

Journal of Organometallic Chemistry, 364 (1989) 289–300
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09525

Synthese und Molekülstruktur des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallans(4) mit Gallium–Gallium-Bindung

W. Uhl *, M. Layh

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
 D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)*

und T. Hildenbrand

*Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 26. September 1988)*

Abstract

Reaction of $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{dioxane}$ with four equivalents of bis(trimethylsilyl)methyl-lithium yields tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallane(4) (**1**), which precipitates from n-pentane as well-shaped yellow crystals. Compound **1** is isotypic to the recently synthesized dialane(4) analogue; the metal–metal bond in **1** is found to be shortened by 12 pm compared with that of the aluminium derivative. Both molecules show almost planar cores. UV/VIS spectra display absorptions at ~ 370 nm assigned to the metal–metal bonds.

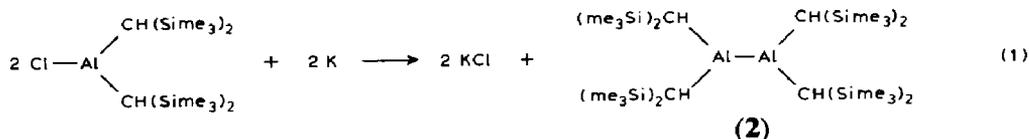
Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$ mit Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium im Molverhältnis 1 : 4 führt zu Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallan(4) (**1**), das aus n-Pentan in Form schön ausgebildeter gelber Kristalle ausfällt. **1** ist isotyp zu dem kürzlich dargestellten analogen Dialan(4); die Gallium–Gallium-Bindung ist jedoch gegenüber der Metall–Metall-Bindung im Aluminium-Derivat um 12 pm verkürzt. Beide Moleküle besitzen annähernd planare Zentren. In den UV/VIS-Spektren werden Absorptionen bei ~ 370 nm beobachtet, die wir der Bindung zwischen den Metallen zuordnen.

Einleitung

Kürzlich gelang uns die Synthese und kristallstrukturanalytische Charakterisierung des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialans(4) (**2**) mit Aluminium–

Aluminium-Bindung; es bildet sich aus Chlor-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]alan durch Reduktion mit Kalium (Gl. 1) in bis zu 60% Ausbeute. Obwohl aufgrund von Modellbetrachtungen aus sterischen Gründen nicht zu erwarten, liegen die beiden Aluminium- sowie die damit verbundenen vier zentralen Kohlenstoffatome mit nur geringen Abweichungen in einer Ebene [1]. Die Al–Al-Bindung besitzt eine Länge von 266 pm und ist damit nur wenig länger als in dem kurz zuvor beschriebenen Tellurid $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ [2].



Zu 2 vergleichbare elementorganische Verbindungen wurden bisher im Rahmen der dritten Hauptgruppe nur für das Element Bor beschrieben [3]; über die Konformation der Tetra(alkyl)diborane(4) im festen Zustand liegen aber unseres Wissens nach keine Untersuchungen vor. In Lösung sollen die Substituenten nach spektroskopischen Befunden auf Lücke stehen [4]. B_2F_4 und B_2Cl_4 [5] sowie ein Molekül mit B_2O_4 -Gerüst [6] weisen im Festkörper planare Strukturen auf, während man für B_2N_4 -Einheiten bisher ausschließlich (möglicherweise wegen sterischer Effekte) die gestaffelte Form beobachtete [7].

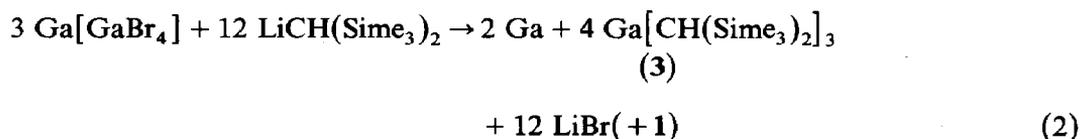
Für die höheren Homologen des Aluminiums Ga, In und Tl wurden elementorganische Verbindungen mit Element–Element-Bindung bisher in der Literatur nicht beschrieben, man kennt aber Halogenide mit diesem Strukturelement wie das aus $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ und Dioxan gebildete $\text{Br}_2\text{Ga—GaBr}_2 \cdot 2\text{Dioxan}$ [8] oder die Hexahalogeno-digallate bzw. -indate $[\text{X}_3\text{E—EX}_3]^{2-}$ [9–16]. Weitere Verbindungen mit Metall–Metall-Bindung findet man bei den Chalkogeniden GaX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), InX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), In_4X_3 ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) und In_6X_7 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [17–23] sowie in $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ [24] und $\text{Na}_{24}\text{In}_5\text{O}_{15}$ [25].

Von der Synthese und Charakterisierung eines zu 2 analogen Digallans(4) mit Ga–Ga-Bindung erhofften wir uns zusätzliche Erkenntnisse zum Verständnis der oben angesprochenen planaren Struktur von 2. Wir wählten zur Darstellung dieser Verbindung allerdings nicht den Weg über die Reduktion einer Halogenverbindung entsprechend Gl. 1, sondern versuchten sie durch Umsetzung der Lithiumorganischen Komponente mit einem Galliumhalogenid zu erhalten, in dem das Metall bereits in reduzierter Form bzw. bereits eine Metall–Metall-Bindung vorliegt. Entsprechende Versuche wurden in einer kurzen Notiz für Indium beschrieben [26]; diese Reaktionen führten aber immer unter Disproportionierung zum Metall und zu Tri(alkyl)derivaten. Leider sind uns keine Einzelheiten insbesondere über die Art der eingesetzten Substituenten bekannt.

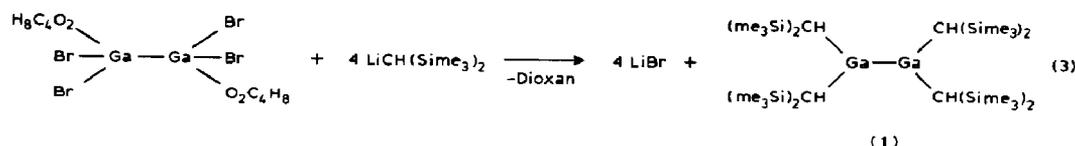
Synthese und Charakterisierung von 1

Die Umsetzung des aus elementarem Gallium und Galliumbromid Ga_2Br_6 leicht zugänglichen $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ [27] mit Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium in einem inerten Lösungsmittel wie n-Pentan ergibt bereits bei -20°C einen durch fein verteiltes Gallium schwarz gefärbten Ansatz. Nach dem üblichen Aufarbeiten bleibt ein

Rückstand, aus dem wir durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Pentan zwei Verbindungen isolierten. Sie lassen sich aufgrund ihrer im Vergleich zu den analogen Aluminiumverbindungen [1] identischen chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum leicht als das schwerlösliche Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallan(4) (**1**) und das sehr leicht lösliche Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]gallan(**3**) identifizieren. **3** wird am günstigsten nach dem Abtrennen von **1** aus dem Rückstand der vereinigten Mutterlaugen durch Sublimation im Vakuum rein erhalten. Die Ausbeuten betragen 42% für **3** und 11% für **2**, so daß die Disproportionierungsreaktion entsprechend Gl. 2 unter diesen Bedingungen Hauptreaktion ist.



Wir erwarteten eine Verringerung des Anteils an Disproportionierungsprodukten, wenn wir nicht von dem gemischtvalenten $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{GaBr}_4]$ ausgingen, sondern von einer Verbindung des formal zweiwertigen Galliums, die die Ga–Ga-Bindung bereits aufweist, beispielsweise dem Dioxan · $\text{Br}_2\text{Ga}-\text{GaBr}_2$ · Dioxan [8,43]. Setzt man eine Suspension dieses Halogenids in *n*-Pentan mit der Lithiumkomponente gelöst in Diethylether im Molverhältnis 1 : 4 um (Gl. 3), fällt schon optisch die weit geringere Abscheidung an elementarem Gallium auf. Das Digallan **1** fällt nun nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan mit 63% Ausbeute an; in der Mutterlauge läßt sich neben unbekanntem Produkten das dreifach substituierte Gallan **3** NMR-spektroskopisch nachweisen.



Auffallend ist die intensive gelbe Farbe von **1** sowohl im gelösten als auch kristallinen Zustand; es schmilzt bei 197°C unter Zersetzung. Ebenso wie das Gallan **3** liegt es nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol monomer vor. Im Massenspektrum ist der Molekelpeak nur mit außerordentlich geringer Intensität aufzufinden, sein Isotopenmuster stimmt mit dem theoretisch erwarteten überein; am intensivsten tritt das Signal der halben Formelmasse auf.

Wie die NMR-Spektren sind auch die Schwingungsspektren von **1** und **2** nahezu identisch. Lediglich die Valenzschwingungen mit Beteiligung der Metallatome weisen für das Digallan erwartungsgemäß kleinere Wellenzahlen auf:

$$\text{IR: } \nu_{as}(\text{AlC}_2) 518, \nu_{as}(\text{GaC}_2) 501 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{RE: } \nu_s(\text{AlC}_2) 492, \nu_s(\text{GaC}_2) 479 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{Al}-\text{Al}) 373, \nu(\text{Ga}-\text{Ga}) 337 \text{ cm}^{-1}$$

Der Ga–Ga-Bindung in Halogen-substituierten Digallium-Derivaten wird in den Raman-Spektren üblicherweise ein Signal unterhalb von 260 cm^{-1} zugeordnet [28].

UV/VIS-Spektren

Die intensive gelbe Farbe des Digallans **1** veranlaßte uns UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen; die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt. Für **1** werden drei Maxima beobachtet: 360, 275 (Schulter) und 245 nm; mit nur geringen Abweichungen treten diese Signale auch im Spektrum des Dialans(4) **2** auf (370, 275 und 245 nm). Aus der Breite der Absorption bei hoher Wellenlänge erklärt sich die Farbe von **1**; denn obwohl das Maximum der Al-Verbindung wenig höher liegt, reicht die Basis des Signals von **1** weiter in den sichtbaren Bereich hinein (ca. 20 nm). **2** weist demzufolge nur eine fahlgelbe Farbe auf, die man erst in dicken Schichten wahrnimmt.

Wir haben im folgenden auch das UV/VIS-Spektrum des Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]alans $\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [29] untersucht, das **1** und **2** sehr ähnlich ist, aber nicht über eine Element-Element-Bindung verfügt. Dabei zeigt sich, daß zwar die Absorptionen bei niedrigen Wellenlängen nahezu unverändert bleiben (295 und 250 nm), bei 370 nm jedoch kein Signal mehr zu beobachten ist. Der zweite Bereich ist somit als charakteristisch für die Metall-Metall-Bindung in **1** und **2** anzusehen, während die verbleibenden Übergänge möglicherweise auf Wechselwirkungen des Substituenten (Hyperkonjugation mit der Si-C- σ -Bindung) mit leeren Orbitalen am Aluminium bzw. Gallium zurückzuführen sind. Die hervorragenden Donor-Eigenschaften dieser Bindung wurden bereits ausführlich bei Alkenen beschrieben [30,31]; wir werden darauf im nächsten Abschnitt näher eingehen. Geht man zu Verbindungen über, in denen wie im $\text{ClAl}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3^-$ oder im eher kovalenten $(\text{DME})(\text{Et}_2\text{O})\text{Li-H-Al}(\text{CMe}_3)_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ auch die vierte Koordinationsstelle des Zentralatoms besetzt wird und somit keine leeren *p*-Orbitale mehr am Metall vorhanden sind, beobachtet man zum einen eine deutliche Abnahme der Signalintensität im Vergleich zu **1** oder **2**, zum anderen erhält man nur noch ein Signal bei 290 nm [29].

Bemerkenswerterweise liegen die Absorptionen bei 370 nm genau in dem für Si=Si-Doppelbindungen charakteristischen Bereich [32]. Kürzlich wurden für Polystannane UV/VIS-Spektren veröffentlicht [33], in denen mit zunehmender Kettenlänge eine Verschiebung der Signale nach längeren Wellenlängen eintritt, erst bei sechs Sn-Atomen wird allerdings ein Übergang im sichtbaren Bereich beobachtet.

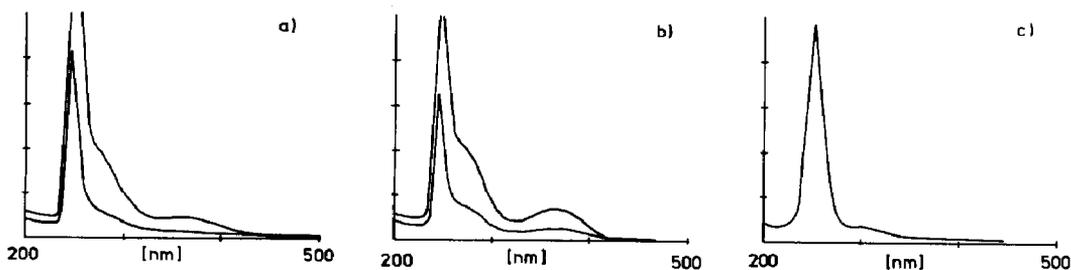


Fig. 1. UV/VIS-Spektren von **1** (a), **2** (b) und Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]alan (c). Lösungsmittel ist jeweils *n*-Pentan. Die Abbildung enthält nur den gespreizten Bereich von 200 bis 500 nm; bis 1100 nm treten keine weiteren Signale auf.

Molekülstruktur von 1

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielten wir durch Umkristallisieren von **1** aus n-Pentan bei -30°C ; **1** weist die zentrosymmetrische triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle auf. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturaufklärung finden sich in Tabelle 1; die dort aufgeführten Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer mit den genauen Positionen von 21 Reflexen ($27^{\circ} < 2\theta < 30^{\circ}$) bestimmt und verfeinert. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome außer H sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden einer

Tabelle 1

Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Vierkreisdiffraktometer $P\bar{1}$ der Firma Syntex, Cupertino (USA); Mo- K_{α} -Strahlung mit Graphitmonochromator; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur mit dem Programmsystem X-RAY 76 [36]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktorkurven der neutralen Atome Ga, Si und C nach Cromer und Mann [37] sowie für H nach Stewart et al. [38]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen; Minimalisierung der Funktion $w(|F_o| - |F_c|)^2$

Summenformel	$\text{Ga}_2\text{Si}_8\text{C}_{28}\text{H}_{76}$
Kristallsystem: Raumgruppe [39]; Z	triklin; $P\bar{1}$; Nr. 2; 2
Raumerfüllung (%) ^a	72
Zersetzungspunkt ($^{\circ}\text{C}$)	197
Meßtemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	-120 ± 3
a (pm)	975.8(3)
b (pm)	1199.5(3)
c (pm)	2068.4(4)
α ($^{\circ}$)	81.30(2)
β ($^{\circ}$)	85.43(2)
γ ($^{\circ}$)	67.33(2)
V (10^{-30} m^3)	2206
μ (10^2 m^{-1})	14.5
ungefähre Kristallabmessungen	$0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$
Meßbereich	$2.0^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$
gemessener Bereich des reziproken Raums	$0 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 14$ $-24 \leq l \leq 24$
Scan-Modus; Scan-Breite ^b	ω -Scan; 2.0°
obere Grenze der variablen Meßzeit	60 s
Intervall zwischen zwei Intensitätskontrollreflexen	98
symmetrieunabhängige Reflexe	7621
Meßwerte mit $I < 2\sigma(I)$ ^c	1877
Zahl der verfeinerten Parameter	646
Gewichtsfunktion	$1/\sigma(F_o)$
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.044
$R = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.038
max. Restelektronendichte (10^{30} e m^{-3})	0.8

^a Den Berechnungen [40] liegen folgende Werte (pm) für die intermolekularen Radien und Bindungslängen zugrunde: C 180; H 117; Ga 215 (geschätzt); Si 210; Ga-Ga 254; C-H 108; Ga-C 200; Si-C 188. ^b Bestimmung der Untergrundintensität zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer. ^c Diese Werte wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

Tabelle 2

Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit mit Ausnahme der Wasserstoff-Atome ^a (Die isotropen Werte U wurden nach Hamilton [41] aus den anisotropen Parametern U_{ij} berechnet; $U \approx 10^{-22} \text{ m}^2$)

	x/a	y/b	z/c	U
Ga1	0.29644(6)	0.71204(5)	0.25793(3)	1.86(2)
Ga2	0.26693(6)	0.93316(5)	0.25235(3)	1.87(2)
C1	0.3497(6)	0.6052(5)	0.3432(2)	2.1(2)
Si1	0.5312(2)	0.4715(1)	0.3481(1)	2.41(5)
C11	0.5573(7)	0.3760(6)	0.2822(3)	3.5(2)
C12	0.5525(8)	0.3683(6)	0.4277(3)	3.8(2)
C13	0.6899(6)	0.5248(6)	0.3414(3)	3.4(2)
Si2	0.1848(2)	0.5695(2)	0.3792(1)	3.13(6)
C21	0.0050(8)	0.6985(8)	0.3590(5)	5.1(3)
C22	0.1811(8)	0.4319(7)	0.3494(4)	5.4(3)
C23	0.1835(9)	0.5463(11)	0.4704(4)	6.0(3)
C2	0.2846(6)	0.6306(5)	0.1826(2)	2.2(2)
Si3	0.4371(2)	0.6291(1)	0.1199(1)	2.77(5)
C31	0.3731(9)	0.7480(7)	0.0475(3)	4.1(2)
C32	0.5874(8)	0.6571(8)	0.1572(3)	4.6(3)
C33	0.5260(9)	0.4773(7)	0.0910(4)	4.4(2)
Si4	0.1049(2)	0.6588(1)	0.1430(1)	2.96(6)
C41	0.1339(8)	0.5669(7)	0.0751(4)	4.3(2)
C42	0.0060(9)	0.8214(7)	0.1100(4)	5.1(3)
C43	-0.0241(9)	0.6121(10)	0.2024(4)	6.2(3)
C3	0.3008(6)	1.0154(5)	0.3230(3)	2.4(2)
Si5	0.5035(2)	0.9449(1)	0.3453(1)	2.43(5)
C51	0.5699(10)	1.0619(8)	0.3651(4)	4.1(2)
C52	0.5412(8)	0.8193(6)	0.4150(3)	3.6(2)
C53	0.6204(7)	0.8791(7)	0.2737(4)	4.2(2)
Si6	0.1733(2)	1.0437(1)	0.3967(1)	2.72(5)
C61	0.1437(13)	0.9024(9)	0.4318(5)	5.2(3)
C62	0.2433(9)	1.0977(7)	0.4623(4)	4.2(2)
C63	-0.0114(8)	1.1666(7)	0.3772(4)	4.8(3)
C4	0.2067(6)	1.0362(4)	0.1661(2)	2.1(2)
Si7	0.0048(2)	1.1333(1)	0.1731(1)	2.85(6)
C71	-0.0903(8)	1.0515(7)	0.2343(4)	4.2(2)
C72	-0.0232(10)	1.2816(7)	0.2000(4)	4.8(3)
C73	-0.0948(8)	1.1639(7)	0.0951(4)	4.6(3)
Si8	0.3282(2)	1.1145(1)	0.1227(1)	2.82(5)
C81	0.3729(9)	1.2096(7)	0.1742(3)	4.1(2)
C82	0.2368(8)	1.2146(7)	0.0471(3)	4.2(2)
C83	0.5078(7)	1.0015(6)	0.0947(3)	3.9(2)

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53345, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Differenz-Fourier-Synthese entnommen; sie ließen sich isotrop zu sinnvollen Werten verfeinern. Lediglich für das Wasserstoffatom H(1) an C(1) mußte ein konstanter Temperaturfaktor eingegeben werden.

Das Digallan **1** und das Dialan **2** kristallisieren isotyp [34], so daß zur Lösung der Struktur die Atomkoordinaten von **2** direkt zu übernehmen waren. Beide Moleküle weisen dementsprechend nahezu identische Geometrien auf, allerdings ist die

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie Torsionswinkel ($^{\circ}$) Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben der Koordinatengenauigkeit (Tab. 2) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Das Vorzeichen der Torsionswinkel A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit C–D zur Deckung gebracht wird [42]. Für die Si–C- und C–H-Bindungslängen bzw. C–Si–C-, Si–C–H- und H–C–H-Winkel der Trimethylsilyl-Gruppen sowie die Winkel um die zentralen C–H-Gruppen sind Mittelwerte aufgeführt

Ga1–Ga2	254.1(1)		
Ga1–C1	199.3(5)	Ga2–C3	199.6(7)
Ga1–C2	199.2(6)	Ga2–C4	199.9(5)
C1–Si1	187.3(5)	C3–Si5	189.1(6)
C1–Si2	188.9(6)	C3–Si6	187.5(6)
C2–Si3	189.2(6)	C4–Si7	187.0(5)
C2–Si4	188.4(6)	C4–Si8	187.9(6)
Ga2–Ga1–C1	118.2(2)	Ga1–Ga2–C3	127.9(2)
Ga2–Ga1–C2	125.8(2)	Ga1–Ga2–C4	116.0(2)
C1–Ga1–C2	115.9(2)	C3–Ga2–C4	116.2(2)
Ga1–C1–Si1	118.2(3)	Ga2–C3–Si5	109.5(3)
Ga1–C1–Si2	109.9(3)	Ga2–C3–Si6	120.9(4)
Ga1–C2–Si3	110.7(3)	Ga2–C4–Si7	107.5(2)
Ga1–C2–Si4	123.3(2)	Ga2–C4–Si8	119.8(3)
Si1–C1–Si2	114.7(3)	Si5–C3–Si6	112.5(3)
Si3–C2–Si4	111.8(3)	Si7–C4–Si8	115.9(3)
C1–Ga1–Ga2–C3	3.5(3)	C2–Ga1–Ga2–C3	–172.1(3)
C1–Ga1–Ga2–C4	–178.0(2)	C2–Ga1–Ga2–C4	6.5(3)
Ga1–Ga2–C3–Si5	64.1(4)	Ga2–Ga1–C1–Si1	–116.9(3)
Ga1–Ga2–C3–Si6	–69.2(3)	Ga2–Ga1–C1–Si2	108.8(3)
Ga1–Ga2–C4–Si7	103.1(2)	Ga2–Ga1–C2–Si3	62.5(3)
Ga1–Ga2–C4–Si8	–121.7(3)	Ga2–Ga1–C2–Si4	–73.9(4)

Si_n–C_n 186.6(8); C–H 94(12); C_m–Si_n–C_n 111.8(12); C_n–Si_n–C_n 107.2(15); Si_n–C_n–H 111(6); H–C_n–H 107(12); H_m–C_m–Ga_n 101(3); H_m–C_m–Si_n 105(3)

Ga–Ga-Bindung erwartungsgemäß gegenüber der Al–Al-Bindung um 12 pm auf 254.1 pm (Tabelle 3) verkürzt. Mit im Mittel 240 pm beobachtet man in den Halogen-substituierten Digallium-Verbindungen noch kürzere Abstände; die uns bekannten Werte sind zusammen mit Gallium–Kohlenstoff-Bindungslängen in Tabelle 4 aufgeführt. Möglicherweise läßt sich diese Verlängerung mit dem hohen sterischen Anspruch des Substituenten erklären.

Die Ga–C-Abstände liegen mit im Mittel 199.6 pm in erwarteten Bereich (Tabelle 4; Aluminium-Verbindung 2: Al–C = 198.2 pm). Zu den zentralen Methinkohlenstoffatomen zeigen die Si–C-Bindungen größere Werte (188.2 pm) als im Bereich der Trimethylsilylgruppen (186.6 pm), wofür sowohl sterische Effekte als auch die noch zu diskutierende Wechselwirkung der C–Si-Bindungen mit den Galliumatomen verantwortlich sein können.

Das Molekülgerüst (Ga1, Ga2, C1 bis C4) ist nahezu planar (Fig. 2); für die Diederwinkel C–Ga–Ga–C ergibt sich eine maximale Abweichung von 8° bezüglich der Idealwerte 0° bzw. 180°. Ga1 liegt 4.6 pm oberhalb der von den drei direkt gebundenen Atomen C1, C2 und Ga2 aufgespannten Ebene; für Ga2 beträgt der entsprechende Wert nur 1.5 pm, so daß beide Metallatome eine annähernd ideale

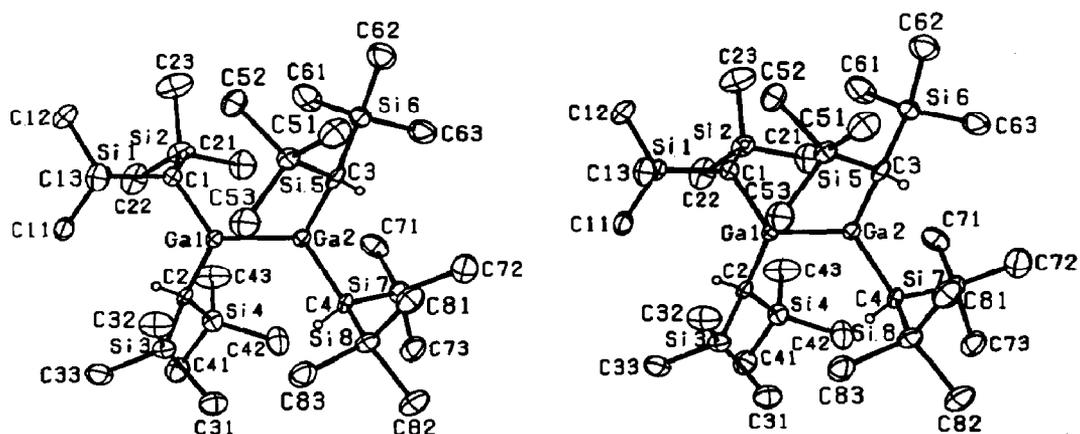


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung eines Moleküls **1**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Der besseren Übersicht wegen sind bis auf die α -Wasserstoffatome (mit willkürlichem Radius) keine H-Atome eingezeichnet.

ebene Umgebung aufweisen. Die Flächennormalen dieser beiden Ebenen schließen einen Winkel von 4.9° ein. Die C–H-Gruppen in α -Stellung zu Ga1 und Ga2 sind gleichsinnig um die Element–Element-Bindung orientiert, die H-Atome liegen jedoch nicht in der Ebene der sechs zentralen Atome, da die Substituenten wenig gegeneinander verdreht sind. Das Molekül weist somit im Festkörper keine Spiegelebene auf, und die Punktgruppe C_{2h} wird nur näherungsweise erfüllt.

Aus den UV/VIS-Spektren läßt sich eine Hyperkonjugation der C–Si- σ -Bindung mit den leeren p -Orbitalen am Metall ablesen. Diese Wechselwirkung sollte für den Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest dann optimal sein, wenn beide Ga–Ga–C–Si-Diederwinkel Werte von ungefähr 60 oder 120° annehmen; d.h. die p -Orbitale und

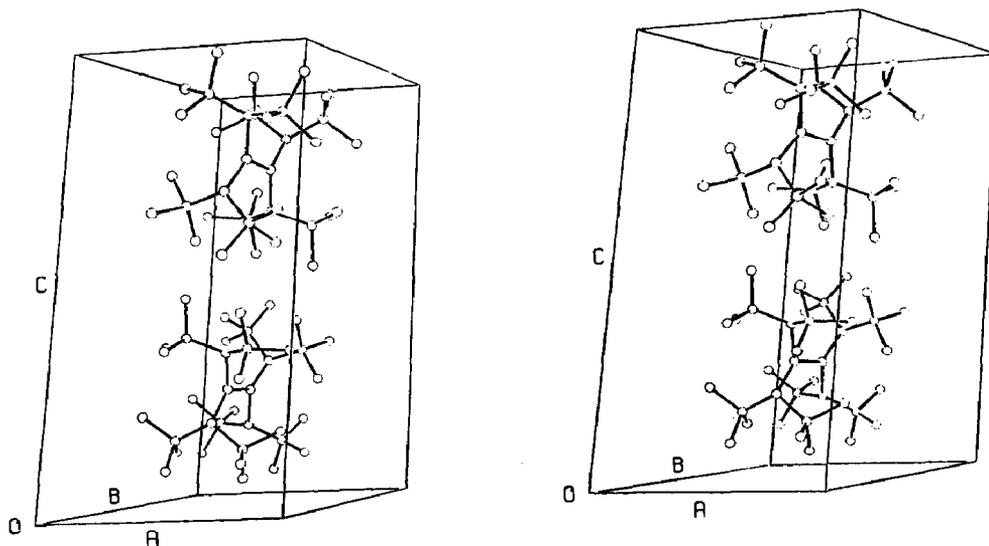


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von **1**. Die Größe der Atome wurde willkürlich gewählt; Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Tabelle 4

Literaturüberblick über Ga-Ga- und Ga-C-Bindungslängen (pm) (Ga-C-Werte nur für sp^3 -C-Atome)

<i>Ga-Ga</i>			
(Nme ₄) ₂ [Cl ₃ Ga-GaCl ₃]	239.0(2) [10]	Dioxan · Cl ₂ Ga-GaCl ₂ · Dioxan	240.6(1) [43]
(Nprop ₄) ₂ [Br ₃ Ga-GaBr ₃]	241.9(5) [11]	Pyridin · Br ₂ Ga-GaBr ₂ · Pyridin	242.1(3) [44]
[(C ₆ H ₅) ₃ PH] ₂ [Cl ₃ Ga-GaCl ₃]	240.4(2) [12]	Dioxan · Br ₂ Ga-GaBr ₂ · Dioxan	239.5(6) [8]
Ga ₂ [I ₃ Ga-GaI ₃]	238.8(5) [13]	Pyridin · Cl ₂ Ga-GaCl ₂ · Pyridin	240.3(1) [28]
Ga ₂ [Br ₃ Ga-GaBr ₃]	242.7(4) [14]	GaS	244.7(9) [17]
Li ₂ [Br ₃ Ga-GaBr ₃]	240.4 [15]	GaSe	245.7(10) [18]
		GaTe	243.7(3); 243.1(2) [19]
<i>Ga-C</i>			
[(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂] ₂ (Gme ₃) ₂	197.3–198.0(5) [45] 206–213(2) [46]	(me ₂ Ga) ₂ C ₂ O _{4-x} (NMe ₂) _x x = 0	[51] 194.3(23)
[(me ₃ C) ₂ As-Gme ₂] ₂	201.6(5); 202.8(5) [47]	x = 2	195.9(7)
[(me ₃ C) ₂ P-Gabut ₂] ₂	201.8(15); 203.0(15) [47]	x = 3	198.4(7); 195.6(5)
K[GaH(CH ₂ Sime ₃) ₃]	200.3–204.8(9) [48]	x = 4	200.4(13)
[(me)ClGa-N(H)Sime ₃] ₂	195.6(11) [49]	Ga(C ₅ H ₅) ₃	202–209(2) [53]
[me ₂ Ga-NCme ₂] ₂	196.5(8); 196.8(6) [50]	[Ga(C ₅ H ₅) ₂ OCH ₂ CH ₃] ₂	201.6(5) [54]
[(me ₃ SiCH ₂) ₃ Ga] ₂ (me ₂ N-CH ₂ -) ₂	198–200(1) [52]	[Ga(C ₅ me ₅) ₂ Cl] ₂	196(2); 203(2) [55]
		[Ga(C ₅ me ₅)Cl] ₂	197(1) [55]

die C–Si-Bindungen einen Winkel von $\sim 30^\circ$ einschließen. Abweichungen von den theoretischen Werten sind zu erwarten, da in **1** die Si–C–Si-Bindungswinkel mit 112 bis 116° im Vergleich zum Tetraederwinkel aufgeweitet vorliegen. Die in Tabelle 3 aufgelisteten Diederwinkel belegen die unsymmetrische Anordnung der Substituenten, wobei sich immer eine C–Si-Bindung mit einer deutlichen Annäherung an 90° in einer zur Überlappung günstigeren Position befindet. Zwischen diesen Werten und den Si–C-Abständen läßt sich allerdings keine Korrelation finden, die eine Wechselwirkung zusätzlich verifizieren würde.

Der Elektronentransfer in die leeren p -Orbitale des Metalls ist vergleichbar mit Beobachtungen an sogenannten elektronenreichen Alkenen wie dem Tetrakis(trimethylsilylmethyl)ethen [30]. Die Hyperkonjugation der C–Si- σ -Bindung mit der C–C- π -Bindung ist in diesen Verbindungen außerordentlich effektiv und beispielsweise verantwortlich für eine beträchtliche Absenkung des ersten Ionisierungspotentials im Vergleich zu reinen Kohlenstoff-Derivaten. Sie findet ihren Ausdruck auch in der Festkörperstruktur des Tetrakis(trimethylsilylmethyl)ethens [31], in der die C–Si-Bindungen in der zu einer Wechselwirkung mit der π -Bindung nahezu idealen Weise angeordnet sind.

Beim Betrachten der stereoskopischen Darstellung einer Elementarzelle (Fig. 3) fällt die nahezu parallele Anordnung der Ga–Ga-Bindung zu $[010]$ auf; der intermolekulare Ga–Ga-Abstand entlang dieser Achse beträgt 948 pm.

Experimenteller Teil

Umsetzung von Ga_2Br_4 mit Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium [35]

2.51 g (5.5 mmol) Ga_2Br_4 werden in 50 ml n -Pentan suspendiert und bei $-60^\circ C$ mit 3.63 g (22 mmol) festem Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium versetzt. Im Laufe von 2 h läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch eine Stunde weiter. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mehrfach aus n -Pentan umkristallisiert; man erhält gelbe Kristalle von **1**. Die vereinigten Mutterlaugen engt man zur Trockne ein und sublimiert den Rückstand zweimal im Vakuum zur Isolierung von **3** (Badtemperatur $100^\circ C$).

Ausbeute: 1.67 g (42%) **3**; farblose Kristalle; 0.46 g (11%) **1**; gelbe Kristalle.

*Darstellung von **1***

0.91 g (1.4 mmol) $Ga_2Br_4 \cdot 2$ Dioxan werden in 50 ml n -Pentan suspendiert und bei $-60^\circ C$ tropfenweise mit 9.9 ml (5.7 mmol) einer 0.58 M Lösung von Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium in Diethylether versetzt. Innerhalb von 2 h läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und bewahrt den Ansatz noch 1 h bei dieser Temperatur auf. Den nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbleibenden Rückstand kristallisiert man aus n -Pentan um.

Ausbeute: 0.7 g (63%) **1**.

*Charakterisierung von **1***

Zers.-P.: $197^\circ C$ (unter Argon; im abgeschlossenen Röhrchen).

Molmasse (kryoskop. in Benzol): gef. 769 ; ber. 777.0 g/mol.

Massenspektrum (70 eV; 385 K): 774.3 (0.004%); 776.2 (0.007%); 777.4 (0.005%) und 778.2 (0.005%) alle M^+ : 387.1 (100%); 388.1 (36%) 389.0 (88%); 390.1 (29%);

391.1 (15%); 392.1 (4%) und 393.1 (1%) alle $1/2M^+$; die Isotopenmuster stimmen jeweils mit berechneten Spektren überein.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; C_6D_6): $\delta = 0.31$ (SiMe_3), 1.11 ppm (C–H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.12 MHz; C_6D_6): $\delta = 25.9$ (Ga–C), 6.9 ppm (SiMe_3).

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1260s, 1245s $\delta(\text{CH}_3)$; 1010 $\delta(\text{CH})$; 951w, 925w, 835vs, 774sh, 762m, 753m, 725sh alle $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 680w, 658m, 609w alle $\nu(\text{SiC}_3)$; 501 m $\nu_{as}\text{GaC}_2$; 468w $\nu_s(\text{GaC}_2)$; 340w $\rho(\text{SiC}_3)$.

Raman-Spektrum (Reinsubstanz in Kapillare; Erregerlinie: 514 nm; cm^{-1}): 958w, 935w; 835w, br., 765w, br. $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 678s, 619s $\nu(\text{SiC}_3)$; 510w, 479s $\nu(\text{GaC}_2)$; 337m $\nu(\text{Ga-Ga})$; 268 w, 231w, 182 w.

Charakterisierung von 3 [56]

Zers.-P.: 148°C (unter Argon; im abgeschmolzenen Röhrchen).

Molmasse (kryoskop. in Benzol): gef. 529; ber. 547.9 g/mol. Massenspektrum (70 eV; 325 K): 531.2 (3%); 532.3 (1%); 533.3 (2%), 534.3 (1%) und 535.3 (1%) alle $M^+ - \text{CH}_3$; 387.1 (100%) $M^+ - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; C_6D_6): $\delta = 0.28$ ppm (SiMe_3); α -Proton nicht beobachtet.

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.12 MHz; C_6D_6): $\delta = 21.1$ (Ga–C), 6.0 ppm (SiMe_3).

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1260s, 1250s $\delta(\text{CH}_3)$; 1013s, 1005sh $\delta(\text{CH})$; 969m, 842vs, 775s, 752m, 723w alle $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 690sh, 685sh, 678sh, 668s, 622w, 610w alle $\nu(\text{SiC}_3)$; 510w, br., 482m, 460w alle $\nu(\text{GaC}_3)$; 340w $\rho(\text{SiC}_3)$.

Dank

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J.J. Stezowski, der uns kurzfristig Meßzeit am Diffraktometer des Institutes für Organische Chemie zur Verfügung stellte. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. G. Becker.

Literatur

- 1 W. Uhl, Z. Naturforsch. B, 43 (1988) 1113.
- 2 R. Nesper und J. Curda, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 557.
- 3 W. Biffar, H. Nöth und H. Pommerening, Angew. Chem., 92 (1980) 63; K. Schlüter und A. Berndt, Angew. Chem., 92 (1980) 64.
- 4 H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber., 114 (1981) 3044.
- 5 A.G. Massey, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 26 (1983) 1.
- 6 H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1463.
- 7 G. Ferguson, M. Parvez, R.P. Brint, D.C.M. Power, T.R. Spalding und D.R. Lloyd, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1986) 2283.
- 8 R.W.H. Small und I.J. Worrall, Acta Crystallogr., Sect. B, 38 (1982) 250.
- 9 C.A. Evans, K.H. Tan, S.P. Tapper und M.J. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 988.
- 10 K.L. Brown und D. Hall, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1843.
- 11 H.J. Cumming, D. Hall und C.E. Wright, Cryst. Struct. Commun., 3 (1974) 107.
- 12 M. Khan, C. Oldham, M.J. Taylor und D.G. Tuck, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 16 (1980) 469.
- 13 G. Gerlach, W. Hönle und A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem., 486 (1982) 7.
- 14 W. Hönle, G. Gerlach, W. Weppner und A. Simon, J. Solid State Chem., 61 (1986) 171.
- 15 W. Hönle und A. Simon, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1391.
- 16 B.H. Freeland, J.L. Hencher, D.G. Tuck und J.G. Contreras, Inorg. Chem., 15 (1976) 2144; T. Staffel und G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem., 552 (1987) 113.

- 17 H. Hahn und G. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 278 (1955) 340; A. Kuhn, A. Chevy und R. Chevalier, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 32 (1976) 983.
- 18 F. Jellinek und H. Hahn, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 713; A. Kuhn, R. Chevalier und A. Rimsky, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 31 (1975) 2841.
- 19 M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard und F. Alapini, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 35 (1979) 2848.
- 20 K. Schubert, E. Dörre und E. Günzel, *Naturwissenschaften*, 41 (1954) 448.
- 21 J. Rigoult, A. Rimsky und A. Kuhn, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 36 (1980) 916; A. Likforman, D. Carre, J. Etienne und B. Bachet, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 31 (1975) 1252.
- 22 J.H.C. Hogg, H.H. Sutherland und D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1568.
- 23 J.H.C. Hogg und W.J. Duffin, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 111; J.H.C. Hogg, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 27 (1971) 1630.
- 24 Hj. Mattausch, A. Simon und E.-M. Peters, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3428.
- 25 G. Wagner und R. Hoppe, *J. Less-Common Met.*, 116 (1986) 129.
- 26 D.G. Tuck, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 684.
- 27 J.C. Beamish, M. Wilkinson und I.J. Worrall, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2026.
- 28 J.C. Beamish, A. Boardman, R.W.H. Small und I.J. Worrall, *Polyhedron*, 4 (1985) 983.
- 29 W. Uhl, unveröffentlicht.
- 30 H. Bock und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4429; H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, 15 (1982) 9.
- 31 H.-D. Hausen und W. Kaim, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 82.
- 32 S. Masamune, Y. Eriyama und T. Kawase, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 601.
- 33 S. Adams und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1280.
- 34 F. Laves, *Die Chemie*, 57 (1944) 30; F. Laves, *Z. Kristallogr.*, 151 (1980) 21.
- 35 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2268.
- 36 J.M. Stewart, *The X-Ray-System*, Version 1976, University of Maryland (1976).
- 37 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, Sect. A 24 (1968) 321.
- 38 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 39 *International Tables for X-Ray Crystallography*, 3. Auflage, Vol. 1, The Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 40 A.I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961.
- 41 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- 42 R.S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 413.
- 43 J.C. Beamish, R.W.H. Small und I.J. Worrall, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 220.
- 44 R.W.H. Small und I.J. Worrall, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 38 (1982) 86.
- 45 D.C. Bradley, H. Chudzynska, M.M. Faktor, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, B. Hussain und L.M. Smith, *Polyhedron*, 7 (1988) 1289.
- 46 A. Boardman, R.W.H. Small und I.J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta*, 119 (1986) L13.
- 47 A.M. Arif, B.L. Benac, A.H. Cowley, R. Geerts, R.A. Jones, K.B. Kidd, J.M. Power und S.T. Schwab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1543.
- 48 R.B. Hallock, O.T. Beachley (Jr.), Y.-J. Li, W.M. Sanders, M.R. Churchill, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3683.
- 49 W.R. Nutt, R.E. Stimson, M.F. Leopold und B.H. Rubin, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1909.
- 50 F. Zettler und H. Hess, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3943.
- 51 F. Gerstner, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 33.
- 52 R.B. Hallock, W.E. Hunter, J.L. Atwood und O.T. Beachley (Jr.), *Organometallics*, 4 (1985) 547.
- 53 O.T. Beachley (Jr.), T.D. Getman, R.U. Kirss, R.B. Hallock, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Organometallics*, 4 (1985) 751.
- 54 A.H. Cowley, S.K. Mehrotra, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 4 (1985) 1115.
- 55 O.T. Beachley (Jr.), R.B. Hallock, H.M. Zhang und J.L. Atwood, *Organometallics*, 4 (1985) 1675.
- 56 vgl.: A.J. Carty, M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, S.J. Miles, A. Singh und N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3637.