

# Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]galliumbromid und monomeres {Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium}[tris(trimethylsilyl)silyl]tellurid [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ga – TeSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Werner Uhl<sup>a\*</sup>, Marcus Layh<sup>a</sup>, Gerd Becker<sup>a\*</sup>, Karl Wilhelm Klinkhammer<sup>a</sup> und Thomas Hildenbrand<sup>b</sup>

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

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart<sup>b</sup>,  
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 5. Februar 1992

**Key Words:** Gallium telluride, monomeric elementorganic / Metathesis reaction between a digallium(4) and a ditellane derivative / Gallium-tellurium  $\pi$  interaction, Tellurium compounds

## Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium Bromide and Monomeric {Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium} [Tris(trimethylsilyl)silyl]telluride [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ga – TeSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium bromide GaBr[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4), prepared from Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 dioxane and bis(trimethylsilyl)methylolithium in the molar ratio of 1:3, reacts with the sterically high-shielded lithium tris(trimethylsilyl)silyltelluride · DME to yield [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ga – TeSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (5). 5 can also be synthesized by a metathetic reaction between tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallium(4) and bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ditellane in toluene at 100°C. A crystal structure de-

termination shows the compound to be monomeric in the solid state and the atoms of the central C<sub>2</sub>Ga – TeSi moiety to lie in the mirror plane of the molecule. The short Ga – Te distance of 253.5(1) pm as well as a hindered rotation ( $\Delta E_{rot} \approx 50$  kJ · mol<sup>-1</sup>) as detected by NMR measurements might be interpreted in terms of a  $\pi$  interaction between gallium and tellurium.

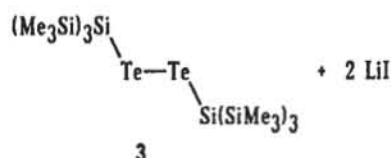
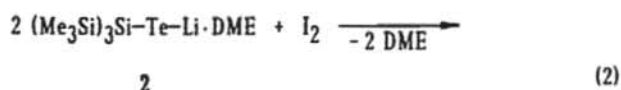
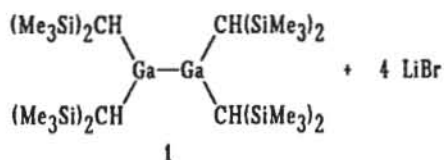
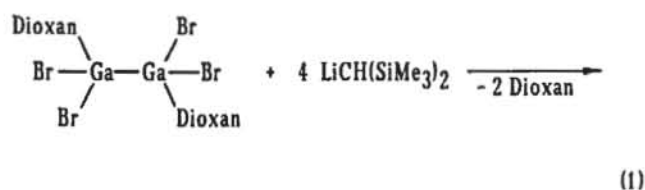
Unseren Arbeitsgruppen gelang kürzlich die Synthese des Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digalliums(4) (1) mit Gallium – Gallium<sup>[1]</sup> und des Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ditellans (3) mit Tellur – Tellur-Bindung<sup>[2]</sup>: Die Verbindung 1 entsteht in hoher Ausbeute bei der Umsetzung von Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan mit vier Äquivalenten des sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)methylolithiums (Gl. 1) und weist nach den Ergebnissen einer Kristallstrukturanalyse ein nahezu

planares Molekülgerüst auf. Die Darstellung des sowohl im Festkörper als auch in Lösung grünen Ditellans 3 mit vermutlich antiperiplanarer Molekülkonformation<sup>[2]</sup> (siehe auch Lit.<sup>[3,4]</sup>) erfolgt durch vorsichtige Oxidation von Lithium-tris(trimethylsilyl)silyltellurid · DME (2) (DME = 1,2-Dimethoxyethan) mit elementarem Iod (Gl. 2); es ist nach Untersuchungen von Arnold und Mitarbeitern auch durch Oxidation des entsprechenden THF-Adduktes mit Kupfer(I)-chlorid zugänglich<sup>[5]</sup>.

Bisher ist unseres Wissens nur ein kristallstrukturanalytisch charakterisiertes elementorganisches Galliumtellurid mit Ga – Te-Bindung beschrieben; die Verbindung weist sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine dimere Struktur mit zwei Ga – Te-Brücken auf<sup>[6]</sup>. Infolge sterischer Abschirmung durch voluminöse Substituenten sollten monomere Derivate entstehen, die über einen möglicherweise hohen  $\pi$ -Anteil in der Bindung zwischen Gallium und Tellur verfügen. Wir bemühten uns daher auf zwei Wegen um die Synthese von {Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium}[tris(trimethylsilyl)silyl]tellurid (5): zum einen durch Umsetzung des bisher unbekanntes Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]galliumbromids mit Lithium-tris(trimethylsilyl)silyltellurid · DME und zum anderen durch eine Metathesereaktion zwischen dem entsprechenden Digallium(4) 1 und dem Ditellan 3.

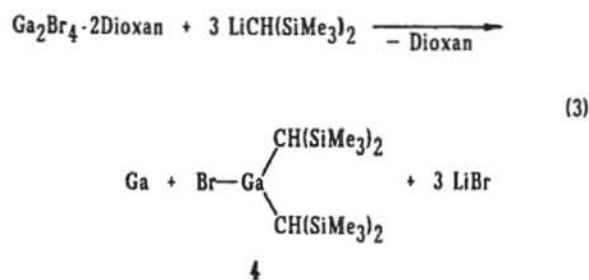
### Synthese von GaBr[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4)

Intensive Bemühungen zur Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]galliumbromid sowie des entsprechen-



den Chlor-Derivates blieben lange Zeit ohne Erfolg. So führt die naheliegende Reaktion zwischen dem jeweiligen Gallium(III)-halogenid und zwei Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)methylithium im Gegensatz zu unseren Erfahrungen mit  $\text{AlCl}_3$ <sup>[7]</sup>, aber in Übereinstimmung mit Beobachtungen für das Element Indium<sup>[8]</sup>, stets zu Gemischen aus Halogen-diorganyl- und Triorganylgalliumverbindungen; diese lassen sich weder durch Sublimation im Vakuum noch durch Umkristallisieren trennen. Durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen Trialkylgallan und Gallium(III)-halogenid erhält man zwar bei sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten die gewünschten Produkte in hoher Ausbeute<sup>[9]</sup>; nach Untersuchungen an den entsprechenden Aluminium-Verbindungen<sup>[10]</sup> ist diese Methode aber bei Vorliegen des voluminösen Bis(trimethylsilyl)methyl-Restes ungeeignet und führt unabhängig von der Stöchiometrie stets zur Bildung von Bis(trimethylsilyl)methylaluminiumdichlorid<sup>[10]</sup>. Wir erhielten das gesuchte Dialkylgalliumbromid **4** schließlich über eine Disproportionierung, als wir unter Änderung der durch Gleichung (1) vorgegebenen Stöchiometrie die Synthese von Halogenorganyldigallium(4)-Derivaten der Zusammensetzung  $\text{R}_x\text{Cl}_{4-x}\text{Ga}_2$  ( $x = 1-3$ ) versuchten.

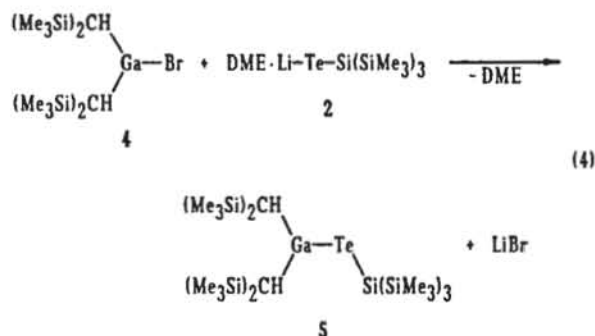
Wird bei  $-60^\circ\text{C}$  eine Suspension von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$  Dioxan<sup>[11]</sup> in *n*-Pentan mit festem  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[12]</sup> im Molverhältnis 1:3 vereinigt, so erhält man nach Erwärmen des Ansatzes auf Raumtemperatur im Laufe von 1,5 Stunden eine gelbe Lösung, aus der sich nur Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallium(4) (**1**) isolieren läßt. Offensichtlich reagiert das sich nur langsam lösende Digalliumtetrabromid mit dem im Überschuß vorliegenden Bis(trimethylsilyl)methylithium unter vollständiger Substitution aller Halogenatome und Erhalt der Ga–Ga-Bindung; der anschließende Ligandenaustausch mit dem in *n*-Pentan schwerlöslichen Tetrahalogenid unterbleibt wegen zu hoher sterischer Abschirmung durch die Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten. Zum gleichen Resultat führt die entsprechende Reaktion in einem *n*-Pentan/Diethylether-Gemisch. In homogener etherischer Lösung erhält man jedoch nach Erwärmen auf Raumtemperatur einen durch ausgefallenes Gallium schwarzen Ansatz. Nach dem üblichen Aufarbeiten und Umkristallisieren des Rückstands aus *n*-Pentan lassen sich neben wenig Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallium(4) (**1**) farblose Kristalle des Disproportionierungsprodukts Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]galliumbromid (**4**) in einer auf die Lithiumkomponente bezogenen 54proz. Ausbeute (Gl. 3) isolieren. Die Charakterisierung der Verbindung **4** erfolgt mit den üblichen spektroskopischen Methoden und über die kryoskopisch in Benzol bestimmte



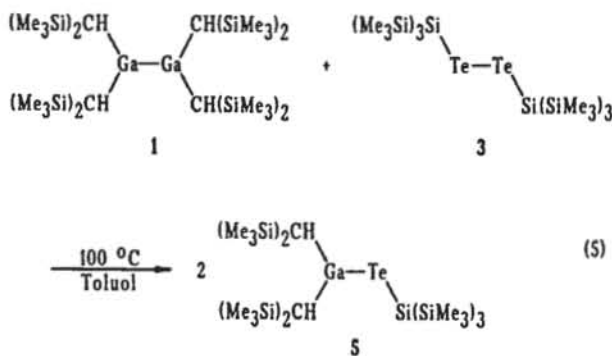
Molmasse; wie das entsprechende Dialkylaluminiumchlorid<sup>[7]</sup> liegt sie in Lösung monomer vor. Offensichtlich sind somit Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{R}_x\text{Hal}_{4-x}\text{Ga}_2$  mit Gallium–Gallium-Bindung unter den gewählten Bedingungen entsprechend Gl. (1) nicht zugänglich, sondern disproportionieren rasch unter Bildung eines Gallium(III)-Derivates.

### Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Ga}-\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**5**)

Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]galliumbromid (**4**) setzt sich mit Lithium-tris(trimethylsilyl)silyltellurid  $\cdot$  DME<sup>[2]</sup> in Toluol zwischen  $-25^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur in übersichtlicher Reaktion zu {Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium}-[tris(trimethylsilyl)silyl]tellurid (**5**) um (Gl. 4), das mit 65% Ausbeute isoliert wurde. Als Nebenprodukte entstehen Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium  $\text{Ga}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ <sup>[11]</sup> und das an seiner charakteristischen Farbe leicht zu erkennende Ditellan **3**.



In Anbetracht der in der Einleitung erwähnten leichten Zugänglichkeit von Digallium(4) **1** und Ditellan **3** bemühten wir uns um eine weitere Synthese dieses Ga–Te-Derivats **5** über eine Metathesereaktion. Nach Aussage von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren reagieren äquimolare Mengen **1** und **3** bei Raumtemperatur in Benzol nicht, beim Erwärmen auf  $60^\circ\text{C}$  erst im Laufe von vier Wochen unter vollständiger Entfärbung der durch das Ditellan dunkelgrünen Lösung. Bei  $100^\circ\text{C}$  in Toluol lassen sich die Edukte bereits nach vier Tagen nicht mehr nachweisen. Werden danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert, so ergibt die zurückbleibende hochviskose Flüssigkeit aus *n*-Pentan farblose Kristalle der gesuchten Verbindung **5** (Gl. 5, Ausbeute 70%).



Das bei  $+25^\circ\text{C}$  aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die für das Metatheseprodukt im Trimethylsilyl- und Me-

thinbereich zu erwartenden drei Resonanzen in einem Integrationsverhältnis von 27:2:36. Die Signale der Wasserstoffatome in  $\alpha$ -Position sind im Vergleich zu anderen Bis(trimethylsilyl)methyl-Verbindungen des dreiwertigen Galliums, wie etwa  $\text{GaBr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (4), mit  $\delta = 0.89$  sehr stark zu tiefem Feld verschoben: lediglich im Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallium(4) 1 wird mit  $\delta = 1.11$  eine noch tiefer liegende Resonanz beobachtet<sup>[1]</sup>. Auch bei dieser Verbindung mit planarem  $\text{C}_2\text{Ga}-\text{GaC}_2$ -Fragment führen wir die Tieffeldverschiebung auf das Vorliegen einer Element-Element-Bindung zurück, deren leere p-Orbitale an beiden Galliumatomen<sup>[1]</sup> durch eine hyperkonjugative Wechselwirkung mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest teilweise besetzt sind, und die möglicherweise über eine zusätzliche  $\pi$ -Wechselwirkung verfügt.

5 ist thermisch bis 138 °C beständig; danach tritt rasche Zersetzung unter Schwarzfärbung durch elementares Gallium oder Tellur ein. Dennoch gelingt die Aufnahme eines Massenspektrums, dem sich mit geringer Intensität die Masse des Moleküls und des um eine Methylgruppe reduzierten Bruchstücks entnehmen lassen. Sehr intensiv tritt das unter Aufbrechen der Ga-Te-Bindung gebildete Fragment  $\text{Ga}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit charakteristischem Isotopenmuster<sup>[1]</sup> auf, wohingegen das zweite, tellurhaltige Bruchstück nicht sicher nachzuweisen ist. Die kryoskopische Bestimmung der Molmasse in Benzol ergibt den für das Monomere mit dreifach koordiniertem Galliumatom erwarteten Wert. Während die beiden Edukte 1 und 2 mit Ga-Ga- bzw. Te-Te-Bindung eine gelbe bzw. tiefgrüne Farbe aufweisen, ist das Galliumtellurid 5 farblos. Sein UV/Vis-Spektrum zeigt eine sehr breite und intensive Bande bei 344 mit Schultern bei 304, 328 und 355 nm; eine Zuordnung ist nicht möglich.

Bemerkenswerterweise läßt sich bei tiefen Temperaturen eine gehinderte Rotation um die Ga-Te-Bindung  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen. Die Resonanzen der beiden Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen am Galliumatom spalten in jeweils zwei gleich hohe Signale auf. Aus den unter schrittweiser Temperaturerniedrigung aufgenommenen 200-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ergibt sich eine Koaleszenztemperatur von 230 K; mit einer Verschiebungsdifferenz von 0.05 ppm berechnet sich hieraus näherungsweise<sup>[13]</sup> eine Rotationsbarriere von 50 kJ · mol<sup>-1</sup>. Beim Abkühlen bleiben die Halbwertsbreiten der auf die  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppe zurückzuführenden Resonanzen dagegen nahezu unverändert. Die Aufspaltung der Signale steht im Einklang mit einem Einfrieren der bei Raumtemperatur frei rotierenden Liganden in einer planaren Konformation, wie sie auch für den Festkörper nachgewiesen wurde.

### Kristallstruktur des Galliumtellurids 5

Abb. 1 zeigt ein Molekülmodell des Galliumtellurids 5. Die Verbindung liegt im Festkörper monomer vor; Gallium bzw. Tellur kommen demnach nur die niedrigen Koordinationszahlen drei bzw. zwei zu. Mit der Anordnung der zentralen Atome auf einer kristallographisch vorgegebenen Spiegelebene ist die  $\text{C}_2\text{Ga}-\text{TeSi}$ -Einheit planar. Allerdings weist das Telluratom senkrecht zu dieser Ebene einen etwas

erhöhten Auslenkungsparameter ( $U_{22} = 14 \text{ pm}^2$ ) auf; dies deutet auf eine leichte Lagefehlordnung hin. Die hinsichtlich der Auslenkung korrigierten Abstände und Winkel zeigen jedoch im Vergleich zu den unkorrigierten Werten nur geringfügige Änderungen und werden deshalb bei der nachfolgenden Diskussion nicht berücksichtigt.

Neben der Planarität des Molekülgerüsts fällt insbesondere der mit 253.5 pm sehr kurze Ga-Te-Abstand auf. Unseres Wissens sind in der Literatur keine zum Vergleich geeigneten Werte veröffentlicht; das einzige bisher strukturell untersuchte elementorganische Galliumtellurid,  $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{Ga}-\text{TeC}_6\text{H}_5]_2$ <sup>[6]</sup>, dimerisiert über Ga-Te-Brücken; die zugehörigen Bindungslängen wurden zu 274.4(1) bis 276.2(1) pm bestimmt. In den nur bedingt zum Vergleich geeigneten Festkörperverbindungen wie  $\text{GaTe}$ <sup>[14]</sup> oder  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ <sup>[15]</sup> variieren die Ga-Te-Abstände zwischen 253 und 269 pm<sup>[14-16]</sup>. Der Mittelwert aus den uns bekannten Verbindungen entspricht mit 263 pm annähernd der zu 262 pm bestimmten und hinsichtlich der geringen Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Atome nicht korrigierten Summe der Kovalenzradien (262 pm), wie sie sich aus der Te-Te-Standardbindungslänge von 270<sup>[3]</sup> und einem Ga-Ga-Abstand im Digallan 1 mit 254 pm<sup>[1]</sup> ergibt. Die am sterisch hoch abgeschirmten  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Te}-\text{Te}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ <sup>[17]</sup> bestimmte und mit 278.3 pm stark vom angegebenen Mittelwert abweichende Te-Te-Bindungslänge läßt einen eher größeren Wert erwarten. Der trotz des hohen Raumanspruchs der Substituenten um etwa 9 pm verkürzte Ga-Te-Abstand spricht ebenso wie die NMR-spektroskopisch nachgewiesene gehinderte Rotation möglicherweise für eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen einem freien Elektronenpaar am Tellur und dem leeren p-Orbital am Gallium.

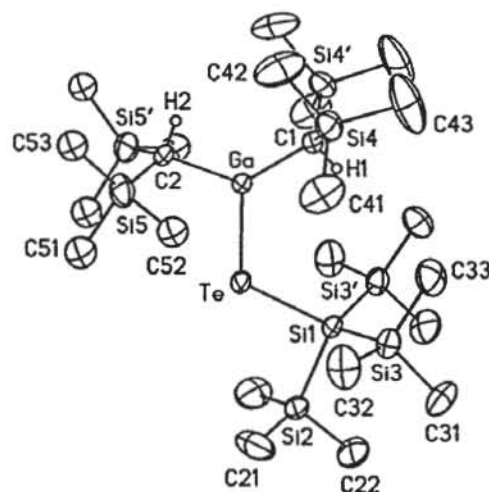


Abb. 1. Molekülmodell des Galliumtellurids 5. Die Auslenkungselipsoide der schweren Atome sind auf 40% skaliert. Zur besseren Übersicht sind nur die Wasserstoffatome der beiden CH-Gruppen mit willkürlichem Radius eingezeichnet; sie verdeutlichen die Stellung der  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppen

Die Planarität des Molekülgerüsts hat intramolekular starke sterische Wechselwirkungen zur Folge und beeinflusst ganz wesentlich die Bindungswinkel an Gallium und Tellur. So ist aufgrund des voluminösen Tris(trimethylsilyl)silyl-Substituenten einerseits der Winkel  $\text{Te}-\text{Ga}-\text{C}1$  zur Z-

ständigen Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe gegenüber dem zum E-ständigen Kohlenstoffatom C2 gehörenden Wert (Te—Ga—C2 111.1°) um 11.3 auf 122.4° aufgeweitet; andererseits nimmt auch der Winkel Ga—Te—Si1 am nur zweifach koordinierten Telluratome einen in bezug auf den zugehörigen Standard von 90–100°<sup>[13]</sup> deutlich erhöhten Wert von 117.4° an. Die übrigen Abstände und Winkel weichen mit Mittelwerten für Si—Si von 234.6 pm und Si—C von 186.4 pm nicht vom Standard ab; die Si—Te-Bindungslänge liegt mit 253.4 pm im oberen Bereich der anderen Orte<sup>[2]</sup> ausführlich diskutierten Si—Te-Abstände. Die Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten zeigen eine Konformation, wie sie mit dem Wasserstoffatom der Methingruppe des einen in der Lücke zwischen den beiden Trimethylsilyl-Resten des anderen Substituenten bereits früher an vergleichbaren Verbindungen beobachtet wurde<sup>[1,7,18]</sup>. Das Einfrieren dieser Konformation in Lösung bei tiefer Temperatur führt möglicherweise auch bei freier Rotation um die Ga—Te-Bindung bereits zu einer Aufspaltung der Resonanzen für die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen.

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

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln (*n*-Pentan und Toluol über LiAlH<sub>4</sub>; Diethylether über Na/Benzophenon) durchgeführt.

**Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]galliumbromid (4):** Eine Suspension von 1.32 g (2.08 mmol) Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan<sup>[11]</sup> in 40 ml Diethylether wird bei -60°C unter Rühren tropfenweise mit 10.4 ml einer 0.60 M Lösung von LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[12]</sup> im gleichen Solvens versetzt. Beim langsamen Erwärmen färbt sich der Ansatz bei etwa -25°C gelb, bei -5°C braun. Nach etwa 1stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man das gebildete Lithiumbromid ab, entfernt das Lösungsmittel bei 20°C i. Vak., extrahiert den Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan, filtriert und engt bis zur beginnenden Kristallisation ein. Bei -30°C scheidet sich in geringer Menge ein aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zu gleichen Teilen aus Digallium(4) 1 und Dialkylgalliumbromid 4 bestehender Niederschlag aus; er wird verworfen. Engt man die Mutterlauge stark ein, so kristallisiert 4 bei -30°C weitgehend aus. Ausb. 0.79 g [54%, bezogen auf LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], farblose Plättchen, Schmp. (unter Argon; abgeschmolzene Kapillare): 87–88°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 0.43 (s, 2H, GaCH), 0.23 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (20.12 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 25.6 (GaC), 7.1 (SiMe<sub>3</sub>). — IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 1270 sh, 1255 vs δCH<sub>3</sub>; 1020 s δ(CH); 970 m, 845 vs, 780 m, 765 sh, 730 w ρCH<sub>3</sub>(Si); 690 sh, 675 s, 625 w, 615 w νSiC<sub>3</sub>; 550 w, 510 m, 465 w νGaC<sub>2</sub>; 340 w, br. δSiC<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>38</sub>BrGa (468.4)

Ber. Br 17.1 Ga 14.9

Gef. Br 16.9 Ga 15.4 Molmasse 500(kryoskop. in Benzol)

**{Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]gallium}[tris(trimethylsilyl)silyl]tellurid (5)**

a) **Darstellung aus GaBr[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4) und Li(DME)–Te–Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2):** Man versetzt 0.77 g (1.6 mmol) 4 in 12 ml Toluol bei -25°C mit einer Lösung von 0.75 g (1.6 mmol) Lithium-tris(trimethylsilyl)silyltellurid · DME (2)<sup>[2]</sup> in 10 ml des gleichen Solvens. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der durch wenig Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ditellan (3) hellgrün gefärbte Ansatz

noch 2 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand nimmt man mit 20 ml *n*-Pentan auf, filtriert und engt auf ungefähr das halbe Volumen ein. Beim Abkühlen auf -60°C scheidet sich in geringer Menge nicht umgesetztes Tellurid 2 als gelbes Öl ab. Man dekantiert und engt nochmals ein; beim erneuten Abkühlen auf -60°C kristallisiert 5 in farblosen Säulen. Ausb. 0.70 g (57%). Wird von der Mutterlauge das Solvens abdestilliert, so verbleiben 0.6 g eines hochviskosen Rückstands, der im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen zeigt. Weitere Verbindungen ließen sich nicht isolieren.

b) **Darstellung aus Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallium(4) (1) und 3:** 0.095 g (0.12 mmol) 1<sup>[11]</sup> und 0.092 g (0.12 mmol) Ditellan 3<sup>[2]</sup> werden in 10 ml Toluol 4 d auf 100°C erhitzt; mit fortschreitender Reaktion ändert sich die Farbe des Ansatzes von grün nach hellgelb. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. ab und kristallisiert den Rückstand aus wenig *n*-Hexan um (20°C/-60°C). Ausb. 0.13 g 5 (71%); farblose Kristalle, Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare) 138°C. — MS (70 eV, 375 K, Angabe der beiden intensivsten Isotopomere): *m/z* (%) = 764.2 (0.43), 762.2 (0.34) [M<sup>+</sup>]; 749.2 (1.4), 747.2 (0.9) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>]; 389.1 (86), 387.1 (98) [Ga[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>]. — <sup>1</sup>H-NMR (200.133 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol): a) 300 K: δ = 0.89 (s, 2H, GaCH), 0.29 (s, 27H, SiSiMe<sub>3</sub>), 0.26 (s, 36H, GaCSiMe<sub>3</sub>); b) 200 K: δ = 1.07 und 0.83 (GaCH), 0.32 (SiSiMe<sub>3</sub>), 0.35 und 0.30 (GaCSiMe<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.324 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol): a) 300 K: δ = 26.1 (GaC), 4.5 (GaCSiMe<sub>3</sub>), 1.8 (SiSiMe<sub>3</sub>); b) 200 K: δ = 26.5 und 22.5 (GaC), 4.1 und 4.0 (GaCSiMe<sub>3</sub>), 1.4 (SiSiMe<sub>3</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (49.695 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol): a) 300 K: δ = -1.1 (TeSi), -3.8 (GaCSi), -11.4 (SiSiMe<sub>3</sub>); b) 200 K: δ = -0.8 (TeSi), -3.5, -3.8 (GaCSi), -11.0 (SiSiMe<sub>3</sub>). — IR (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten, cm<sup>-1</sup>): ν̄ = 1255 sh, 1240 s δCH<sub>3</sub>; 1005 m δCH; 965 w, 935 w; 840 vs, 770 m, 750 m, 720 w ρCH<sub>3</sub>(Si); 690 sh, 665 m, 615 m νSiC<sub>3</sub>; 505 m, 475 m νGaC; 435 m νSiSi; 380 vw; 330 w δSiC<sub>3</sub>. — UV (*n*-Pentan; c = 0.0038 mol · l<sup>-1</sup>) λ<sub>max</sub> (ε in l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>): 304 (450), 328 (600), 344 (650), 355 nm (450).

C<sub>23</sub>H<sub>65</sub>GaSi<sub>8</sub>Te (763.8)

Ber. Ga 9.1 Te 16.7

Gef. Ga 8.9 Te 17.2 Molmasse 713(kryoskop. in Benzol)

**Kristallstrukturbestimmung von 5:** Die Verbindung scheidet sich aus *n*-Pentan (+20°C/-60°C) in farblosen säulenförmigen Kristallen ab. — C<sub>23</sub>H<sub>65</sub>GaSi<sub>8</sub>Te (763.8); Kristallgröße 0.5 × 0.2 × 0.2 mm; Vierkreisdiffraktometer Siemens R3f; Wyckoff-Scan; Meßtemperatur 25°C; monoklin P2<sub>1</sub>/m (Nr. 11<sup>[19]</sup>); a = 1083.6(2), b = 1619.9(3), c = 1318.2(3), β = 113.94(3)°, V = 2114.8 · 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>; d<sub>ber.</sub> = 1.20 g/cm<sup>3</sup>; Z = 2; Meßbereich 5 ≤ 2θ ≤ 50°, 0 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 21, -17 ≤ l ≤ 15; μ(Mo-Kα) = 15.6 cm<sup>-1</sup>; keine Absorptionskorrektur; 4988 unabhängige Reflexe, 4083 Meßwerte mit F > 3σ(F); 207 verfeinerte Parameter; Programm SHELXTL PLUS<sup>[20]</sup>, Strukturlösung durch direkte Methoden, Verfeinerung mit vollständiger Matrix; R = Σ ||F<sub>o</sub>|| - |F<sub>c</sub>||/Σ ||F<sub>o</sub>|| = 0.047, R<sub>w</sub> = {Σ [w(|F<sub>o</sub>|| - |F<sub>c</sub>||)<sup>2</sup>]/Σ [wF<sub>o</sub><sup>2</sup>]}<sup>1/2</sup> = 0.055, w = 1/(σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) + 0.0013F<sub>o</sub><sup>2</sup>); max. Restelektronendichte 1.32 · 10<sup>-3</sup> e · m<sup>-3</sup> (am Tellur).

Während der Strukturbestimmung zeigte sich, daß die beiden Trimethylsilyl-Reste der *trans* zum Tris(trimethylsilyl)silyl-Substituenten angeordneten Bis(trimethylsilyl)methyl-Einheit am Gallium dreifach rotationsfehlgeordnet sind; ihre Fehlordnung wurde durch ein Modell von neun starren Methylgruppen beschrieben, wobei sich die Parameter der Kohlenstoffatome C51 bis C59 unter Restriktionen der Bindungslängen und -winkel sowie einem Besetzungsfaktor von 0.3333 isotrop zu sinnvollen Werten verfeinern ließen (DFIX<sup>[20]</sup>; Si—C 190, C—C 304 pm). In Tab. 1 sind die Lage- und Auslenkungsparameter der schwereren Atome zusammenge-

Tab. 1. Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^{-22}$  m<sup>2</sup>) für die Atome der asymmetrischen Einheit von 5<sup>[21]</sup>

Atom	x	y	z	U(eq)
Te	0.50973(4)	0.25000	0.08988(3)	7.19(2)
Si1	0.3501(2)	0.2500	-0.1136(1)	4.94(5)
Si2	0.5165(2)	0.2500	-0.1854(1)	6.86(7)
C21	0.6250(9)	0.3425(6)	-0.1383(8)	13.2(5)
C22	0.4339(12)	0.2500	-0.3410(7)	14.2(7)
Si3	0.2201(1)	0.37058(8)	-0.1663(1)	6.84(5)
C31	0.1569(8)	0.3844(5)	-0.3192(5)	11.0(3)
C32	0.3239(8)	0.4610(4)	-0.0942(8)	11.9(4)
C33	0.0662(7)	0.3630(5)	-0.1335(7)	10.5(3)
Ga	0.40584(5)	0.25000	0.23098(4)	4.11(2)
C1	0.2090(5)	0.2500	0.1872(5)	5.3(2)
H1	0.182(6)	0.2500	0.115(5)	5(2)
Si4	0.1447(1)	0.34841(9)	0.2216(1)	7.50(6)
C41	0.2093(12)	0.4390(4)	0.1705(8)	12.7(5)
C42	0.1938(13)	0.3608(5)	0.3713(7)	14.2(6)
C43	-0.0428(7)	0.3549(7)	0.1442(14)	19.5(9)
C2	0.5477(5)	0.2500	0.3851(4)	5.1(2)
H2	0.487(5)	0.2500	0.415(5)	5(2)
Si5	0.6494(1)	0.3472(1)	0.4243(1)	8.36(6)
C51*	0.808(2)	0.334(1)	0.395(2)	9.4(6)
C52*	0.558(2)	0.4357(9)	0.324(1)	7.9(4)
C53*	0.695(2)	0.390(1)	0.5664(9)	7.9(4)
C54*	0.536(2)	0.423(1)	0.458(2)	12.3(7)
C55*	0.724(3)	0.398(2)	0.336(2)	18(1)
C56*	0.783(2)	0.320(1)	0.570(1)	10.2(6)
C57*	0.548(3)	0.446(1)	0.368(2)	15(1)
C58*	0.751(2)	0.358(1)	0.5792(8)	9.6(6)
C59*	0.783(2)	0.356(1)	0.365(2)	7.8(5)

\* Die Atome C51 bis C59 gehören den dreifach rotationsfehlgeordneten Methylgruppen am Siliciumatom Si5 an.

stellt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome H1 und H2 an den beiden  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen ließen sich einer Differenz-Fourier-Synthese entnehmen und in Verbindung mit den isotropen Auslenkungsparametern dem Datensatz mit hinreichender Genauigkeit anpassen. Die Lagen der übrigen Wasserstoffatome wurden unter der Annahme einer Tetraedergeometrie und einem C—H-Abstand von 96 pm berechnet und nach dem Riding-Modell<sup>[20]</sup> verfeinert; für die Auslenkungsparameter der H-Atome an der fehlgeordneten Trimethylsilyl-Gruppe wurden dabei die 1.5fachen Auslenkungsparameter der zugehörigen Kohlenstoffatome zugrundegelegt.

*Ausgewählte Bindungslängen [pm]:* Te—Ga 253.5(1), Te—Si1 253.4(1), Ga—C1 197.1(6), Ga—C2 198.9(4), Si1—Si2 235.3(3), Si1—Si3 234.2(2), C1—Si4 186.8(4), C2—Si5 187.1(3). *Ausgewählte Bindungswinkel [°]:* Ga—Te—Si1 117.4(1), Te—Ga—C1 122.4(2), Te—Ga—C2 111.1(2), Te—Si1—Si2 96.9(1), Te—Si1—Si3 112.6(1), Si2—Si1—Si3 110.3(1), Si3—Si1—Si3' 113.0(1), Ga—C1—Si4 113.3(2), Ga—C2—Si5 114.0(2), Si4—C1—Si4' 117.2(4), Si5—C2—Si5' 114.7(3). Die Positionen der mit einem Apostroph gekennzeichneten Atome werden über die Spiegelung als Symmetrioperation (x; 0.5 - y; z) erzeugt.

<sup>[1]</sup> W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* 1989, 364, 289.

<sup>[2]</sup> G. Becker, K. W. Klinkhammer, S. Lartiges, P. Böttcher, W. Poll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

<sup>[3]</sup> Me<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>: G. Becker, J. Baumgarten, O. Mundt, H. Riffel, A. Simon, Privatmitteilung; Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>: G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr., Sect. B* 1972, 28, 2438; (p-Tolyl)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>: M. R. Spirlet, G. van den Bossche, O. Dideberg, L. Dupont, *ibid.* 1979, 35, 1727; (p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>: S. Ludlow, A. E. McCarthy, *J. Organomet. Chem.* 1981, 219, 169; O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1983, 506, 42; (p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>: F. H. Kruse, R. E. Marsh, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* 1957, 10, 201; G. van den Bossche, M. R. Spirlet, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1984, 40, 1011; [(Me<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>: W.-W. du Mont, L. Lange, H. H. Karsch, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 1988, 121, 11.

<sup>[4]</sup> I. Wagner, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* 1990, 123, 2325.

<sup>[5]</sup> B. O. Dabbousi, P. J. Bonasia, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3186.

<sup>[6]</sup> M. A. Banks, O. T. Beachley, Jr., H. J. Gysling, H. R. Luss, *Organometallics* 1990, 9, 1979.

<sup>[7]</sup> W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1988, 43, 1113.

<sup>[8]</sup> A. J. Carty, M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. Singh, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 3637.

<sup>[9]</sup> D. G. Tuck in *Comprehensive Organometallic Chemistry*. (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 1, S. 701.

<sup>[10]</sup> W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990, 589, 175.

<sup>[11]</sup> J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 220.

<sup>[12]</sup> P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 2268.

<sup>[13]</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, S. 229.

<sup>[14]</sup> M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, F. Alapini, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1979, 35, 2848 (Ga—Te 264—269 pm).

<sup>[15]</sup> M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, F. Alapini, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1977, 33, 2270 (Ga—Te 264 pm).

<sup>[16]</sup> Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: H. Hahn, W. Klingler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1949, 259, 135; AgGaTe<sub>2</sub>: H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Störger, *ibid.* 1953, 271, 153; NaGaTe<sub>2</sub>: J. Weis, H. Schäfer, G. Schön, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1976, 31, 1336; SrGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, BaGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>: E. R. Franke, H. Schäfer, *ibid.* 1972, 27, 1308; Tl-GaTe<sub>2</sub>: D. Müller, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973, 398, 207; A. S. Avilov, K. A. Agaev, G. G. Gusinov, R. R. Iwanov, *Kristallografiya* 1969, 14, 443; Ag<sub>2</sub>Ga<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>: B. Panzer, K.-J. Range, M. Zabel, *J. Less-Common Met.* 1985, 106, 305; InGaTe<sub>2</sub>: H. J. Deiseroth, D. Müller, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 525, 163; Ga<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>I: S. Paashaus, R. Kniep, *Angew. Chem.* 1986, 98, 725; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1986, 25, 752. Ga<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>Cl, Ga<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>Br, Ga<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>I: S. Paashaus, R. Kniep, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1990, 45, 667; GaGeTe: D. Fenske, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 1983, 95, 420; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1983, 22, 407.

<sup>[17]</sup> K. Giselbrecht, B. Bildstein, F. Sladky, *Chem. Ber.* 1989, 122, 1255.

<sup>[18]</sup> W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* 1989, 368, 139.

<sup>[19]</sup> T. Hahn, (Ed.), *International Tables for Crystallography*, Space Group Symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1989, Bd. A.

<sup>[20]</sup> SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989.

<sup>[21]</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-56080, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[55/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 125370-09-4 / 2: 141170-78-7 / 3: 133100-97-7 / 4: 141120-24-3 / 5: 141120-25-4 / Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> · 2 Dioxan: 68317-89-5 / LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 41823-71-6