sub>n</sub> 2	185.9(10)	187.7(6)	185.8(6)	186.6(6)
Si <sub>n</sub> -C <sub>n</sub> 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)	Si3-C3-Ga	123.2(3)
Si4-C4-Ga	119.1(3)	Si4-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 entsprechen<sup>16</sup>. 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-Bindungen<sup>17</sup> 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 ausweichen<sup>9</sup>. Ergebnisse aus Pulverdaten liegen lediglich für die Tetramethylgallanate des Kaliums und Rubidiums vor<sup>18</sup>, in denen aber offensichtlich isolierte Anionen und Kationen nebeneinander vorliegen. In Halogenalkylgallanaten erfolgt, wie in [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>Ga(μ-Cl)<sub>2</sub>-Li(THF)<sub>2</sub><sup>19</sup> oder [Li(THF)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Ga(Cl)C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] · THF<sup>11</sup>], die Bindung erwartungsgemäß über Halogenatome.

Verbrückende Dioxanmoleküle, wie in 2, wurden bereits häufiger beobachtet; dies führt zur Verknüpfung jeweils zweier Fragmente, wie in (Me<sub>3</sub>Al)<sub>2</sub> · Dioxan<sup>20</sup>, [VO(acac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · Dioxan<sup>21</sup>, [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Li(DME)]<sub>2</sub> · Dioxan<sup>22</sup> und in [Li(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CrCl<sub>3</sub> · 2THF]<sub>2</sub> · Dioxan<sup>23</sup>. In KH(Dioxan)<sub>3</sub> · 1,8-Naphthalintetramethyldiboranat treten dagegen eindimensional unendlich über K-Dioxan-K polymerisierte Ketten auf<sup>24</sup>, ebenso wie in den Lithiumchlorid-Addukten LiCl · Dioxan<sup>25</sup> und LiCl · H<sub>2</sub>O · Dioxan<sup>26</sup> oder in [Me<sub>2</sub>Al(OMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Mg · Dioxan<sup>27</sup>. Ausschließlich terminale Liganden beobachtet man für (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsLi(Dioxan)<sub>3</sub><sup>28</sup>. 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 koordiniert<sup>29)</sup> 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  $-a$ <sup>30)</sup>.

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. GaBr<sub>3</sub> wurde aus Galliummetall und Brom synthetisiert und durch mehrfache Sublimation i. Vak. gereinigt<sup>31)</sup>. Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan erhielten wir daraus entsprechend der Literaturvorschrift<sup>4)</sup>. Zur Darstellung der Lithiumalkyle dienten die Standardverfahren<sup>5,7)</sup>.

**Umsetzung von Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan mit LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> in Pentan/Diethylether:** Eine Suspension von 1.33 g (2.09 mmol) Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan in 20 ml *n*-Pentan wird bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0.80 g (8.50 mmol) LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> 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) GaBr<sub>3</sub> in 50 ml *n*-Pentan tropft man 1.21 g (12.9 mmol) LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, 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. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.12 (SiMe<sub>3</sub>), 0.24 (CH<sub>2</sub>). — IR (Reinsubstanz kapillar zwischen CsBr-Platten; cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2955 s, 2895 sh  $\nu\text{C-H}$ ; 1440 w br., 1405 w br., 1350 w, 1300 vw, 1260 s, 1250 vs  $\delta\text{CH}_3$ ; 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  $\nu\text{GaC}$ ; 400 vw  $\delta\text{SiC}_3$ .

**Umsetzung von Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan mit LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> in Pentan:** Eine Suspension von 1.07 g (1.68 mmol) Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan in 30 ml *n*-Pentan wird bei  $-60^{\circ}\text{C}$  portionsweise mit festem LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (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  $-30^{\circ}\text{C}$  erhält man **2** in Form von farblosen Kristallen. Ausb. 0.56 g (62%, bezogen auf LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>). — Charakterisierung s. unten.

**Synthese von **2**:** Zu einer Lösung von 0.86 g (2.8 mmol) GaBr<sub>3</sub> in 40 ml *n*-Pentan gibt man bei  $0^{\circ}\text{C}$  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) LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> in 20 ml *n*-Pentan. Anschließend läßt man auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 2 h weiter und filtriert. Nach Abkühlen des Filtrats auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erhält man farblose Kristalle von **2**. Ausb. 1.05 g (67%), Zers.-P. (in abgeschlossener Kapillare unter Argon):  $103^{\circ}\text{C}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.16 (Dioxan), 0.30 (SiMe<sub>3</sub>),  $-0.78$  (CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 66.9 (Dioxan), 3.4 (SiMe<sub>3</sub>), 1.2 (CH<sub>2</sub>). — IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1300 m, 1260 sh, 1245 vs  $\delta\text{CH}_3$ ; 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  $\delta\text{SiC}_3$ ; 275 m  $\delta\text{Ga-C}$ . — Raman (Reinsubstanz in Kapillare, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 680 m  $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ ; 605 s  $\nu_s\text{SiC}_3$ ; 470 m  $\nu_s\text{Ga-C}$ .

C<sub>22</sub>H<sub>56</sub>GaLiO<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> (monomer) (557.7) Ber. Li 1.2 Ga 12.5  
Gef. Li 1.0 Ga 12.4  
Molmasse 533 (kryoskop. in Benzol)

**Umsetzung von Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan mit LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> in Diethylether/Pentan:** 0.95 g (1.5 mmol) Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan, suspendiert in 20 ml *n*-Pentan, werden bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0.47 g (6.0 mmol) LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> 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 LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>) **3**. — Die Charakterisierung entspricht Lit.<sup>8)</sup>.

**Umsetzung von Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan mit LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> in Pentan:** Eine Suspension von 1.11 g (1.75 mmol) Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan in 10 ml *n*-Pentan wird bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0.54 g (7.0 mmol) LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> in 30 ml *n*-Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man 30 min weiter, filtriert und kühlt das Filtrat auf  $-30^{\circ}\text{C}$  ab. Man erhält farblose Kristalle von **4**, die noch mit LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> verunreinigt sind. Ausb. 0.42 g.

**Darstellung von Lithium-tetraneopentylgallanat-Dioxan (**4**):** 1.25 g (4.04 mmol) GaBr<sub>3</sub>, gelöst in 30 ml *n*-Pentan, werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 0.38 ml (4.5 mmol) Dioxan versetzt. Dazu tropft man unter Lichtausschluß bei unveränderter Temp. 1.26 g (16.2 mmol) LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>, 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  $-30^{\circ}\text{C}$  führt zu farblosen, luftempfindlichen Kristallen von **4**, die aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums noch mit bis zu 10% **3** verunreinigt sind. Ausb. 1.24 g (68%), Zers.-P.  $72^{\circ}\text{C}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.10 (Dioxan), 1.29 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.59 (CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 66.9 (Dioxan), 35.3 (CH<sub>3</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 33.3 (CC<sub>3</sub>). — IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1360 s, 1300 m, 1260 m, 1230 m br.  $\delta\text{CH}$ ; 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  $\nu\text{CH}_3$  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  $\delta\text{C}_3\text{C}$ .

C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>GaLiO<sub>2</sub> (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 / Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan: 68317-89-5 / LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>: 1822-00-0 / GaBr<sub>3</sub>: 13450-88-9 / LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>: 7412-67-1

<sup>1)</sup> W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1113.

<sup>2)</sup> W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **364** (1989) 289.

<sup>3)</sup> W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 139.

<sup>4)</sup> J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 220.

<sup>5)</sup> C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley Jr., J. P. Oliver, K. Butcher, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 95.

<sup>6)</sup> O. T. Beachley Jr., R. G. Simmons, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1021.

<sup>7)</sup> R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3359.

- <sup>8)</sup> O. T. Beachley Jr., J. C. Pazik, *Organometallics* **7** (1988) 1516.
- <sup>9)</sup> 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.
- <sup>10)</sup> 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.
- <sup>11)</sup> 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.
- <sup>12)</sup> R. B. Hallock, W. E. Hunter, J. L. Atwood, O. T. Beachley Jr., *Organometallics* **4** (1985) 547.
- <sup>13)</sup> E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **21** (1970) 265.
- <sup>14)</sup> H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 291.
- <sup>15)</sup> R. L. Gerteis, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 872.
- <sup>16)</sup> Li-H-Abstände diskutierten wir bereits früher: W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **570** (1989) 37.
- <sup>17)</sup> 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.
- <sup>18)</sup> R. Wolfrum, G. Sauermann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **18** (1969) 27.
- <sup>19)</sup> A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1776.
- <sup>20)</sup> J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5362.
- <sup>21)</sup> K. Dichmann, G. Hamer, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1295.
- <sup>22)</sup> W. J. Evans, R. Dominguez, K. R. Levan, R. J. Doedens, *Organometallics* **4** (1985) 1836.
- <sup>23)</sup> B. Müller, J. Krausse, *J. Organomet. Chem.* **44** (1972) 141.
- <sup>24)</sup> H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5027.
- <sup>25)</sup> F. Durant, Y. Gobillon, P. Piret, M. van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **75** (1966) 52.
- <sup>26)</sup> F. Durant, M. Griffe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **77** (1968) 557.
- <sup>27)</sup> J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) 53.
- <sup>28)</sup> 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.
- <sup>29)</sup> Ausnahme möglicherweise Ga(Dioxan)<sub>2</sub>Cl; allerdings sehr mangelhafte Strukturbestimmung; F. M. Brewer, J. R. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **23** (1961) 45.
- <sup>30)</sup> 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.
- <sup>31)</sup> Privatmitteilung J. Weidlein.
- <sup>32)</sup> *International Tables for X-ray Crystallography*, 3. Aufl., Bd. 1, The Kynoch Press, Birmingham 1969.
- <sup>33)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976; SHELXTL-PLUS-Programmpaket, Nicolet Instrument Corporation, 1988.
- <sup>34)</sup> 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]