

Das Tetraalkyldigallan-Radikalanion $[R_2Ga^{\cdot-}GaR_2]^-$ [$R = CH(SiMe_3)_2$] mit langer Einelektron- π -Bindung [☆]

Werner Uhl ^a, Uwe Schütz ^a, Wolfgang Kaim ^b, Eberhard Waldhör ^b

^a Fachbereich Chemie der Universität, Postfach 2503, D-26111 Oldenburg, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

Eingegangen den 6. April 1995

Abstract

The electron transfer reaction of $[(Me_3Si)_2CH]_2Ga-Ga[CH(SiMe_3)_2]_2$ **1** with ethyl lithium yields thin layers of dark red (almost black) crystals of the corresponding radical anion $[R_2Ga^{\cdot-}GaR_2]^-$ **2** with $[Li(TMEDA)_2]^+$, $[Li(DME)_3]^+$ or $[Li(trimethyltriazinane)_2]^+$ as a counterion. EPR spectroscopic study of **2** reveals temperature-dependent ^{69}Ga , ^{71}Ga and ^{29}Si hyperfine splitting with extreme line broadening. Together with the unusually large absolute values $a(^{69,71}Ga) > 5.7$ mT at 300 K the pronounced temperature dependence of the coupling constants suggests a shallow energy minimum for the planar structure of the $[Li(triazinane)_2]^+$ salt observed by X-ray crystallography. The Ga–Ga bond length amounts to 240.1(1) pm, which is 14 pm shorter than in neutral **1** which has a Ga–Ga single bond.

Zusammenfassung

Die Elektronenübertragungsreaktion des $[(Me_3Si)_2CH]_2Ga-Ga[CH(SiMe_3)_2]_2$ **1** mit Ethyllithium ergibt nahezu schwarze, in dünnen Schichten dunkelrote Kristalle des entsprechenden Radikalanions $[R_2Ga^{\cdot-}GaR_2]^-$ **2** mit den Gegenionen $[Li(TMEDA)_2]^+$, $[Li(trimethyltriazinane)_2]^+$ oder $[Li(DME)_3]^+$. Die ESR-Spektren zeigen temperaturabhängige ^{69}Ga , ^{71}Ga - und ^{29}Si -Hyperfeinkopplungen mit einer bemerkenswerten anisotropen Linienverbreiterung. Zusammen mit den ungewöhnlich großen Werten von $a(^{69,71}Ga) > 5.7$ mT bei 300 K spricht die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten für ein flaches Energieminimum der im Festkörper beobachteten, im Molekülzentrum planaren Struktur des $[Li(triazinane)_2]^+$ -Salzes. Mit 240.1(1) pm ist die Ga–Ga-Bindung in **2** im Vergleich zum Edukt **1** mit Ga–Ga-Einfachbindung um 14 pm verkürzt.

Keywords: Gallium; Radicalanion; ESR spectroscopy; X-ray structure

1. Einleitung

Während zur Chemie des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialans(4) mit Aluminium–Aluminium-Bindung [1] ausführliche Untersuchungen vorliegen [2–4], sind die chemischen Eigenschaften des entsprechenden Digallans(4) **1** mit Gallium–Gallium-Bindung [5] bisher wenig untersucht. Wir berichteten bisher lediglich über eine Metathesereaktion zwischen **1** und dem ebenfalls sperrigen $(Me_3Si)_3SiTe-TeSi(SiMe_3)_3$ [6] sowie über eine Insertionsreaktion mit Et_3Pte [7], die beide zu

monomeren elementorganischen Galliumtelluriden führten. Power et al. beschrieben ein Tri(isopropyl)phenyl-substituiertes Digallan(4) [8], das mit elementarem Lithium ein Radikalanion ergibt [8].

Gegenwärtig untersuchen wir eingehend die Reaktivität von **1** gegenüber Lithium-organischen Verbindungen. Neopentyl- oder Trimethylsilyl-methylolithium reagieren als Reduktionsmittel [9] mit dem zu **1** analogen Dialan(4) unter Elektronentransfer und Bildung des entsprechenden Dialan-Radikalanions, in dem das ungepaarte Elektron aufgrund der ESR-spektroskopischen Ergebnisse das π -Orbital der Al–Al-Bindung besetzt [4,10]. Sterisch weniger anspruchsvoll substituierte Li-Alkyle wie Methylolithium bzw. nach einer β -Eliminierung Ethyllithium und *tert*-Butyllithium ergeben

[☆] Herrn Prof. Dr. H. Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding author.

Addukte, sterisch anspruchsvoller substituierte wie $\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$ oder $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ führen zu Deprotonierungsreaktionen unter Bildung eines fünfgliedrigen Heterozyklus [3].

2. Umsetzung von 1 mit Ethyllithium

Methylolithium reagiert in einer n-Pentan/Tetramethylethylendiamin-Mischung mit **1** unübersichtlich zu mehreren bisher nicht sicher identifizierten Produkten. Überschüssiges Ethyllithium führt dagegen unter gleichen Bedingungen bei -40°C zu einer Suspension mit einem roten Niederschlag, der ab -10°C eine dunkelblaue Farbe annimmt. Nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Diethylether isoliert man einen nahezu schwarzen Feststoff (**2**), der in sehr dünnen Schichten rötlich durchscheint, und bei dem es sich nach den ESR-Spektren, der Elementaranalyse und einer Kristallstrukturbestimmung um das Radikalanion des Edukts **1** handelt (Gl. 1). Ethyllithium reagiert somit gegenüber dem Digallan(4) **1** nicht unter Übertragung eines Hydridions wie mit dem entsprechenden Dialan(4), sondern unter Elektronentransfer; der Verbleib des dabei gebildeten Ethylradikals wurde nicht untersucht. Die mit Tetramethylethylendiamin (TMEDA) erhaltenen Kristalle von **2** waren für eine Kristallstrukturbestimmung ungeeignet; wir führten daher auch Umsetzungen in Gegenwart der zur Komplexbildung des Li-Atoms notwendigen Chelatbildner 1,3,5-Trimethyltriazin (CH_2NMe_3) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) durch. Der Reaktionsverlauf entspricht dem beschriebenen, mit DME bleibt die rote Farbe des Niederschlags allerdings bis annähernd Raumtemperatur erhalten. Mit dem Kronenether 12-Krone-6 tritt zwar anfänglich die immer beobachtete Farbänderung nach rot ein, beim Erwärmen ist das Produkt aber in Gegenwart des Chelatliganden offensichtlich unbeständig, und die Lösung nimmt wieder die Farbe des Digallans **1** an; man isoliert ausschließlich den Kronenether und das Edukt **1** jeweils in reiner Form.

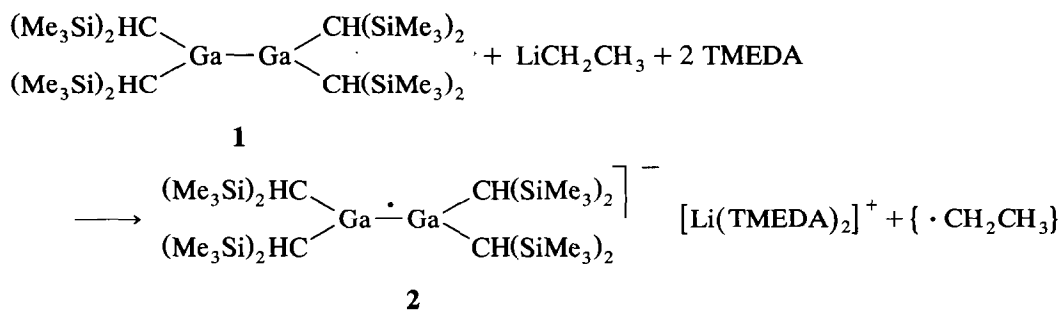
Alle Derivative des Radikalanions **2**, im besonderen Maße aber das DME-Etherat, sind außerordentlich luftempfindlich, und bereits Spuren von Sauerstoff führen in Lösung zur Zersetzung, wobei das Edukt **1**

vollständig zurückgebildet wird. Unter Argon sind etherische Lösungen dagegen mehrere Tage bei Raumtemperatur haltbar. Die Kristalle sind etwas beständiger, an Luft zersetzen sie sich aber dennoch innerhalb von fünf Minuten vollständig. Thermische Zersetzung tritt unter Argon zwischen 133 und 146°C ein. In den UV/VIS-Spektren beobachtet man neben den auf die Substituenten zurückgehenden Absorptionen bei 250 nm, zwei Absorptionen bei 360 und 550 nm, von denen die bei 360 nm auch im Edukt **1** auftritt und für eine Ga–Ga- σ -Bindung charakteristisch ist [5]. Extinktionskoeffizienten wurden nicht ermittelt, da die verdünnten Proben in den UV-Spektrometern rasch ihre blaue Farbe verlieren.

3. ESR-Spektren

Das ESR-Spektrum von **2** in DME-Lösung (DME = 1,2-Dimethoxyethan) ist gekennzeichnet durch eine große Gesamtbreite und durch die sehr unterschiedlichen, temperaturabhängigen Linienbreiten einzelner Hyperfein-Komponenten (Abb. 1). Die starken Linienbreitenvariationen, insbesondere in den äußeren Bereichen des Spektrums, sind auf eine "anisotrope Linienverbreiterung" [11] zurückzuführen, d.h. auf ungenügende Ausmittlung anisotroper Beiträge von g- und A-Tensor, selbst noch bei 310 K. Begünstigt wird dieser Effekt durch das relativ kurze Zeitfenster der ESR-Spektroskopie (ca. 10^{-7} s) sowie durch die hohe Anisotropie des Trägheitsmoments von annähernd axial-symmetrischen Radikalen mit schweren Elementen [4,12]: Während entlang der Ga–Ga-Achse ein vergleichsweise niedriges Trägheitsmoment vorausgesetzt werden kann, bewirken die im Vergleich zu Aluminiumatomen [4] deutlich schwereren Galliumzentren hohe Trägheitsmomente senkrecht zu dieser Achse. Als Folge sind teilweise sehr langsame Rotationskorrelationszeiten in Lösung und damit anisotrop verbreiterte Linien zu erwarten, wobei die Linienbreite mit der Kernspinnquantenzahl korreliert [11] und der Effekt bei tiefen Temperaturen besonders ausgeprägt ist (Abb. 1).

Die große Gesamtbreite des Spektrums bei Raumtemperatur ist eine Konsequenz der ungewöhnlich großen Kopplungskonstanten der beiden natürlich vork-



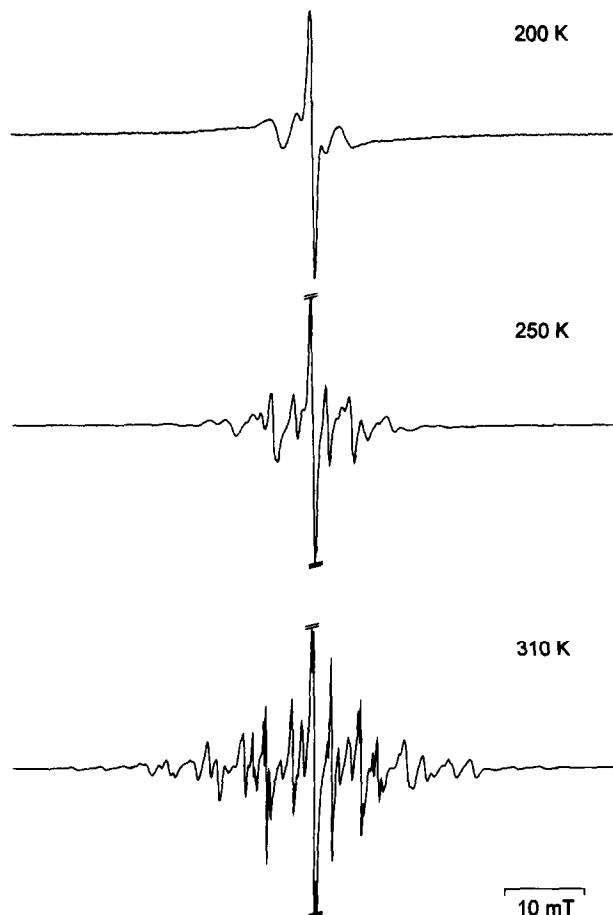


Abb. 1. ESR-Spektrum von **2** bei 200 K (oben), 250 K (Mitte) und 310 K (unten). In den beiden unteren Spektren ist die sehr intensive Mittellinie gekappt.

ommenden Galliumisotope ^{69}Ga (60.1%; $I = 3/2$) und ^{71}Ga (39.9%; $I = 3/2$), welche hier wegen der Gegenwart zweier äquivalenter Zentren drei Spezies mit den Isotopenkombinationen $^{69}\text{Ga}/^{69}\text{Ga}$ (36.1%), $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ (48.0%) und $^{71}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ (15.9%) liefern [8,13]. Die magnetischen Momente und damit auch die Kopplungskonstanten unterscheiden sich um den Faktor 1.27 zugunsten von ^{71}Ga .

Mit $a(^{69}\text{Ga}) = 5.74$ mT und $a(^{71}\text{Ga}) = 7.28$ mT bei 300 K sind diese Werte um etwa zwei Drittel größer als bei $\text{Ga}_2(\text{Trip})_4^-$ (3.54 und 4.39 mT; Trip = Triisopropylphenyl) [8] und um ein mehrfaches höher als in ein- und zweikernigen Organogallan-Komplexen radikalischer Liganden [13,14]. Die große Hyperfeinaufspaltung für **2** im Vergleich zur Triisopropylphenyl-Verbindung legt einen erhöhten *s*-Anteil des einfach besetzten Molekülorbitals nahe, was hier vermutlich durch energetisch leicht erreichbare und thermisch entsprechend anregbare nichtplanare Konfigurationen an den Ga-Zentren verursacht wird [15]. Im Einklang mit dieser durch den stark verlängerten Ga–Ga-Abstand in **2** gestützten Hypothese stehen die bei tiefen Tempera-

turen deutlich niedrigeren $^{69,71}\text{Ga}$ -Kopplungskonstanten (Abb. 1). Bei 200 K betragen die Werte $a(^{69}\text{Ga}) = 4.28$ mT und $a(^{71}\text{Ga}) = 5.45$ mT, die den Werten für das $\text{Ga}_2(\text{Trip})_4^-$ bei 298 K [8] erheblich näherkommen. Der Gradient für die lineare Temperaturabhängigkeit in **2** beträgt $da(^{69}\text{Ga})/dT = 0.033$ mT K^{-1} .

Die ungewöhnlich große Metall-Hyperfeinwechselwirkung im Vergleich zum Aluminium-Analogen zeigt sich auch dadurch, daß der Quotient $a(\text{M})/A_{\text{iso}}(\text{M})$ (A_{iso} : berechnete isotrope Hyperfeinkopplungskonstante [11]) für die Ga-Verbindung **2** 5.74 mT/ 435.68 mT = 0.0132 (Isotop ^{69}Ga bei 300 K) beträgt, während sich für das entsprechende Dialanradikalanion lediglich 1.11 mT/ 139.55 mT = 0.0080 ergibt. Die für die nicht stark verbreiterten Linien von **2** beobachtete (Abb. 2) ^{29}Si -Kopplungskonstante (4.7% natürliche Häufigkeit; $I = 1/2$) liegt mit 0.53 mT in der gleichen Größenordnung wie beim Al-Analogen (0.435 mT [4]); die Übertragung von Spin aus dem halbgefüllten π -Orbital der Ga–Ga-Bindung erfolgt auch hier durch konformativ begünstigte $\pi/\sigma_{\text{C-Si}}$ -Hyperkonjugation zu allen acht C–Si-Bin-

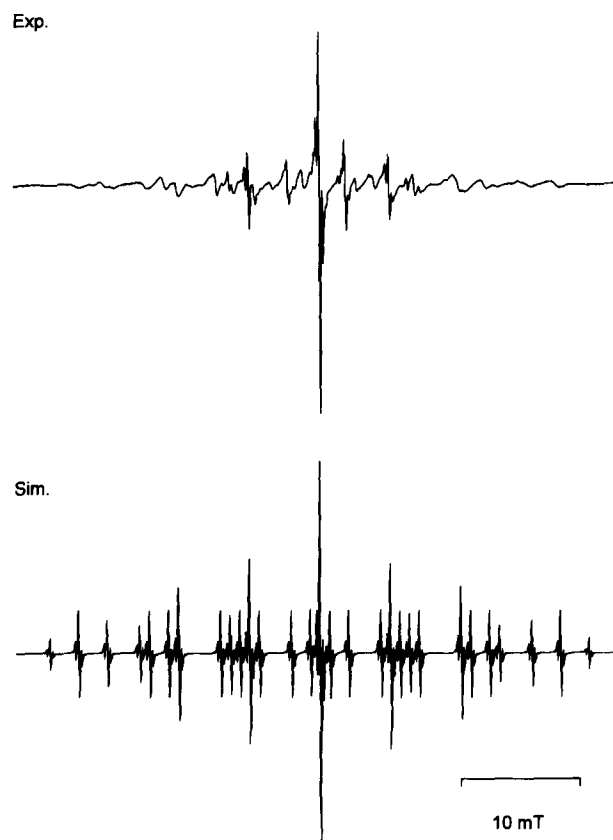


Abb. 2. Vollständiges ESR-Spektrum von **2** bei 310 K (oben) sowie die Computersimulation (unten) bei Verwendung der Werte im Text und einer einheitlichen Linienbreite von 0.09 mT. Anisotrope Linienverbreiterung und unsymmetrische Linienverschiebungen aufgrund von "second order" Effekten sind im Simulationsprogramm nicht berücksichtigt.

dungen der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten [16]. In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, in der die Methinprotonen in der zentralen Molekülebene und damit in einer π -Knotenebene liegen, wird im ESR-Spektrum keine ^1H -Kopplung beobachtet.

Eine weitere Folge der großen Kopplungskonstanten ist die deutliche Manifestation von Effekten zweiter Ordnung ("second-order"-Phänomene [11]), d.h. wegen der nicht mehr zu vernachlässigenden Größe von $a(^{69}\text{Ga})$ und vor allem $a(^{71}\text{Ga})$ gegenüber dem angelegten Magnetfeld von ca. 340 mT treten trotz einheitlicher Kopplungskonstanten unterschiedliche Linienabstände auf (Abb. 2). Entsprechend Gleichung (2) lassen sich die Verschiebungen zwischen tatsächlichen und virtuellen, d.h. ohne Einbeziehung von "second-order"-Effekten simulierten (Abb. 2) Linienpositionen berechnen. Die nach Gleichung (2) erhaltenen Differenzen ΔB werden bei einem Vergleich der Spektren in Abb. 2 beobachtet.

$$\Delta B = -\frac{a}{2B} [I(I+1) - m_l^2] \quad (2)$$

(ΔB : "second-order"-Verschiebung; B : Resonanzfeld; a : Kopplungskonstante; I : Kernspin; m_l : Kernspinquanzenzahl).

Anders als die ungewöhnlich großen Gallium-Kopplungskonstanten liefert der isotrope g -Faktor von 2 zunächst keinen deutlichen Hinweis darauf, daß hier die Metallatome mit ihrer relativ hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten als Hauptzentren der Spinverteilung vorliegen. Ursache für die vergleichsweise geringe Abweichung des gemessenen ($g = 2.0037$) vom Wert des freien Elektrons ($g = 2.0023$) ist vermutlich der überwiegende π -Charakter des einfach besetzten Molekülorbitals; allerdings ist dieser g -Faktor signifikant größer als der des analogen Dialan-Radikalanions mit 2.0025 [4].

4. Kristallstruktur von 2 [$\text{Li}(\text{Triazinan})_2$]

Einkristalle von 2 mit dem Gegenion [$\text{Li}(\text{Triazinan})_2$] $^+$ erhielten wir durch Umkristallisieren aus Diethylether. Es kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Tabelle 1 enthält die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie zur Strukturbestimmung, Tabelle 2 die Ortskoordinaten sowie die isotropen Auslenkungsparameter der Atome außer Wasserstoff.

Sowohl das $\text{Li}(\text{Triazinan})_2$ -Kation als auch das Digallan-Radikalanion besetzen mit dem Li-Atom bzw. dem Mittelpunkt zwischen beiden Ga-Atomen ein kristallographisches Inversionszentrum. Daher ist das Molekülzentrum des Anions mit Ga, C1 und C2 sowie den dazu symmetrieäquivalenten Atomen (Abb. 3)

Tabelle 1

Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturlösung von 2

<i>Kristalldaten:</i>	
Formel	$\text{C}_{40}\text{H}_{106}\text{Ga}_2\text{LiN}_6\text{Si}_8$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$; Nr. 2 [17]
Z	1
Meßtemperatur (°C)	20
d_{calc} (g cm^{-3})	1.060
a (pm)	1152.1(3)
b (pm)	1299.7(3)
c (pm)	1305.4(3)
α (°)	101.544(8)
β (°)	108.72(1)
γ (°)	109.84(1)
V (10^{-30} m^3)	1633.3(6)
μ (10^2 m^{-1})	10.00
Ungefähre Kristallabmessungen (mm)	$1.0 \times 0.6 \times 0.5$
<i>Datensammlung:</i>	
Gerät: Vierkreisdiffraktometer	AED 2
Strahlung: Mo K α , Graphitmonochromator	
Meßbereich	$3.5 \leq 2\theta \leq 52^\circ$
Gemessener Bereich des reziproken Raums	$0 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 15$
Scann-Modus	ω -2 θ
Symmetrieunabhängige Reflexe	6376
Meßwerte $F > 4\sigma(F)$	4900
<i>Auswertung:</i>	
Programm: SHELXTL, SHELXL-93 [18];	
Strukturlösung durch direkte Methoden;	
Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturparametern	
Zahl der verfeinerten Parameter	306
$R = \sum \ F_o\ - F_c / \sum F_o $ ($I > 2\sigma(I)$)	0.059
$wR^2 = \{ \sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$ (alle Daten)	0.179
Max. Restelektronendichte (10^{30} e m^{-3})	0.895
Min. Restelektronendichte (10^{30} e m^{-3})	-0.272

Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-_____, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

ebenso wie in der analogen Al-Verbindung [9] oder annähernd in dem $[\text{Ga}_2\text{Trip}_4]^+$ [8] ideal planar. Bereits im Digallan(4) 1 hatten wir eine nahezu planare Struktur beobachtet; die maximale Abweichung der Torsionswinkel über die Ga–Ga-Bindung von 0 bzw. 180° belief sich auf lediglich 8° [5]. Der Ga–Ga-Abstand hat sich im Vergleich zum Edukt 1 (254.0 pm) [5] in Übereinstimmung mit der Besetzung eines π -Orbitals der Ga–Ga-Bindung mit einem Elektron um 14 pm auf 240.1(1) pm (Tabelle 2) verkürzt. Diese Verkürzung

Tabelle 2

Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit von **2**. Die Numerierung der Atome ist den Abb. 3 und 4 zu entnehmen

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Ga	0.51293(4)	0.56310(3)	0.44460(3)	5.41(2)
C(1)	0.3687(4)	0.5555(4)	0.2971(3)	5.85(9)
Si(1)	0.3088(1)	0.4267(1)	0.1684(1)	8.13(4)
C(11)	0.242(1)	0.447(1)	0.0298(6)	19.7(5)
C(12)	0.1704(8)	0.2954(6)	0.1655(7)	13.7(3)
C(13)	0.4430(7)	0.3773(7)	0.1631(6)	14.1(3)
Si(2)	0.2287(1)	0.5885(1)	0.3143(1)	7.53(4)
C(21A) ^a	0.081(2)	0.549(2)	0.175(2)	9.4(5)
C(21B)	0.123(4)	0.619(4)	0.200(3)	29(2)
C(22A)	0.291(2)	0.752(2)	0.372(2)	10.5(4)
C(22B)	0.282(2)	0.707(3)	0.445(3)	29(2)
C(23A)	0.164(1)	0.524(1)	0.406(1)	9.5(4)
C(23B)	0.095(3)	0.452(2)	0.325(3)	21(1)
C(2)	0.6997(4)	0.7014(4)	0.4956(4)	6.4(1)
Si(3)	0.7124(1)	0.8468(1)	0.5630(1)	8.26(4)
C(31)	0.6120(8)	0.8415(6)	0.6514(6)	12.4(2)
C(32)	0.656(1)	0.9155(6)	0.4563(6)	14.2(3)
C(33)	0.8907(8)	0.9520(6)	0.6754(7)	15.4(3)
Si(4)	0.7861(1)	0.6949(1)	0.3982(1)	8.51(4)
C(41)	0.9694(7)	0.8089(8)	0.4706(9)	18.8(4)
C(42)	0.7986(7)	0.5550(6)	0.3546(7)	12.6(2)
C(43)	0.700(1)	0.7154(9)	0.2613(7)	14.8(3)
N(1)	0.6676(5)	0.1428(5)	0.1610(5)	10.5(1)
C(14)	0.7615(5)	0.0919(5)	0.1579(5)	9.9(2)
C(15)	0.703(1)	0.208(1)	0.2822(8)	18.5(4)
N(2)	0.7147(5)	0.0263(4)	0.0366(5)	11.5(2)
C(24)	0.7162(8)	0.1049(7)	-0.0311(6)	13.1(3)
C(25A) ^a	0.782(4)	-0.056(3)	0.040(4)	15(1)
C(25B)	0.811(5)	-0.019(3)	0.010(4)	14.1(8)
N(3)	0.6224(6)	0.1501(7)	-0.0214(6)	13.0(2)
C(34)	0.6711(8)	0.2189(6)	0.0950(8)	12.9(3)
C(35)	0.601(1)	0.213(1)	-0.103(1)	28.3(9)
Li	0.5000	0.0000	0.0000	10.8(4)

^a Die Methylgruppen an Si(2) und an N(2) wurden auf gesplitteten Positionen verfeinert.

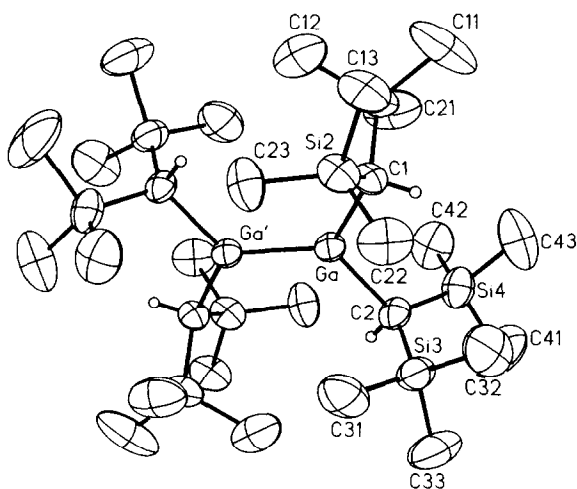


Abb. 3. Darstellung eines Digallanradikalanions in **2**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Auf die Wiedergabe der Methylwasserstoffatome wurde zur besseren Übersicht verzichtet.

entspricht den Veränderungen im analogen Al-System (266.0(1) [1] auf 253 (1) pm [9]); bei den Tri(isopropyl)phenylgallium-Verbindungen fällt die Verkürzung dagegen um 17 pm deutlicher aus (251.5(3) auf 234.3(2) pm [8]), und der Ga–Ga-Abstand ist mit 6 pm signifikant kürzer als in **2**. Möglicherweise stehen damit die bereits bei den ESR-Spektren diskutierten ungewöhnlich großen Kopplungskonstanten zu den Ga-Atomen im Zusammenhang, die sich auf eine mit geringem Energieaufwand erreichbare Abweichung von der Planarität zurückführen lassen.

Die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen ordnen sich so an (Abb. 3), daß die zentralen Methinprotonen nahezu ideal mit den Ga-Atomen in einer Ebene liegen und die Torsionswinkel Ga(a)–Ga–C–H bzw. Ga(a)–Ga–C–H₂ mit -179.5 bzw. 4.4° nur geringfügig von den Werten 180° bzw. 0° abweichen. Die Galliumatome sind planar von den beiden Kohlenstoffatomen C1 und C2 sowie dem jeweils anderen Ga-Atom umgeben und weichen nur um 0.3 pm von der aus diesen Atomen gebildeten Ebene ab. Die Ga–C-Bindungen sind im

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **2**

(a) Bindungslängen			
Ga–Ga' ^a	240.1(1)	C1–Si1	185.7(4)
Ga–C1	205.9(4)	C1–Si2	187.0(4)
Ga–C2	206.9(4)	C2–Si3	185.2(5)
		C2–Si4	185.5(4)
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
Nn–Cn4	145.4(7)	147.8(9)	141(1)
Nn–Cn5	148.1(9)	152(4); 151(4)	147(1)
N1–C34	143.5(9)	N3–C24	142(1)
N2–C14	145.7(7)	Li–N2	225.1(5)
Li–N1	223.4(5)	Li–N3	211.5(6)
(b) Bindungswinkel			
Ga'–Ga–C1	128.5(1)	C1–Ga–C2	111.5(2)
Ga'–Ga–C2	120.0(1)	Ga–C2–Si3	115.0(2)
Ga–C1–Si1	114.4(2)	Ga–C2–Si4	116.8(2)
Ga–C1–Si2	115.9(2)	Si3–C2–Si4	115.8(2)
Si1–C1–Si2	113.8(2)		

^a Das Atom Ga' wurde durch die Symmetrieoperation ($-x+1$; $-y+1$; $-z+1$) erzeugt.

Vergleich zum Edukt **1** (199.6 pm [5]) auf 206.4 pm (Tabelle 2) sehr stark verlängert; dies läßt sich zum einen mit der aufgrund der kürzeren Ga–Ga-Bindung höheren sterischen Wechselwirkung zwischen den sperrigen Substituenten, zum anderen aber auch auf die wegen der Besetzung des π -Orbitals mit einem Elektron geringere Hyperkonjugation zwischen den C–Si-Bindungen und den Ga-Atomen zurückführen. Die C–Si-Bindungen zu den α -Kohlenstoffatomen sind in Übereinstimmung damit von im Mittel 188.2 pm in **1** auf 185.9 pm in **2** verkürzt.

Das Numerierungsschema des Li(Triazinan)₂-Kations in **2** ist in Abb. 4 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen den erwarteten Werten. Wie in anderen Addukten des Triazinans an Lithium [19] ist das Kation sechsfach durch Stickstoffatome koordiniert, und man beobachtet einen kurzen (211.5 pm) und zwei lange Li–N-Abstände (223.4 bzw. 225.1 pm).

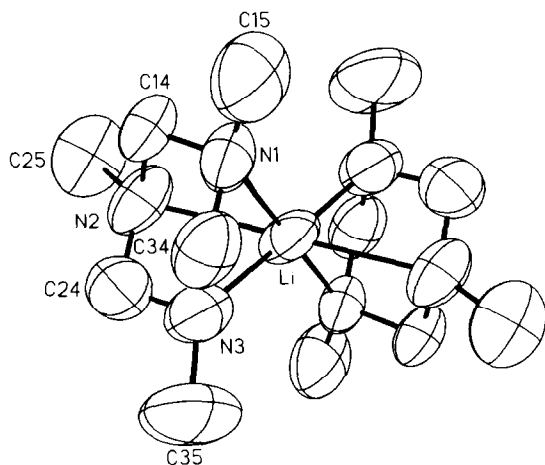


Abb. 4. Das Li(Triazinan)₂-Kation in **2**. Die Darstellung entspricht Abb. 2.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in auf üblichem Weg getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt (n-Pentan über LiAlH₄; Diethylether und DME über Na/Benzophenon; Trimethyltriazinan und TMEDA über Na destilliert und über Molsieb aufbewahrt). **1** erhielten wir nach [5], Ethyllithium nach [20].

Die drei Derivative **2** [Li(TMEDA)₂], **2** [Li(Triazinan)₂] und **2** [Li(DME)₃] wurden jeweils nach der gleichen Vorschrift synthetisiert: Eine Lösung von etwa 0.5 g des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallans(**4**) **1** in n-Pentan und 1 bis 2 ml des Chelatbildners (Überschuß) wird bei -60°C mit der doppelten stöchiometrischen Menge Ethyllithium in Benzol versetzt. Die zunächst rote Suspension färbt sich beim Erwärmen langsam dunkelblau. Bis 10°C wird im Kühlbad erwärmt und anschließend noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der dunkelblau Niederschlag wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und aus Diethylether umkristallisiert, wobei sich immer ein Teil des Produkts zum Edukt zersetzt, so daß die Ausbeuten an Rohprodukt immer sehr viel größer sind als an dem nach Umkristallisieren isolierten Produkt. Aus dem Filtrat der Reaktionslösung erhält man 20 bis 50% des Edukts zurück. **2** [Li(TMEDA)₂]: Ausbeute: 32%; schwarze, äußerst luftempfindliche Kristalle. Zers.-P. (unter Argon): 137° . ESR-Spektrum: völlig identisch zu **2** [Li(Triazinan)₂] (siehe unten). IR-Spektrum (Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; cm^{-1}): 1289w, 1248s δCH_3 ; 1282vw, 1159w, 1127w, 1098vw, 1067w νCN , νCC (TMEDA); 1030sh, 1013s δCH ; 949w, 928w, 916w, 893w, 843vs, 772s, 752m $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$; 683m, 664s $\nu_{\text{as}}\text{SiC}$; 606w $\nu_{\text{s}}\text{SiC}$; 505m, 490m, 471w, 461w νGaC , δCN ; 343 δSiC . **2** [Li(Triazinan)₂]: Ausbeute: 35%; schwarze, äußerst luftempfindliche Kristalle. Zers.-P. (unter Argon): 146°C . ESR-Spektrum (DME, 300 K): siehe Abb. 1; $g = 2.0037$; $a(^{69}\text{Ga}) = 5.74 \text{ mT}$; $a(^{71}\text{Ga}) = 7.28 \text{ mT}$; $a(^{29}\text{Si}) = 0.53 \text{ mT}$. UV/VIS (Diethylether): $\lambda = 357$; 550 nm; wegen der leichten Zersetzlichkeit werden keine Extinktionskoeffizienten angegeben. IR-Spektrum (Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; cm^{-1}): 1273m, 1248s δCH_3 ; 1159w, 1117s, 1084w 1049sh νCN (Triazinan); 1015s δCH ; 955w, 937w, 930w, 914w, 891w, 841vs, 772m, 756m $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$; 683sh, 664s $\nu_{\text{as}}\text{SiC}$; 621sh, 606w $\nu_{\text{s}}\text{SiC}$; 556vw, 505m, 490w, 461m νGaC , δCN ; 343vw δSiC .

2 [Li(DME)₃]: Ausbeute: 28%; schwarze, äußerst luftempfindliche Kristalle. Zers.-P. (unter Argon): 133°C . IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1290vw, 1277vw, 1258m, 1248s δCH_3 ; 1208vw, 1192w, 1157w, 1125w, 1084m νCO , νCC (DME); 1015s δCH ; 995w, 928w, 916w, 893w, 843vs, 770m, 756m, 731sh $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$; 683sh, 664s $\nu_{\text{as}}\text{SiC}$; 608w $\nu_{\text{s}}\text{SiC}$; 505w, 488w, 461w νGaC ; δCO ; 341vw δSiC .

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. S. Pohl und Herrn W. Saak danken wir für die Sammlung des Datensatzes am Diffraktometer.

Literatur

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch.*, **43b** (1988) 1113.
 [2] W. Uhl, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1449.
 [3] Umsetzungen mit Li-Alkylen: W. Uhl und A. Vester, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 941; W. Uhl, H.H. Karsch, U. Schütz und A. Vester, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 2637; Insertionsreaktionen: W. Uhl, A. Vester und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, **443** (1993) 9; W. Uhl und U. Schütz, *Z. Naturforsch.*, **49b** (1994) 931; W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller und M. Heckel, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 1587.
 [4] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim und J. Poppe, *J. Organomet. Chem.*, **454** (1993) 9.
 [5] W. Uhl, M. Layh und T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.*, **364** (1989) 289.
 [6] W. Uhl, M. Layh, G. Becker, K.W. Klinkhammer und T. Hildenbrand, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 1547.
 [7] W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Organometallics*, **14** (1995) 1073.
 [8] X. Re, R.A. Bartlett, M.M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B.E. Sturgeon und P.P. Power, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 761; Eine analoge Al-Verbindung: R.J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M.M. Olmstead, H. Hope, B.E. Sturgeon und P.P. Power, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 2983.
 [9] W. Kaim, *Top. Curr. Chem.*, **169** (1994) 231.
 [10] C. Pluta, K.R. Pörschke, C. Krüger und K. Hildenbrand, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 451.
 [11] J.A. Weil, J.R. Bolton und J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, 1994; B.A. Goodman und J.B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **13** (1970) 135.
 [12] W. Kaim, *Z. Naturforsch.*, **36b** (1981) 150.
 [13] W. Kaim, *Z. Naturforsch.*, **36b** (1981) 677.
 [14] W. Kaim und W. Matheis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 597; S. Hasenzahl, W. Kaim und T. Stahl, *Inorg. Chim. Acta*, **225** (1994) 23.
 [15] A. Begum, A.R. Lyons und M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2290 und 2388.
 [16] H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, **15** (1982) 9.
 [17] T. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1989, Bd. A.
 [18] SHELXTL PLUS REL. 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, USA, 1990; G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Structures, Universität Göttingen, 1993.
 [19] W. Uhl, M. Koch und J. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) im Druck.
 [20] T.V. Talalaeva und K.A. Kocheskov, *J. Gen. Chem. USSR*, **23** (1953) 399.