

Supersilyltrialane $R^*_nE\text{Hal}_{3-n}$ ($E = \text{Triel}$, $R^* = \text{Si}t\text{Bu}_3$): Synthesen, Charakterisierung, Reaktionen, Strukturen [1]

Supersilyltrialanes $R^*_nE\text{Hal}_{3-n}$ ($E = \text{Triel}$, $R^* = \text{Si}t\text{Bu}_3$):

Syntheses, Characterization, Reactions, Structures [1]

Nils Wiberg, Kerstin Amelunxen, Thomas Blank, Hans-Wolfram Lerner,

Kurt Polborn*, Heinrich Nöth, Ralf Littger, Manfred Rackl,

Martin Schmidt-Amelunxen*, Holger Schwenk-Kircher* und Markus Warchold*

Department Chemie der Universität München Butenandtstr. 5-13 (Haus D), D-81377 München

* Kristallstrukturanalysen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Wiberg. E-mail: niw@cup.uni-muenchen.de

Herrn Professor Dr. H. P. Fritz gewidmet

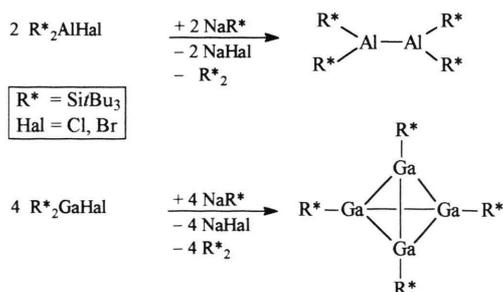
Z. Naturforsch. **56 b**, 634–651 (2001); eingegangen am 2. Mai 2001

Silicon, Triesel, Supersilyl

Water- and oxygen-sensitive compounds $R^*E\text{Hal}_2 \bullet D$, $R^*E\text{Hal}_2$ and $R^*_2E\text{Hal}$ ($R^* = \text{Si}t\text{Bu}_3$; $E = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$; $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $D = \text{OR}_2, \text{NR}_3$) have been synthesized by reaction of $E\text{Hal}_3$ with NaR^* in the absence or presence of donors as well as by substitution of D , Hal or R^* by other substituents, or by reaction of $R^*_2E\text{-ER}^*_2$ ($E = \text{Al}, \text{In}$) with I_2 , H_2 , AgF_2 or HBr . Thermal decomposition of the compounds in solution or in the gas phase leads to elimination of D from $R^*E\text{Hal}_2 \bullet D$, or of $R^*\text{Hal}$ from $R^*E\text{Hal}_2$ and $R^*_2E\text{Hal}$, respectively. The dihalides $R^*E\text{Hal}_2$ act as Lewis acids with respect to donors OR_2 or NR_3 (formation of adducts $R^*E\text{Hal}_2 \bullet D$), the monohalides $R^*_2E\text{Hal}$ as Lewis bases with respect to acceptors $E\text{Hal}_3$ (formation of $R^*_2E^+E\text{Hal}_4^-$). Dehalogenations of $R^*_2E\text{Hal}$ and $R^*E\text{Hal}_2$ with alkali metals or NaR^* leads to compounds $R^*_4E_2$ ($E = \text{Al}, \text{In}, \text{Tl}$), $R^*_3E_2^*$ ($E = \text{Al}, \text{Ga}$), $R^*_4E_3^*$ ($E = \text{Al}, \text{Ga}$), $R^*_4E_4$ ($E = \text{Al}, \text{Ga}$), $R^*_6\text{Ga}_8$, $R^*_8\text{In}_{12}$, ($R^*_2\text{B}^-$), $R^*_2\text{Al}^-$, $R^*_3\text{Ga}_2^-$, $R^*_4\text{Ga}_3^-$, $R^*_4\text{Ga}_4^{2-}$, $R^*_4\text{Tl}_3\text{Cl}$, or $R^*_6\text{Tl}_6\text{Cl}_2$). The structures of $R^*\text{BBr}_2 \bullet \text{Py}$, $R^*\text{AlBr}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$, ($R^*\text{AlClOBU}$) $_2$, $R^*_2\text{BF}$ as well as $R^*_2E\text{Cl}$ ($E = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Tl}$) have been determined by X-ray structure analyses.

1. Einleitung

Vor einigen Jahren erhielten wir durch Enthalogenerierung von sterisch überladenen Disupersilyl-aluminium- und -galliumhalogeniden $R^*_2E\text{Hal}$ ($R^* = \text{Si}t\text{Bu}_3 = \text{Supersilyl}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Supersilylnatrium in glatter Reaktion erstmals rotes Tetrasupersilyldialan $R^*_4\text{Al}_2$ [2] und schwarzviolettetes Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetragallan $R^*_4\text{Ga}_4$ [3]:

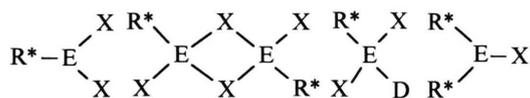


In der Folgezeit befassten wir uns dann eingehend mit Synthesen von Supersilyltrialanen $R^*_nE\text{Hal}_{3-n}$ ($E = \text{Triel} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$; $n = 1, 2$, aber nicht 3) in der Hoffnung, durch gezielte Dehalogenierung der betreffenden Produkte neuartige Trielclusterverbindungen zu erhalten. Nachfolgend seien unsere Ergebnisse über Synthesen, Charakterisierung, Reaktionen und Strukturen der betreffenden Verbindungen $R^*_nE\text{Hal}_{3-n}$ vorgestellt (bezüglich bisher bekannt gewordener Silyltrialane mit $E = \text{B}$ vgl. Ref. [4], mit $E = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ vgl. Ref. [5] und dort zit. Lit.; Silylthallane waren bisher unbekannt). Eine nachstehende Veröffentlichung [6] wird sich mit Silyltrialanen $R'_nE\text{Hal}_{3-n}$ beschäftigen, welche anstelle von R^* die weniger Raum beanspruchenden Reste $R' = \text{Si}t\text{Bu}_2\text{Ph}$ mit der Folge enthalten, dass auch halogenfreie Trisilyltrialane R'_3E zugänglich werden. Gegenstände einer weiteren Veröffentlichung sind schließlich Synthesen, Charakterisierung, Re-

aktionen und Strukturen von Ditrialanen $R^*_4E_2$ und R'_4E_2 , u. a. erzeugt durch Enthalo-genierung von Trialanen $(R_3\text{Si})_nE\text{Hal}_{3-n}$ ($R_3\text{Si} = R^*, R'$) [7].

2. Synthesen von $R^*_nEX_{3-n}$ und $R^*_nEX_{3-n}\bullet D$ (E = Trierl; $R^* = \text{Si}/\text{Bu}_3$, X = H, Hal, OR)

Die Synthese monomerer oder dimerer sowie donorfreier und donorhaltiger Silyltrialane R^*EX_2 und R^*_2EX des nachfolgend wiedergegebenen Baus (Trialane R^*_3E sind aus sterischen Gründen unzugänglich) kann im Zuge eines *Aufbaus* durch Reaktion von NaR^* [8] und $E\text{Hal}_3$ oder im Zuge einer *Umwandlung* der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen $R^*E\text{Hal}_2$ und $R^*_2E\text{Hal}$ erfolgen (Ersatz von R^* bzw. Hal durch X, von D durch D').

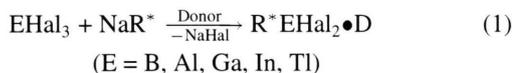


$R^* = \text{Si}/\text{Bu}_3$; E = Trierl; X = H, Hal, OR; D = Ether, Amine

2.1. Synthese donorhaltiger oder -freier Trialane $R^*_nEX_{3-n}$ durch Verbindungsaufbau

2.1.1. Donorhaltige Monosilyltrialdihalogenide

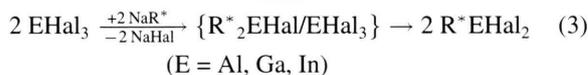
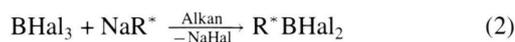
Verbindungen des Typs $R^*E\text{Hal}_2\bullet D$ entstehen gemäß Gl. (1) durch Reaktion von Trierltrialogeniden $E\text{Hal}_3$ (E = B, Al, Ga, In, Tl) mit äquimolaren Mengen Supersilylnatrium NaR^* in Anwesenheit eines Donors, welcher entweder gebunden an die Edukte ($E\text{Hal}_3\bullet D$, $\text{NaR}^*\bullet D$) oder als Reaktionsmedium vorliegen kann (D z. B. Diethylether Et_2O , Tetrahydrofuran THF, Pyridin Py, Ethyldimethylamin NEtMe_2) oder nach erfolgter Supersilanidierung von $E\text{Hal}_3$ dem Reaktionsgemisch zugefügt wird:



Auf diese Weise ließen sich folgende Verbindungen synthetisieren: $R^*B\text{Hal}_2\bullet \text{Py}$, (Hal = F, Cl Br), $R^*Al\text{Hal}_2\bullet D$ (Hal/D = Cl/OEt₂, Cl/THF, Br/THF, Br/NEtMe₂, I/NEtMe₂), $R^*Al\text{HCl}\bullet \text{THF}$ (aus AlHCl_2 und NaR^* in THF), $R^*Ga\text{Hal}_2\bullet D$ (Hal/D = Cl/THF, Cl/NEtMe₂, Cl/Py, Br/THF), $R^*In\text{Cl}_2\bullet \text{THF}$, $R^*Tl\text{Cl}_2\bullet \text{THF}$. Letzteres Addukt zerfällt allerdings oberhalb -50°C in $R^*\text{Cl}$ und TlCl und wurde bisher nicht isoliert.

2.1.2. Donorfreie Monosilyltrialhalogenide

Setzt man Trierltrialhalogenide $E\text{Hal}_3$ (E = Al, Ga, In) in Abwesenheit von Donoren mit NaR^* in Alkanen als Reaktionsmedien im Molverhältnis 1 : 1 oder 1 : < 1 um, so macht man die überraschende Beobachtung, dass sich gemäß Gl. (3) zunächst Disupersilyltrialhalogenide $R^*_2E\text{Hal}$ bilden, wobei $E\text{Hal}_3$ unverbraucht zurückbleibt. Somit werden also zwischenzeitlich entstandene Dihalogenide $R^*E\text{Hal}_2$, die im Sinne der Formulierung $(R^*E\text{Hal}_2)_2$ als Dimere von $R^*E\text{Hal}_2$ zu beschreiben sind (siehe obiges Formelbild), rascher supersilanidiert als eingesetztes $E\text{Hal}_3$ (vgl. [5] sowie weiter unten). Anschließend wandeln sich die Trialane $R^*_2E\text{Hal}$ dann unter Verbrauch von $E\text{Hal}_3$ langsam in donorfreie Monosilyltrialdihalogenide $R^*E\text{Hal}_2$ um (siehe weiter unten). Die Reaktionen von $E\text{Hal}_3$ (E = B) mit äquimolaren Mengen NaR^* führen demgegenüber im Sinne der Gl. (2) direkt zu den donorfreien Monosilyltrialdihalogeniden $R^*B\text{Hal}_2$, welche in Anwesenheit überschüssigen Supersilylnatriums – langsamer – in Disilyltrialhalogenide $R^*_2B\text{Hal}$ übergehen. Donorfreies Monosilylthalliumdihalogenid ließ sich bisher nicht synthetisieren.

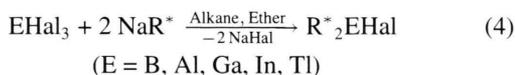


Folgende Verbindungen konnten auf diese Weise dargestellt werden: $R^*B\text{Hal}_2$ (Hal = F, Cl, Br), $R^*Al\text{Hal}_2$ (Hal = Cl, Br), $R^*Ga\text{Hal}_2$ (Hal = Cl, Br), $R^*In\text{Cl}_2$.

2.1.3. Disilyltrialhalogenide

Verbindungen des Typs $R^*_2E\text{Hal}$ (E = B, Al, Ga, In, Tl) erhält man gemäß Gl. (4) aus Trierltrialogeniden $E\text{Hal}_3$ und der doppelten Menge Supersilylnatrium NaR^* sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Donoren. Reaktionszwischenprodukte sind hierbei naturgemäß Verbindungen $R^*E\text{Hal}_2$ oder $R^*E\text{Hal}_2\bullet D$. Insbesondere im Falle stark gebundener Donoren – wie etwa Aminen – reagieren die Addukte $R^*E\text{Hal}_2\bullet D$ nur sehr langsam mit NaR^* zu den Produkten $R^*_2E\text{Hal}$ weiter. Dies deutet daraufhin, dass die Substitution von Hal^- gegen R^{*-} über donorfreies $R^*E\text{Hal}_2$ führt. Halogenide $E\text{Hal}_3$ oder $R^*E\text{Hal}_2$, die in Alkanen im Sinne der Formulierung $(E\text{Hal}_3)_2$ und $(R^*E\text{Hal}_2)_2$ Dimere

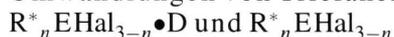
bilden, sollten dann ebenfalls vor der Substitution von Hal^- gegen R^{*-} monomerisieren, wobei eine – sterisch bedingte – leichter erfolgende Monomerisierung von $(R^*EHal_2)_2$ erklären würde, dass $(R^*EHal_2)_2$ von NaR^* rascher supersilanidiert wird als $(EHal_3)_2$. Insbesondere Trielane R^*EHal_2 und R^*_2EHal mit schweren Trielen und / oder schweren Halogenen werden von NaR^* leicht reduziert, was die Bildung von R^*_2EHal gemäß Gl. (4) beeinträchtigt. Demgemäß reagieren etwa AlI_3 , $GaBr_3$ oder $TlCl_3$ mit NaR^* nicht oder nur teilweise zu R^*_2EHal .



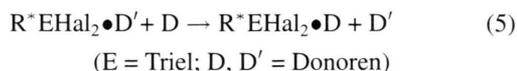
Gemäß Gl. (4) konnten wir folgende Produkte herstellen: R^*_2BHal (Hal = F, Cl), R^*_2AlHal (Hal = Cl, Br), R^*_2GaHal (Hal = Cl, Br), R^*_2InCl und R^*_2TlCl . Die Halogenide R^*_2EF und R^*_2EI (E = Al und wohl auch Ga, In) sind nicht durch Verbindungsaufbau (4), sondern nur durch Verbindungsumwandlung (s. unten) zugänglich. Die Reaktion von $TlCl_3$ mit der doppelmolaren Menge NaR^* in THF bei $-78^\circ C$ führt zu $R^*_4Tl_3Cl$ und $R^*_6Tl_6Cl_2$ [9]. Das Chlorid R^*_2TlCl ist aber durch Zugabe zunächst der dreifachmolaren Menge NaR^* , dann von Me_3SiCl zu einer Lösung von $TlCl_3$ in THF zugänglich.

2.2. Synthesen donorhaltiger und -freier Trielane $R^*_nEX_{3-n}$ durch Verbindungsumwandlung

2.2.1. Umwandlungen von Trielanen

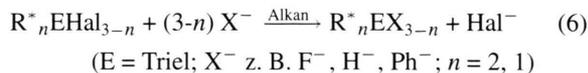


Addukte des Typs $R^*EHal_2 \bullet D$ entstehen aus $R^*EHal_2 \bullet D'$ mit D, $D' =$ Ether, Amine, aber auch R^*EHal_2 gemäß Gl. (5) durch Verdrängung des schwächeren *Donors* D' durch einen stärkeren Donor D ($R^*EHal_2 < Et_2O < NEMe_2$, Py; Disilyltrialhalogenide R^*_2EHal bilden aus sterischen Gründen keine Donoraddukte). So führt etwa die Einwirkung von Et_2O auf $(R^*GaCl_2)_2$ zu $R^*GaCl_2 \bullet OEt_2$, die von $NEMe_2$ auf $R^*GaCl_2 \bullet THF$ zu $R^*GaCl_2 \bullet NEMe_2$.

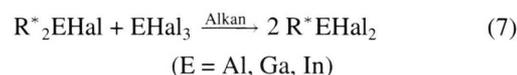


In Mono- und Dihalogeniden des Typs R^*_2EHal bzw. R^*EHal_2 lässt sich andererseits *Halogenid*

Hal^- gemäß Gl. (6) gegen andere Anionen X^- austauschen, wie die Bildung von R^*_2AlF aus R^*_2AlCl bzw. von R^*_2InF aus R^*_2InCl in Anwesenheit von CsF , die Bildung von R^*_2AlH aus R^*_2AlCl in Anwesenheit von $LiAlH_4$ oder die Bildung von R^*TlPh_2 aus R^*TlCl_2 in Anwesenheit von $LiPh$ lehrt.



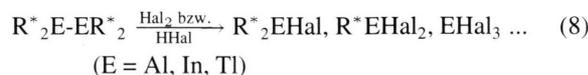
Des weiteren kann eine *Supersilylgruppe* in R^*_2EHal gemäß Gl. (7) durch Einwirkung von $EHal_3$ gegen Halogenid ersetzt werden (vgl. hierzu auch Gl. (3)). Die Verbindungen R^*AlHal_2 (Hal = Cl, Br), R^*GaHal_2 (Hal = Cl, Br) und R^*InCl_2 konnten auf diese Weise gewonnen werden.



2.2.2. Umwandlung von Ditrielanen



Halogene oder *Halogenwasserstoffe* können Ditrielane $R^*_4E_2$, die unabhängig synthetisiert wurden [2, 10], gemäß Gl. (8) in Disilyltrialhalogenide, Silyltrialdihalogenide und Trieltrihalogenide überführen. Tatsächlich bildet sich durch Einwirkung von I_2 auf $R^*_4Al_2$ in Alkanen bei leicht erhöhter Temperatur das – auf direktem Wege aus AlI_3 und NaR^* nicht zugängliche – Iodid R^*_2AlI in quantitativer Ausbeute (in analoger Weise wandelt sich $R^*_4Al_2$ mit H_2 in R^*_2AlH um). Des weiteren entstehen aus $R^*_4In_2$ und AgF_2 (als Fluorspender) bzw. HBr die Halogenide R^*InF_2 bzw. R^*InBr_2 . Demgegenüber scheiterten bisher die Versuche zur Umwandlung von $R^*_4Tl_2$ mit AgF_2 , Br_2 oder HBr in R^*TlHal_2 , da letztere Produkte (Hal = F, Br) unter den Versuchsbedingungen wohl in R^*Hal und $TlHal$ zerfallen.



3. Charakterisierung und Reaktionen von $R^*_nEX_{3-n}$ und $R^*_nEX_{3-n} \bullet D$.

Nachfolgend seien einige Kenndaten der hier oder an anderer Stelle [5] von uns gemäß der Gl. (1) – (8) sowie (13), (19) synthetisierten und in Tab. 1 wiedergegebenen donorhaltigen und donorfreen Silyltrialane $R^*_nEX_{3-n}$ (X = H, Hal, OR) bespro-

Tab. 1. Darstellung und Kenndaten donorhaltiger und -freier Triellane $R^*_nEX_{3-n}$ (E = Triel; $R^* = \text{Si}/\text{Bu}_3$; X = Hal, H, OR).

$R^*_nEX_{3-n}$ [a,b,c]	Darst. - Verf.	NMR (C_6D_6): *(R^*) 1H	^{13}C [d]	^{29}Si [e]/ ^{11}B
<i>E = B</i>				
$R^*BF_2 \bullet Py$	(1)	1.07 ^[f]	22.2/31.7 ^[f]	?/8.9 ^[f]
$R^*BBr_2 \bullet Py$	(1)	?	? / ?	?/9.7
$R^*BBR_2 \bullet Py$	(1)	1.42	24.7/32.6	?/2.1
R^*BF_2	(2)	?	? / ?	?/32.3
R^*BCl_2	(2) ^[g]	?	? / ?	?/78.0
R^*BBr_2	(2)	1.21	23.2/31.9	?/81.1
R^*_2BF	(4)	1.27	23.5/32.2	?/106.7
R^*_2BCl	(4)	1.33	24.4/33.2	?/135.0
<i>E = Al [h]</i>				
$R^*AlCl_2 \bullet E$	(1)	1.34	23.6/32.2	?
$R^*AlCl_2 \bullet T$	(1)	1.34	23.4/32.3	?
$R^*AlBr_2 \bullet T$	(1)	1.36	23.4/32.3	?
$R^*AlBr_2 \bullet A$	(1)	1.38	24.2/32.6	?
$R^*AlI_2 \bullet A$	(1)	1.40	24.6/32.8	?
$R^*AlHCl \bullet T$	(1)	1.35	? / ?	?
R^*AlCl_2	(3, 7)	1.15	23.9/31.8	?
R^*AlBr_2	(3, 7) ^[g]	1.20	24.9/32.2	?
$R^*AlCl(OBu)$	(19)	1.34	23.5/32.5	?
R^*_2AlF	(6)	1.62	25.4/33.5	?
R^*_2AlCl	(4)	1.29	25.1/32.9	?
R^*_2AlBr	(4)	1.29	25.3/32.9	25.9
R^*_2AlI	(8)	1.34	25.9/33.2	?
R^*_2AlH	(6, 8)	1.53	24.6/33.0	23.9
R^*_2AlOBu	(19)	1.38	24.6/33.3	?

chen. Darüber hinaus sei kurz auf das Thermolyse-, Säure-Base- und Redox-Verhalten der betreffenden Verbindungen eingegangen.

3.1. Kenndaten

Im Falle der Verbindungen $R^*_nEX_{3-n}$ und $R^*_nEX_{3-n} \bullet D$ ($R^* = \text{Si}/\text{Bu}_3$) handelt es sich um farblose ($n = 1$) bzw. hellgelbe bis gelbe ($n = 2$), in organischer Medien mäßig bis gut lösliche Feststoffe, die in Donorsolvenzien Addukte ($n = 1$) bilden bzw. adduktfrei bleiben ($n = 2$). Sie zeigen Empfindlichkeit gegen Luft und Wasser und zersetzen sich bei leicht bis stark erhöhter Temperatur ($R^*B\text{Hal}_2$, $R^*_2\text{TlCl}$ bzw. $R^*\text{TlCl}_2$ zerfallen bereits bei Raumtemperatur bzw. darunter; s. unten).

Die 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der *t*Bu-Gruppen donorhaltiger und donorfreier, in C_6D_6 gelöster Verbindungen $R^*_nE\text{Hal}_{3-n}$ liegen aufgrund der peripheren Lage der betreffenden Reste in engen Bereichen [$\delta(^1H) = 1.15 - 1.42$

Tab. 1 (Fortsetzung).

$R^*_nEX_{3-n}$ [a,b,c]	Darst. - Verf.	NMR (C_6D_6): *(R^*) 1H	^{13}C [d]	^{29}Si [e]/ ^{11}B
<i>E = Ga [h]</i>				
$R^*GaCl_2 \bullet E$	(5)	1.23	? / ?	27.5
$R^*GaCl_2 \bullet T$	(1)	1.29	24.0/31.6	27.0
$R^*GaCl_2 \bullet A$	(1, 5)	1.33	24.1/31.8	29.8
$R^*GaCl_2 \bullet Py$	(1, 5)	1.38	26.0/31.3	27.5
$R^*GaBr_2 \bullet T$	(1)	1.29	24.4/31.5	25.2
R^*GaCl_2	(3, 7)	1.23	25.0/31.2	?
R^*GaBr_2	(3, 7)	1.19	25.8/31.5	36.6
R^*_2GaCl	(4)	1.31	25.7/32.6	33.6
R^*_2GaBr	(4)	1.33	26.1/32.8	34.9
$R^*_2Ga^+$	(13)	1.38	27.2/32.4	56.2
<i>E = In [h]</i>				
$R^*InCl_2 \bullet T$	(1)	1.28	25.6/31.7	47.7
R^*InF_2	(8)	1.27	? / ?	50.3
R^*InCl_2	(3, 7)	1.16	26.1/31.6	?
R^*InBr_2	(8)	1.18	26.1/31.4	?
R^*_2InF	(6)	1.36	25.4/31.7	50.6
R^*_2InCl	(4)	1.31	26.2/32.4	51.5
$R^*_2In^+$	(13)	1.35	? / ?	60.9
<i>E = Tl</i>				
$R^*TlCl_2 \bullet T$	(1)	?	? / ?	62.2 ^[f]
R^*TlPh_2	(6)	1.12	28.5/32.8	?
R^*_2TlCl	(4)	1.32	28.4/32.8	?
$R^*_2TlSiMe_3$	[k]	1.35	? / ?	112.9 ^[l]
$R^*_2Tl^+$	(13)	1.40	27.4/33.3	?

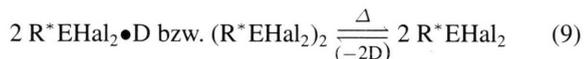
[a] Donorhaltig; donorfrei. Donoren E = Et₂O, T = THF, A = NEtMe₂, Py = Pyridin. [b] Die Verbindungen sind farblos ($n = 1$) bzw. hellgelb bis gelb ($n = 2$). $R^*B\text{Cl}_2 \bullet Py$ ist orangefarben, R^*_2BF farblos. [c] Die meisten Verbindungen schmelzen unter Zersetzung, $R^*AlCl_2 \bullet T$ bei 133 °C, $R^*AlBr_2 \bullet T$ bei 87 °C, $R^*AlBr_2 \bullet A$ bei 168 °C, R^*_2GaCl bei 135 °C. Zersetzung im Falle von $R^*BBR_2 \bullet Py$ ab 115 °C, R^*GaCl_2 ab 85 °C, R^*InF_2 ab 40 °C, R^*InBr_2 ab 223 °C, R^*_2AlI ab 63 °C. [d] Erste / zweite Verschiebung $3CMe_3/3CMe_3$. [e] Die ^{29}Si -NMR-Signale erscheinen sehr breit bis nicht beobachtbar. [f] $CDCl_3$ als Solvens. [g] Auch aus $E\text{Hal}_3$ und ZnR^*_2 zugänglich. [h] $R^*E\text{Hal}_2$ (E = Al, Ga, In) und $R^*AlCl(OBu)$ dimer. [i] Bei -50 °C. [k] Aus $CpTl + 2 NaR^*$, dann + Me_3SiCl . [l] $\delta(^{29}SiMe_3) = 8.66$.

ppm; $\delta(^{13}C) = 31 - 34/23 - 28$ ppm; vgl. Tab. 1]; die Signallagen sind demzufolge wenig charakteristisch. Die ^{29}Si -NMR-Signale erscheinen – bedingt durch die Beeinflussung seitens der benachbarten Trielatome – sehr breit (E = (Al), Ga, In, Tl) bis nicht beobachtbar (E = B, Al, (In), (Tl)). Sie liegen für E = Al/Ga/In/Tl der donorhaltigen und -freien Verbindungen $R^*_nE\text{Hal}_{3-n}$ in E-abhängigen, zunehmend tieffeldverschobenen Bereichen bei δ um 25/30/50/ > 60 ppm (vgl. Tab. 1), wobei der

Übergang von R^*_2EHal in $R^*_2E^+$ zusätzlich mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung verbunden ist (für $R^*_2Ga^+/R^*_2In^+ > 20/10$ ppm). Nicht beobachtet wurden in der Regel die NMR-Verschiebungen der Zentren Al, Ga, In, Tl. Die ^{11}B -NMR-Signale erscheinen für donorhaltige und -freie Borverbindungen in Richtung $R^*BHal_2 \bullet D/R^*BHal_2/R^*_2BHal$ bei zunehmend tieferem Feld (vgl. Tab. 1). Bemerkenswert ist insbesondere der Wert der ^{11}B -Resonanz von R^*_2BCl , die mit $\delta = 135$ ppm für eine Verbindung mit dreifach von Hauptgruppenelementen koordiniertem Bor bei ungewöhnlich tiefem Feld erscheint.

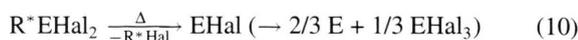
3.2. Thermolyse-Verhalten

Nach massenspektrometrischen Studien verdampfen die donorhaltigen Addukte $R^*EHal_2 \bullet D$ entsprechend der Stärke ihrer Donorbindung donorhaltig (z. B. $R^*AlBr_2 \bullet NEtMe_2$), donorfrei (z. B. $R^*BBr_2 \bullet Py$, $R^*GaCl_2 \bullet THF$) oder sowohl donorhaltig wie donorfrei (z. B. $R^*AlHal_2 \bullet D$ mit Hal = Cl, Br und D = OEt_2 , THF; vgl. Gl. (9)). Schwache Addukte wie $R^*GaCl_2 \bullet THF$ verlieren ihren Donor im Hochvakuum bereits bei Raumtemperatur oder sind gegebenenfalls wie $R^*BF_2 \bullet NEtMe_2$ nicht mehr zugänglich [11]. Auch die donorfrei dimeren Monosilyltriellidihalogenide $(R^*EHal_2)_2$ (E = Al, Ga, In und wohl auch Tl) verdampfen in Form von R^*EHal_2 .

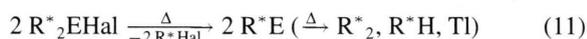


Bei thermischer Belastung zersetzen sich die monomeren (oder monomerisierten) *Monosilyltriellidihalogenide* R^*EHal_2 – und zwar die Verbindungen mit leichterem Halogen langsamer als solche mit schwererem und die Al-Verbindungen langsamer als die B- und die Ga-, In- und insbesondere Tl-Verbindungen – unter Eliminierung von R^*Hal in Halogenide $EHal$, die sich gegebenenfalls (E = Al, Ga, In) in E_x und $EHal_3$ disproportionieren (vgl. Gl. (10)). So wandeln sich R^*BBr_2 sowie – langsamer – R^*BCl_2 bereits bei Raumtemperatur in R^*Hal und – bisher nicht identifizierte – Borsubhalogenide um, wogegen R^*AlCl_2 bei 100 °C noch metastabil ist, während R^*AlBr_2 bei 100 °C und R^*GaCl_2 schon bei 85 °C in Stunden vollständig zerfallen. R^*InF_2 thermolysiert bei 40 °C zu R^*F , R^*_2 und In-Metallfittern. R^*TlCl_2 ist bereits um –50 °C instabil und geht quantitativ in R^*Cl und $TlCl$ über.

Auch bildet sich als Folge der Einwirkung von AgF_2 auf $R^*_4Tl_2$ nicht das Difluorid R^*TlF_2 , sondern die – als Thermolyseprodukt von R^*TlF_2 interpretierbare – Verbindung R^*F .



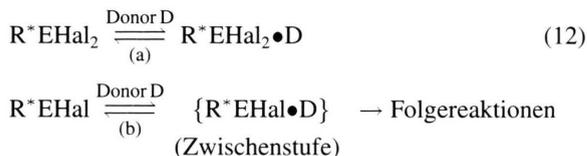
Disilyltriellmonohalogenide R^*_2EHal sind thermodynamischer als vergleichbare Dihalogenide R^*EHal_2 , doch hängt die Geschwindigkeit ihres Zerfalls in R^*Hal und – seinerseits thermolabiles – R^*E (vgl. Gl. (11)) in ähnlicher Weise wie die des Zerfalls der Dihalogenide in R^*Hal und $EHal$ vom vorliegenden Halogen und Triel ab. So findet sich in den Massenspektren von R^*_2AlF und R^*_2AlCl anders als in denen von R^*_2AlBr , R^*_2AlI , R^*_2GaCl , R^*_2GaBr oder R^*_2InCl kein Hinweis auf die Bildung von R^*Hal . Während R^*_2AlCl in C_6D_6 bei 150 °C in 5 d zu 23% thermolysiert, zerfällt R^*_2AlBr in C_6D_6 bei 60 °C in 40 d zu 37% und R^*_2GaCl in 4 d sowie R^*_2InCl in 5 h bei 100 °C zu 50%. Das Thalliumhalogenid R^*_2TlCl ist bereits bei Raumtemperatur hinsichtlich der Bildung von R^*Cl und R^*Tl thermolabil, wobei sich gebildetes Supersilylthallium(I) im Sinne von Gl. (11) offensichtlich zweimal reversibel in die $TlCl$ -Bindung unzersetzten Halogenids R^*_2TlCl unter Bildung des Trithallans $R^*_4Tl_3Cl$ einschleibt (bezüglich der Struktur von $R^*_4Tl_3Cl$ vgl. [9]). Nach längerer Thermolysedauer entstehen letztendlich R^*Cl und Supersilylthallium (in organischen Medien unlöslich), das bei 100 °C in R^*H und Tl-Metallfitter zerfällt.



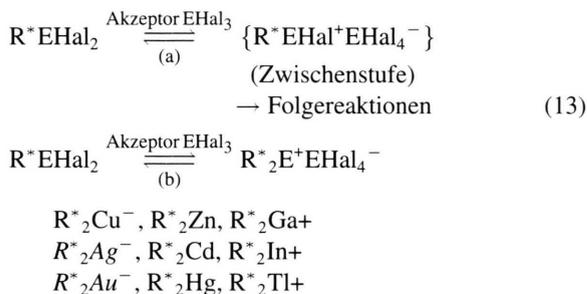
3.3. Säure-Base-Verhalten

Die Supersilyltriellidihalogenide und Disupersilyltriellidihalogenide weisen saure Triell- und basische Halogenzentren auf. Die *Lewis-Acidität* von R^*EHal_2 kommt in der (reversiblen) Bildung von stabilen Addukten mit Donoren wie Ethern oder Aminen zum Ausdruck (vgl. Gl. (12a) sowie Tab. 1). Ihre Stabilität wächst mit zunehmender Lewis-Basizität der Donoren hinsichtlich E (Ether < Amine) und der durch die elektronischen sowie sterischen Verhältnisse bedingten Lewis-Acidität von E (vgl. Abschnitt 3.2) Die Monohalogenide R^*_2EHal bilden zwar als Folge ihrer sterischen Überladung

keine derartigen Addukte, doch weist z. B. ihre unter Bildung von HHal und R^*H verlaufende Hydrolyse oder die unter Austausch von Cl^- gegen F^- mögliche Fluoridierung (vgl. Gl. (6)) auf die Möglichkeit einer intermediären Bildung von Addukten im Sinne von Gl. (12b). Auch gemäß (12a) gebildete Donoraddukte $R^*E\text{Hal}_2$ können gegebenenfalls weiterreagieren, wie die Umsetzungen von $R^*\text{TiCl}_2$ mit LiPh zu $R^*\text{TlPh}_2$ oder von $R^*\text{AlHCl}$ und THF zu $R^*\text{AlCl}(\text{OBU})$ lehren (vgl. Gl. (6) und (17)).

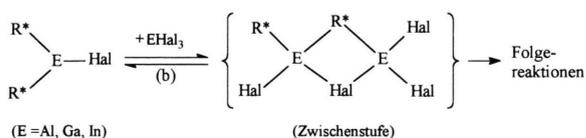
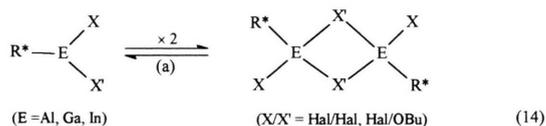


Die *Lewis-Basizität* von $R^*_2E\text{Hal}$ zeigt sich andererseits in der Reaktion der Verbindungen mit Akzeptoren wie $E\text{Hal}_3$, die gemäß Gl. (13b) in Methylchlorid als Solvens zur Verbindungsionisierung führt. Die auf diese Weise erzeugten Kationen $R^*_2E^+$ (E = Ga, In, Tl) sind im Sinne nachfolgenden Formelschemas isoelektronisch mit neutralen bzw. anionischen Disupersilylverbindungen von Metallen der Zink- und Kupfergruppe, die von uns bis auf $R^*_2\text{Ag}^-$ und $R^*_2\text{Au}^-$ bereits synthetisiert wurden [12, 13]. Offensichtlich setzen sich auch die Dihalogenide $R^*E\text{Hal}_2$ mit Akzeptoren $E\text{Hal}_3$ unter Hal^- Abstraktion zu Kationen $R^*E\text{Hal}^+$ um (isoelektronisch mit $R^*M\text{Hal}$; M = Zn, Cd, Hg [12]), wie die gemäß Gleichung (13a) zu $R^*\text{Cl}$ und $\text{Ga}(\text{Benzol})_2^+\text{GaCl}_4^-$ führende Umsetzung von $R^*\text{GaCl}_2$ mit GaCl_3 in Benzol lehrt (vgl. hierzu [5] sowie Zerfall von $R^*\text{TiCl}_2$ in $R^*\text{Cl} + \text{TiCl}$, oben).



Zugleich als *Lewis-Säure und -Base* wirken die Dihalogenide $R^*E\text{Hal}_2$ hinsichtlich sich selbst: Sie bilden – abgesehen von $R^*B\text{Hal}_2$ – Dimere des in Gl. (14a) wiedergegebenen Typs. Sterische Effekte verhindern eine analoge Dimerisierung der

Monohalogenide $R^*_2E\text{Hal}$. Letztere Verbindungen vermögen aber offensichtlich im Sinne von Gleichung (14b) Säure-Base-Addukte mit den – sterisch wenig überladenen – Trieltrihalogeniden zu bilden, welche in – ihrerseits gemäß (14a) dimerisierende – Dihalogenide $R^*E\text{Hal}_2$ aufspalten. Die Dimeren $(R^*E\text{Hal}_2)_2$ stellen Isomere der Salze $R^*_2E^+E\text{Hal}_4^-$ dar, in welche letztere langsam übergehen (in Alkanen, Benzol, Ethern reagieren die Monohalogenide $R^*_2E\text{Hal}$ mit $E\text{Hal}_3$ direkt zu $R^*E\text{Hal}_2$).



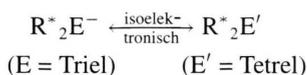
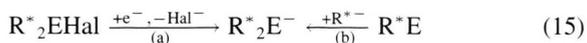
In entsprechender Weise sind Addukte $R^*E\text{Hal}_2 \bullet E\text{Hal}_3$ Isomere der in Gl. (13a) als Zwischenstufen postulierten Salze $R^*E\text{Hal}^+E\text{Hal}_4^-$. Sowohl Addukte wie Salze könnten hiernach Intermediate der Reaktionen von Dihalogeniden $R^*E\text{Hal}_2$ mit Trihalogeniden $E\text{Hal}_3$ sein.

3.4. Redox-Verhalten

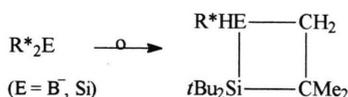
In den Supersilyltriellidihalogeniden und Disupersilyltriellihalogeniden kommen den Triel- und Siliciumatomen teils die Oxidationsstufen III und II, teils aber auch < III und > II zu (Elektronegativitätsreihe $B > \text{Ga} > \text{Si} > \text{Al}$, In, Tl [14]), so dass Oxidationen bzw. Reduktionen teils die Triel-, teils die Siliciumzentren in $R^*E\text{Hal}_2$ und $R^*_2E\text{Hal}$ betreffen. Zweckmäßigerweise geht man jedoch einheitlich von den Formulierungen $(t\text{Bu}_3\text{Si}^{\text{II}})_n\text{E}^{\text{III}}\text{Hal}_{3-n}$ aus. Damit sind Reaktionen mit Sauerstoff, die gemäß $t\text{Bu}_3\text{Si-E} < + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow t\text{Bu}_3\text{SiO-E} <$ verlaufen [5] als *Oxidationen des Siliciums*, Enthalogenerungen mit Alkalimetallen in Ab- oder Anwesenheit von Naphthalin oder mit Supersilylnatrium als *Reduktionen des Triels* zu klassifizieren.

Der Verlauf letzterer Reaktionen hängt wesentlich von den eingesetzten Edukten ($R^*E\text{Hal}_2$, $R^*_2E\text{Hal}$, Reduktionsmittel) und den Umsetzungsbedingungen ab (Reaktionstemperaturen, Solvens). *Trielmonohalogenide* $R^*_2E\text{Hal}$ setzen sich offensichtlich in Heptan mit Kalium gemäß Gl. (15a)

zu – ihrerseits weiterreagierenden – Trielaniden KER^*_2 um. Sie enthalten die mit den Disupersilyl-tetrelen R^*_2E ($E = \text{C bis Pb}$; vgl. [15]) isoelektronischen Disupersilyltrial-Anionen $R^*_2E^-$ ($E = \text{B bis Tl}$), die im Sinne der Gl. (15b) Addukte von Supersilanid R^*- mit Supersilyltrialen R^*E^I darstellen.

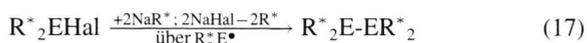


Die angesprochene Beziehung kommt etwa darin zum Ausdruck, dass sich das aus $R^*_2\text{BF}$ und K bzw. aus $R^*_2\text{BHal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) und NaR^* wohl zunächst bildende Anion $R^*_2\text{B}^-$ in gleicher Weise gemäß Gl. (16) unter intramolekularer Insertion in eine CH -Bindung stabilisiert [11], wie das aus $R^*_2\text{SiHal}_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) und K bzw. NaR^* gewinnbare $R^*_2\text{Si}$ [15] (vgl. hierzu auch „Schragbeziehung“ zwischen B und Si [14] sowie das in [16] Besprochene).



Im Sinne von Gl. (15a) reagieren des weiteren die Halogenide $R^*_2\text{AlHal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) in Heptan mit K zum heptanunlöslichen Verbindung, die durch Protonierung mit Ph_3CH in das Alan $R^*_2\text{AlH}$ überführbar ist (bei der betreffenden Substanz könnte es sich hiernach sowohl um KAlR_2 als auch um eine, dem Produkt in Gl. (16) entsprechende Verbindung ($E = \text{Al}$) handeln). Im Sinne der Gl. (15b) bildet sich andererseits das Thallanid NaTlR^*_2 aus TiX und NaR^* ($X = \text{C}_5\text{H}_5$); seine Existenz geht aus der zu $R^*_2\text{TlSiMe}_3$ führenden Umsetzung mit Me_3SiCl hervor.

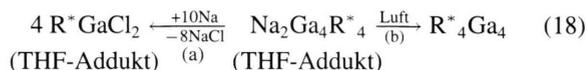
Anders als mit Kalium in Heptan setzen sich die Halogenide $R^*_2E\text{Hal}$ ($E = \text{Al, Ga, In, Tl}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) mit NaR^* gemäß Gl. (17) auf dem Wege über Radikale $R^*_2E^\bullet$ zu Ditrielanen $R^*_4E_2$ um [2, 10]. ($R^*_2E^\bullet$ kann – sterisch bedingt – nicht dimerisieren und wird offensichtlich weiter zu $R^*_2B^-$ reduziert; s. oben):



Die betreffenden Ditrielanen lassen sich ihrerseits thermisch oder mit NaR^* in andere Trielcluster-

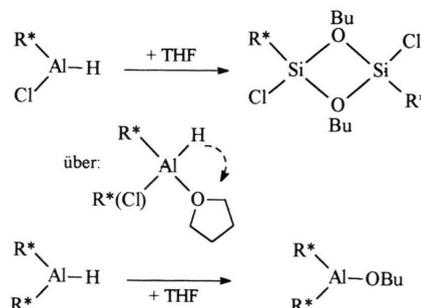
verbindungen umwandeln (bei erhöhter Temperatur oder in Anwesenheit von NaR^* entstehen letztere Verbindungen naturgemäß direkt aus $R^*_2E\text{Hal}$). So zerfällt $R^*_4\text{Al}_2$ bei 100°C in Heptan in $R^*_3\text{Al}_2^\bullet$, $R^*_4\text{Al}_3^\bullet$ und $R^*_4\text{Al}_4$ [17], $R^*_4\text{Ga}_2$ in Alkanen bereits bei sehr tiefen Temperaturen in $R^*_3\text{Ga}_2^\bullet$ und dann bei 100°C in $R^*_4\text{Ga}_4$ [17], sowie $R^*_4\text{In}_2$ in Heptan bei 100°C in $R^*_8\text{In}_{12}$ [18]. Auch wandelt sich $R^*_3\text{Ga}_2^\bullet$ mit NaR^* in ein THF-Addukt von $\text{NaGa}_2R^*_3$ um, das in Gegenwart von $R^*\text{Br}$ in das – unter Bildung von $R^*_4\text{Ga}_4$ und $R^*_6\text{Ga}_8$ thermolytische [19] – Radikal $R^*_4\text{Ga}_3^\bullet$ übergeht [17].

Die Verbindung $R^*\text{GaCl}_2 \bullet \text{THF}$, ein Beispiel aus der Reihe der *Trieldihalogenide* $R^*E\text{Hal}_2$, setzt sich mit Na in Heptan bei 100°C gemäß Gl. (18a) bzw. (18b) zu einem THF-Addukt des Gallanids $\text{Na}_2\text{Ga}_4R^*_4$ um, welches sich gemäß Gl. (18b) zum *tetrahedro*-Tetragallan $R^*_4\text{Ga}_4$ oxidieren läßt [17].



Unerwarteterweise lieferte die Enthalogenerung von $R^*\text{AlHal}_2 \bullet \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF, NEtMe}_2$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) mit Na oder K in Benzol bzw. $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ oder $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ kein zu *tetrahedro*-Tetraalan $R^*_4\text{Al}_4$ oxidierbares Produkt.

Die aus $R^*_nE\text{Hal}_{3-n}$ nach teilweisem oder vollständigem Ersatz von Hal gegen H hervorgehenden Verbindungen wirken stark reduzierend. So führt die Reaktion von $R^*\text{AlHCl}$ bei Raumtemperatur bzw. von $R^*_2\text{AlH}$ bei 80°C mit THF im Sinne der Gl. (19) auf dem Wege über THF-Addukte (in ersterem / letzterem Falle isolierbar / nicht isolierbar) und einer hydrierenden Spaltung von THF zu $R^*\text{AlCl}(\text{OBU})$ (dimerer Bau) bzw. $R^*_2\text{Al}(\text{OBU})$ (monomerer Bau).



Bezüglich der thermisch erfolgenden Reduktion von $R^*_2E\text{Hal}$ und $R^*E\text{Hal}_2$ vgl. das in Abschnitt 3.1 Besprochene.

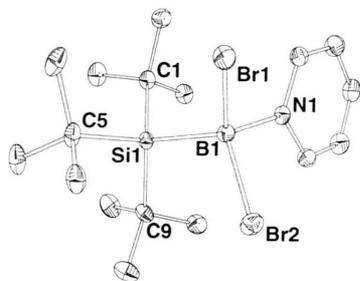


Abb. 1. Struktur des Moleküls $R^*B\text{Br}_2 \cdot \text{Py}$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide 25%, H-Atome unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-Si1 2.117(5), B1-Br1/Br2 2.057(5) / 2.046(5), B1-N1 1.617(6), Si-C (Mittelwert) 1.95. - Si1-B1-N1 116.7(3), Si1-B1-Br1/Br2 112.0(2) / 112.5(2), Br1-B1-Br2 104.1, Br1/Br2-B1-N1 105.3(3) / 103.2(3), C-Si-C (Mittelwert) 109.5.

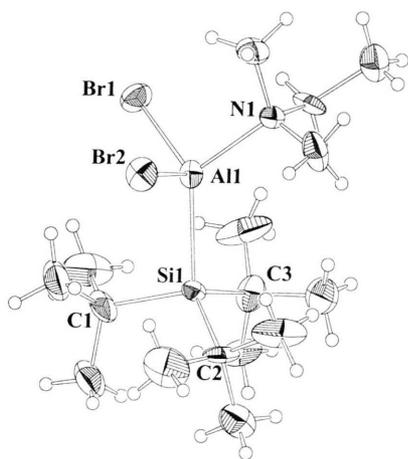


Abb. 2. Struktur des Moleküls $R^*Al\text{Br}_2 \cdot \text{NETMe}_2$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide 25%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1-Si1 2.562(3), Al1-Br1/Br2 2.327(7) / 2.339(7), Al1-N1 2.043(6), Si-C (Mittelwert) 1.97. - Si1-Al1-N1 125.0(2), Si1-Al1-Br1/Br2 111.8(3) / 112.5(3), Br1-Al1-Br2 106.9(10), N1-Al1-Br1/Br2 100.2(6) / 98.4(6), C-Si-C (Mittelwert) 110.7, Al1-N1-C13/C14/C15 109.3, C-N-C 109.3.

4. Kristallstrukturen von $R^*B\text{Br}_2 \cdot \text{Py}$, $R^*Al\text{Br}_2 \cdot \text{NETMe}_2$, $(R^*Al\text{ClOBU})_2$, $R^*_2\text{BF}$ und $R^*_2\text{ECl}$ (E = B, Al, Ga, Tl)

4.1. Verbindungen des Typs $R^*EX_2 \cdot \text{D}$

Aus der Gruppe der Donoraddukte von Dihalogeniden $R^*E\text{Hal}_2$ (E = Triel) wurden bisher nur $R^*B\text{Br}_2 \cdot \text{Py}$ (farblose Plättchen aus Toluol, monoklin, $P2_1/c$) und $R^*Al\text{Br}_2 \cdot \text{NETMe}_2$ (farblose Quader

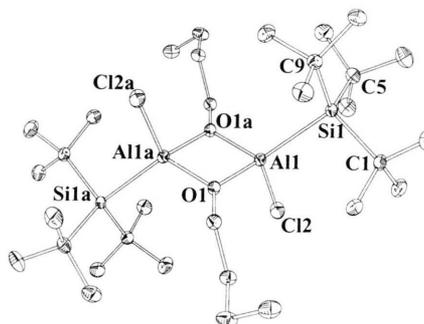


Abb. 3. Struktur des Moleküls $[R^*AlCl(\text{OBU})]_2$ im Kristall (Lokalsymmetrie: C_1) und verwendete Atomnummerierung (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide 25%, H-Atome unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-Al1 2.513(1), Al1-Cl2 2.152(1), Al1-O1/O1A 1.843(2) / 1.840(2), Si-C (Mittelwert) 1.97. - Si1-Al1-O1/1A 122.64(6) / 123.82(6) Si1-Al1-Cl2 112.34(4), Cl2-Al1-O1/O1A 106.18(6) / 107.61(6), O1-Al1-O1A 79.43(7), Al1-O1-Al1A 100.57(7), C-Si-C (Mittelwert) 111.0.

aus Pentan, orthorhombisch, $Pca2_1$) röntgenstrukturanalytisch untersucht. Den Bau der Moleküle im Kristall geben die Abbn. 1 und 2 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln wieder.

Hiernach ist Pyridin in $R^*B\text{Br}_2 \cdot \text{Py}$ über das N-Atom (planar, Winkelsumme 359.9°) mit dem B-Atom von $R^*B\text{Br}_2$ verknüpft, wodurch das B-Atom verzerrt-tetraedrisch von 1Si/2Br/1N umgeben ist. In analoger Weise koordiniert Ethyldimethylamin in $R^*Al\text{Br}_2 \cdot \text{NETMe}_2$ über das N-Atom mit dem Al-Atom der Verbindung $R^*Al\text{Br}_2$, wobei das Al-Atom eine verzerrt-tetraedrische Umgebung mit 1Si/2Br/1N, das N-Atom eine tetraedrische Umgebung mit 1Al/3C aufweist (Winkel Al-N-C in letzterer Verbindung 109.3°). Als Folge der beachtlichen Raumerfüllung von Supersilyl sind die Bindungen Si-B und Si-Al mit 2.117 und 2.562 Å vergleichsweise lang (Summe der Atomradien [14] = $1.17 + 0.88 = 2.05$ Å für SiB, $1.17 + 1.25 = 2.42$ Å für SiAl; in $(R_3\text{Si})\text{AlCl}_3^-$ mit der weniger raumbeanspruchenden Hypersilylgruppe $R_3\text{Si} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ beträgt der SiAl-Abstand 2.45 Å [20]). Die BBr- und AlBr-Abstände liegen mit 2.05 und 2.33 Å im Erwartungsbereich ($0.88 + 1.14 = 2.02$ Å, $1.25 + 1.14 = 2.39$ Å).

4.2. Verbindungen des Typs $(R^*EX_2)_2$

Von den Supersilyltriöldihalogeniden $R^*E\text{Hal}_2$ und verwandten Verbindungen wurden bisher nur

$R^*\text{GaCl}_2$ (farblose Kristalle aus Toluol, orthorhombisch, $Pna2_1$) und $R^*\text{AlCl}(\text{OBU})$ (farblose Quader aus Pentan, triklin, $P\bar{1}$) röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt. Beide Verbindungen liegen dimer mit *trans*-ständigen R^* -Gruppen vor, und Entsprechendes ist wohl für andere Dihalogenide $R^*E\text{Hal}_2$ und verwandte Verbindungen mit $E = \text{Al}$, Ga , In , Tl zu erwarten (die Dihalogenide $R^*B\text{Hal}_2$ sind wohl monomer). Den Bau des Moleküls $[R^*\text{AlCl}(\text{OBU})_2]_2$ im Kristall gibt die Abb. 3 zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln wieder (bezüglich $[R^*\text{GaCl}_2]_2$ vgl. [5]).

Hiernach leitet sich das Gerüst von $R^*\text{AlCl}(\text{OBU})$ von dimeren Al_2Hal_6 (zwei über eine gemeinsame Kante verknüpfte AlHal_4 -Tetraeder) durch Tausch zweier *exo*-ständiger Hal-Atome in *trans*-Stellung gegen R^* -Gruppen und der beiden *endo*-ständigen Hal-Atome durch OBU -Gruppen ab. Das Verbindungszentrum bildet eine gleichseitige, planare AlOAlO -Raute, in welchem ein kristallographisches Inversionszentrum liegt (Winkel am Al/O -Atom: $100.57 / 79.43^\circ$; Winkelsumme: 360°). Im Falle von $(R^*\text{GaCl}_2)_2$ ist der viergliedrige GaClGaCl -Ring demgegenüber fast quadratisch (Winkel am Ga/Cl -Atom: $87.30 / 92.68^\circ$; Winkelsumme: 360° [5]). Die Al -Atome sind verzerrt-tetraedrisch von $1\text{Si}/1\text{Cl}/2\text{O}$, die O -Atome planar von $2\text{Al}/1\text{C}$ umgeben (Winkelsumme am O : 359.2°).

4.3. Verbindungen des Typs $R^*_2E\text{Hal}$

Folgende Verbindungen der Zusammensetzung $R^*_2E\text{Hal}$ wurden bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisiert: $R^*_2\text{BF}$ (farblose Nadeln aus Pentan; monoklin; $P2_1/c$), $R^*_2\text{BCl}$ (hellgelbe Prismen aus Toluol; monoklin; $P2/n$), $R^*_2\text{AlCl}$ (hellgelbe Nadeln aus Heptan; monoklin; $P2/n$), $R^*_2\text{GaCl}$ (zitronengelbe Platten aus Pentan; monoklin; $P2/n$), $R^*_2\text{TlCl}$ (gelbe Platten aus Pentan; monoklin; $P2/n$). Abb. 4 gibt den Bau von $R^*_2\text{AlCl}$ stellvertretend für die analog gebauten Verbindungen $R^*_2\text{BF}$, $R^*_2\text{BCl}$, $R^*_2\text{GaCl}$ und $R^*_2\text{TlCl}$, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel der erwähnten Verbindungen wieder.

Die Verbindungen sind monomer mit planaren Si_2EHal -Zentren (Winkelsumme an E 360°C) und der Lokalsymmetrie C_s (im Falle von $R^*_2\text{BF}$ angenähert C_s). Im Unterschied zu Diorganylthallium(III)-halogeniden wie Me_2TlCl [14] weist

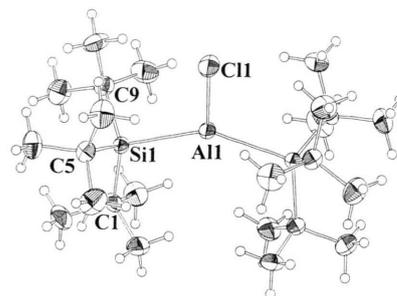


Abb. 4. Struktur des Moleküls $R^*_2\text{AlCl}$ im Kristall (Lokalsymmetrie: C_s) und verwendete Atomnumerierung (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide 25%). Bezüglich ausgewählter Bindungslängen und -winkel, zusammen mit entsprechenden Daten der analog gebauten Moleküle $R^*_2\text{BF}$, $R^*_2\text{BCl}$, $R^*_2\text{GaCl}$ [5], $R^*_2\text{InCl}$ vgl. Tab. 2.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $R^*_2\text{BF}$ und $R^*_2\text{ECl}$ ($E = \text{B}$, Al , Ga , Tl)^a.

$R^*_2E\text{Hal}$	Si-E	E-Hal	Si-E-Si	Si-E-Hal
E	Hal	[Å]	[Å]	[°]
B	F	2.126(4) 2.102(3) ^b	1.380(4)	151.1(2) 104.5(2) 104.2(2) ^b
B	Cl	2.127(1)	1.803(3)	151.9(1) 104.0(1)
Al	Cl	2.525(11)	2.155(3)	148.3(8) 105.7(7)
Ga	Cl	2.485(1)	2.246(1)	152.93(5) 103.53(2)
Tl	Cl	2.623(4)	2.579(3)	148.3(8) 105.7(7)

^a Si-C/C-Si-C für $R^*_2\text{BF}$ 1.96 / 111.1, $R^*_2\text{BCl}$ 1.96 / 110.1, $R^*_2\text{AlCl}$ 1.95 / 111.3, $R^*_2\text{GaCl}$ 1.95 / 111.8, $R^*_2\text{TlCl}$ 1.93 / 113.1. ^b Mittelwerte 2.114 und 104.3.

$R^*_2\text{TlCl}$ keinen ionischen Bau $R^*_2\text{Tl}^+\text{Cl}^-$ auf, da möglicherweise die unterschiedlichen Ionengrößen keine Ausbildung eines energiearmen Ionenkristalls erlauben.

Gemäß Tab. 2 nehmen die Abstände E-Cl der Verbindungen $R^*_2\text{ECl}$ in Richtung $\text{B-Cl} < \text{Al-Cl} < \text{Ga-Cl} < \text{Tl-Cl}$ zu, was der Erwartung entspricht, da die Atomradien von E nach bisheriger Lehrmeinung [14] ebenfalls in Richtung $\text{B} < \text{Al} < \text{Ga} < \text{Tl}$ anwachsen. Uneinheitlich ist demgegenüber der Gang der Abstände Si-E ($\text{Si-B} < \text{Si-Al} > \text{Si-Ga} > \text{Si-Tl}$) und der Winkel Si-E-Si ($\text{Si-B-Si} > \text{Si-Al-Si} < \text{Si-Ga-Si} > \text{Si-Tl-Si}$). Möglicherweise geht der vergleichsweise kurze Si-Ga -Abstand darauf zurück, dass der Ga -Atomradius als Folge der vergleichsweise hohen Elektronegativität EN von Ga ($\text{EN}_\text{B} > \text{EN}_\text{Ga} > \text{EN}_\text{Si} > \text{EN}_\text{Al, In, Tl}$ [14]) nicht größer, sondern etwas kleiner als der von Al ist (in Richtung $\text{R}_2\text{Al-AIR}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{Ga-GaR}_2$ mit $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$,

$\text{Si}t\text{Bu}_3$ verkürzen sich ebenfalls der Si-E- und E-E-Abstand; vgl. [7] und dort zit. Lit.). Die Vergrößerung des E-Cl-Abstands in Richtung $R^*_2\text{AlCl} \rightarrow R^*_2\text{GaCl}$ geht dann auf die Erniedrigung der Bindungspolarität in Richtung $\text{Al-Cl} > \text{GaCl}$ zurück, wobei die hiermit verbundene Bindungsverlängerung die radienbedingte Bindungsverkürzung ($r_{\text{Al}} > r_{\text{Ga}}$) überkompensiert ($r_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - c/\Delta\text{EN}/[14]$). Die Si-E-Abstandsverkürzung in Richtung $R^*_2\text{AlCl} > R^*_2\text{GaCl}$ bedingt andererseits eine Annäherung der R^* -Gruppen, wobei hiermit verbundene zusätzliche sterische Behinderungen durch eine Aufweitung des Winkels $R^*\text{-E-}R^*$ kompensiert werden (die Bindungspolaritäten – mit umgekehrten Vorzeichen – sind für Si-Al und Si-Ga etwa gleich groß).

Die hohe Raumbeanspruchung der Supersilylgruppen kommt in vergleichsweise großen Abständen Si-E (größer als die Summe der betreffenden Atomradien) und Winkeln Si-E-Si (deutlich größer als 120°) der Verbindungen $R^*_2\text{EHal}$ zum Ausdruck. Die Größe des Winkels $R^*\text{-E-}R^*$ in $R^*_2\text{EHal}$ wird wohl wesentlich durch zwei entgegengesetzt wirkende Effekte bestimmt: (i) Erhöhung der sterischen Abstoßungskräfte zwischen den R^* -Gruppen bei Verkleinerung des $R^*\text{-E-}R^*$ -Winkels bis – minimal – zum R^* -Kegelwinkel (letzterer verkleinert sich naturgemäß mit wachsendem Atomradius von E); (ii) Erniedrigung der Winkelspannung bei Verkleinerung des $R^*\text{-E-}R^*$ -Winkels bis – idealerweise – 120° . Während der geringe zur Verfügung stehende Raum um das kleine B-Atom zur Verkleinerung des $R^*\text{-B-}R^*$ -Winkels sowohl in $R^*_2\text{BF}$ wie $R^*_2\text{BCl}$ auf den übereinstimmenden Winkel von 150° zwingt (wohl der Kegelwinkel für B-gebundene R^* -Reste), ist der $R^*\text{-E-}R^*$ -Winkel sowohl in $R^*_2\text{AlCl}$ wie $R^*_2\text{GaCl}$ wegen des größeren um Al- und Ga-Atome zur Verfügung stehenden Raumes mit ca. 150° deutlich größer als der Kegelwinkel für Al- und Ga-gebundene R^* -Reste von ca. 130° [2]. Der Übergang von $R^*_2\text{ECl}$ mit E = Al, Ga zu $R^*_2\text{ECl}$ mit dem noch größeren, den R^* -Gruppen noch mehr Platz bietenden Tl-Zentrum ist sogar mit einer $R^*\text{-E-}R^*$ -Winkelverkleinerung verbunden (vgl. Tab. 1; die vergleichsweise geringe sterische Abstoßung der R^* -Gruppen in $R^*_2\text{TlCl}$ zeigt sich auch in einem vergleichsweise großen C-Si-C-Winkel der R^* -Reste [15]).

5. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. ÖV/HV = Ölpumpenvakuum / Hochvakuum. Zur Verfügung standen: BF_3 , $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$, BCl_3 , BBr_3 , AlF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 , GaCl_3 , GaBr_3 , InCl_3 , TlCl_3 , LiPh , ZnR^*_2 , CsF , AgF , AgF_2 , LiAlH_4 , H_2 , Me_3SiCl , Ph_3CH , Ph_3CCl und CpTl . Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: NaR^* [8], $\text{NaR}^* \bullet 2\text{THF}$ [8], AlHCl_2 in Et_2O [21], $R^*_4\text{Al}_2$ [2], $R^*_4\text{In}$ [10] und $R^*_4\text{Tl}_2$ [10]. Die Lösungsmittel (Pentan, Heptan, Diethylether, Tetrahydrofuran, Pyridin, Ethyldimethylamin, Toluol, Benzol, Cyclohexan) wurden vor Gebrauch getrocknet.

Für *NMR-Spektren* dienten Multikerninstrumente Jeol GX 270 ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$: 270.17 / 67.94 / 53.67 MHz) und Jeol EX-400 ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}/^{19}\text{F}$ 399.78 / 100.41 / 79.31 / 375.97 MHz). Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines INEPT- bzw. DEPT-Pulsprogramms mit energetisch optimierten Parametern für die jeweiligen Substituenten aufgenommen. – Für *Massenspektren* standen die Geräte Varian CH7 und MStation JMS 700 der Firma Jeol zur Verfügung.

Die *Identifizierung* der Verbindungen $R^*\text{H}$, $R^*\text{R}^*$ und $R^*\text{Hal}$ erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben [8].

5.1. Darstellung und Reaktionen von Verbindungen des Typs $R^*\text{EX}_2 \bullet D$

Bezüglich Synthesen und Reaktionen von $R^*\text{AlCl}_2 \bullet \text{OEt}_2$, $R^*\text{AlCl}_2 \bullet \text{THF}$, $R^*\text{AlBr}_2 \bullet \text{THF}$, $R^*\text{GaCl}_2 \bullet \text{OEt}_2$, $R^*\text{GaCl}_2 \bullet \text{THF}$, $R^*\text{GaCl}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$, $R^*\text{GaBr}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$, $R^*\text{GaBr}_2 \bullet \text{THF}$ und $R^*\text{InCl}_2 \bullet \text{THF}$ vgl. Lit. [5].

a) *Supersilylbordibromid-Pyridin (1/1)*: Zu 0.280 g (0.760 mol) $R^*\text{BBr}_2$ (vgl. 5.2c) in 10 ml Toluol gibt man 0.5 ml (6.2 mmol) Pyridin. Bei -30°C kristallisieren aus der eingeengten Reaktionslösung 0.300 g (0.67 mmol; 88%) $R^*\text{BBr}_2 \bullet \text{Py}$ in farblosen luft- und hydrolyseempfindlichen, bei 115°C unter Zersetzung schmelzenden Plättchen aus. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.42$ (s; $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 6.14/6.41/9.55 (m/m/m; *m-p-o*-H von Py). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 24.67/32.60$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 123.9/140.6/148.5 (*m-p-o*-C von Py). – $^{29}\text{Si-NMR}$: Nicht beobachtbar. – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 ; $e\text{BF}_3$ in Et_2O): $\delta = 2.1$ (s; BBr_2). – MS: $m/z = 370$ ($\text{M}^+\text{-Py}$; 1%), 313 ($\text{M}^+\text{-Py-C}_4\text{H}_9$; 100%), 271 ($\text{M}^+\text{-Py-C}_7\text{H}_5$; 40%), 257 ($\text{M}^+\text{-Py-C}_8\text{H}_{17}$; 15%); jeweils Isotopenmuster für 2 Br. – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 1. – *Anmerkung*: $R^*\text{BBr}_2 \bullet \text{Py}$ entsteht auch durch Reaktion äquimolarer Mengen BBr_3 und NaR^* in pyridinhaltigem Toluol. – $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{BBr}_2\text{Si}$ (449.2): ber. C 45.46, H 7.18, N 3.12; gef. C 48.89, H 6.88, N 3.25.

b) Supersilylbordifluorid-Pyridin (1/1), Supersilylbordichlorid-Pyridin (1/1): Vereintigt man entsprechend der Darstellung von $R^*B\text{Br}_2 \bullet \text{Py}$ eine Lösung von R^*BF_2 (vgl. 5.2a) in Hexan mit überschüssigem Pyridin, so bildet sich augenblicklich $R^*BF_2 \bullet \text{Py}$ als farbloser Niederschlag. Letzterer lässt sich aus einem Toluol/Hexan-Gemisch bei -20°C umkristallisieren. Die erhaltenen farblosen Kristalle von $R^*BF_2 \bullet \text{Py}$ eignen sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $t\text{TMS}$): $\delta = 1.07$ (s; $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 7.65/8.08/8.87 (t/t/d; *m-p-o*-H von Py). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , $t\text{TMS}$): $\delta = 22.2/31.7$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 125.3/142.2/145.0 (*m-p-o*-C von Py). – $^{29}\text{Si-NMR}$: Nicht beobachtbar. – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{BF}_3$ in Et_2O): $\delta = 8.9$ (in Hexan, aber nicht in CDCl_3 oder C_6D_6 Triplett; $^1J_{\text{BF}} = 104$ Hz; BF_2). – $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{BF}_2\text{NSi}$ (327.3): ber. C 62.38, H 9.85, N 4.28; gef. C 60.14, H 10.10, N 3.96.

Anmerkungen: 1) Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum der Lösung von $R^*B\text{Cl}_2$ (vgl. 5.2b) und Pyridin in Toluol weist ein scharfes Hauptsignal bei $\delta = 9.7$ ppm auf, das dem Addukt $R^*B\text{Cl}_2 \bullet \text{Py}$ zugeschrieben werden kann. – 2) Die Reaktionslösungen von R^*BF_2 bzw. $R^*B\text{Cl}_2$ und Pyridin weisen noch zwei weitere $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale bei $\delta = 1.7$ (s; scharf) und 34.5 (breit) bzw. 3.0 (s; scharf) und 36.2 (breit) auf, die von bisher nicht identifizierten B-haltigen Nebenprodukten stammen.

c) Supersilylaluminiumdibromid-Ethyl dimethylamin (1/1); Supersilylaluminiumdiiodid-Ethyl dimethylamin (1/1): Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 2.70 mmol $\text{AlBr}_3 \bullet \text{NEtMe}_2$ bzw. 2.02 mmol $\text{AlI}_3 \bullet \text{NEtMe}_2$ in 15 ml Heptan (gewonnen durch Zugabe von 18.5 mmol NEtMe_2 zu 2.70 mmol AlBr_3 bzw. 2.02 mmol AlI_3 in 15 ml Heptan) werden 2.70 mmol bzw. 2.02 mmol NaR^* in 20 ml Heptan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung – laut NMR – ausschließlich $R^*\text{AlBr}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$ bzw. $R^*\text{AlI}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 40 ml Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaBr bzw. NaI) kristallisieren nach Einengen auf 10 ml bei -23°C 1.06 g (2.31 mmol; 85%) $R^*\text{AlBr}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$ bzw. 0.901 g (1.63 mmol; 81%) $R^*\text{AlI}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$ (jeweils farblos, luft-, hydrolyse- und lichtempfindlich). – $R^*\text{AlBr}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $t\text{TMS}$): $\delta = 1.38$ (s; $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 0.32/2.97 (t/q; $\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{N}$), 2.04 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $t\text{TMS}$): $\delta = 4.98/51.79$ ($\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{N}$), 24.23/32.61 ($3\text{CMe}_3 / 3\text{CMe}_3$), 42.39 (Me_2N). – $^{29}\text{Si-NMR}$: Nicht beobachtbar. – $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 ; $e\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O): $\delta = 127$ (AlBr_2). – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 2. – $R^*\text{AlI}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $t\text{TMS}$): $\delta = 1.40$ (s; $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 0.55/2.66 (t/q; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 2.18 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $t\text{TMS}$): $\delta = 5.23/51.62$ ($\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{N}$), 24.55/32.82 ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 42.63 (Me_2N). – $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al-NMR}$:

Nicht beobachtbar. – $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{AlI}_2\text{NSi}$ (553.4): ber. C 34.73, H 6.92; gef. C 35.36, H 7.29.

Anmerkungen: Zu 0.35 mmol $R^*\text{AlCl}_2 \bullet \text{THF}$ bzw. $R^*\text{AlHal}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) in 10 ml Pentan (-100°C) werden 0.70 mmol MC_{10}H_8 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) in THF getropft. Die auf Raumtemperatur erwärmte braune Reaktionsmischung enthält dann ein Gemisch bisher nicht identifizierter Produkte. Auch Na bzw. K setzen sich mit $R^*\text{AlBr}_2 \bullet \text{NEtMe}_2$ in C_6D_6 bei 105°C , zu einem Verbindungsgemisch um (enthält u. a. $R^*\text{C}_6\text{D}_5$), aber nicht zu $R^*_4\text{Al}_4$.

d) Supersilylaluminiumchloridhydrid-Tetrahydrofuran (1/1): Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 3.4 mmol AlHCl_2 in 5 ml Et_2O werden 1.6 mmol $\text{NaR}^* \bullet 2\text{THF}$ in 5.0 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung – laut NMR (C_6D_6) – neben geringen Mengen $R^*\text{H}$ und R^*_2 ausschließlich $R^*\text{AlClH} \bullet \text{THF}$. Die Verbindung verblieb im Gemisch mit $R^*\text{H}$ und R^*_2 nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile als farbloser, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich langsam zu $R^*\text{AlCl}(\text{O}Bu)$ zersetzt (vgl. 5.2f) und sich nicht in Reinsubstanz isolieren ließ. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $t\text{TMS}$): $\delta = 0.87/3.82$ (m/m; $(2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$), 1.35 (s; $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 4.46 (s; AlH). – $^{29}\text{Si-NMR}$: Nicht beobachtbar. – $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 ; $e\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O): $\delta = 50$ (breit; AlClH).

e) Supersilylgalliumdichlorid-Pyridin (1/1): Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 3.17 mmol $\text{GaCl}_3 \bullet \text{Py}$ in 20 ml Heptan (gewonnen durch Zugabe von 3.71 mmol Pyridin zu 0.558 g (3.17 mmol) GaCl_3 in 20 ml Heptan) werden 3.17 mmol NaR^* in 15 ml Heptan / 5 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung – laut NMR – ausschließlich $R^*\text{GaCl}_2 \bullet \text{Py}$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 40 ml Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile fallen nach Einengen der Lösung auf 10 ml bei -23°C 1.236 g (2.31 mmol; 93%) $R^*\text{GaCl}_2 \bullet \text{Py}$ in Form orangefarbener, luft- und hydrolyseempfindlicher Kristalle aus. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $t\text{TMS}$): $\delta = 1.374$ (s; $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 7.54/8.93 (m/m; *m-p-o*-CH von Py). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $t\text{TMS}$): $\delta = 25.99/31.28$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 127.8/133.1/145.3 (*m-p-o*-C von Py). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 27.53$ ($\text{Si}t\text{Bu}_3$). – $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{GaCl}_2\text{NSi}$ (419.2): ber. C 48.71, H 7.69; gef. C 48.32, H 7.63.

f) Supersilylthalliumdichlorid-Tetrahydrofuran (1/1): Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 0.238 g (0.770 mmol) TlCl_3 in 15 ml THF werden 0.171 g $\text{NaR}^* \bullet 2\text{THF}$ in 5 ml THF getropft. Ein bei -50°C von der Lösung aufgenommenes NMR-Spektrum weist auf die Bildung einer neuen Verbindung hin, bei der es sich aufgrund ihrer Derivatisierbarkeit zu $R^*\text{TlPh}_2$ (vgl. 5.2n) wohl um $R^*\text{TlCl}_2$ (als THF-Addukt) handelt: – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -

NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 62.2$ (d; $^1J_{\text{Si}205/203\text{Tl}} = 516.7 / 513.6$ Hz; $\text{Si}t\text{Bu}_3$). Im Zuge der Erwärmung wird die hellgelbe Reaktionslösung unter Bildung eines farblosen Niederschlags (TlCl ?) farblos und enthält dann – laut NMR – ausschließlich $R^*\text{Cl}$.

5.2. Darstellung und Reaktionen von Verbindungen des Typs R^*EX_2

a) *Supersilylbordifluorid*: Man gibt zu BF_3 , gekühlt auf -120°C , zunächst Pentan, dann eine äquimolare Menge NaR^* in Pentan. Die langsam auf Raumtemperatur erwärmte Reaktionslösung enthält – laut NMR – zu 95% $R^*\text{BF}_2$ als B-haltige Verbindung, die nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaF) und Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile als farbloser, luft- und hydrolyseempfindlicher, bei Raumtemperatur sehr langsam unter Bildung von $R^*\text{F}$ thermolysierender Feststoff zurückbleibt. Letzterer konnte bisher weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimation von geringen Mengen an Nebenprodukten (z. B. $R^*\text{H}$, $R^*\text{F}$) gereinigt werden. – ^{29}Si -NMR: Nicht beobachtbar. – ^{11}B -NMR (C_6D_6 , e BF_3 in Et_2O): $\delta = 32.3$ (t; $^1J_{\text{BF}} = 162$ Hz; BF_2). – *Anmerkung*: Die Reaktionslösung von $R^*\text{BF}_2$ enthält noch 5% einer weiteren B-haltigen Verbindungen mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 12.2$ (s).

b) *Supersilylbordichlorid*: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von BCl_3 in Hexan wird eine äquimolare Menge NaR^* in Hexan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Mischung – laut NMR – ausschließlich $R^*\text{BCl}_2$. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Einengen der Lösung, bis sie öllartig wird, fällt aus ihr bei -20°C im Laufe einiger Wochen $R^*\text{BCl}_2$ in großen farblosen, luft- und hydrolyseempfindlichen, rascher als $R^*\text{BF}_2$ und langsamer als $R^*\text{BBr}_2$ unter $R^*\text{Hal}$ -Eliminierung thermolysierender Kristalle aus, die sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

c) *Supersilylbordibromid*: Zu einer auf -35°C gekühlten Lösung von 1.68 mmol BBr_3 in 10 ml Pentan werden 0.39 g (0.84 mmol) ZnR^*_2 in 10 ml Pentan getropft. Nach Erwärmen enthält die Reaktionslösung – laut NMR – neben geringen Mengen $R^*\text{H}$ und $R^*\text{Br}$ ausschließlich $R^*\text{BBr}_2$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 20 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (ZnCl_2) und Einengen auf 10 ml kristallisieren bei -23°C aus der Lösung 0.410 g (1.11 mmol; 66%) $R^*\text{BBr}_2$ in farblosen, luft- und hydrolyseempfindlichen Nadeln, die sich in Lösung bei Raumtemperatur rasch unter Bildung von $R^*\text{Br}$ und nicht identifizierten Borverbindungen zersetzen. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.21$ (s; $\text{Si}t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.15 / 31.88$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$). – ^{29}Si -NMR: Nicht beobachtbar. – ^{11}B -NMR (C_6D_6 ; e BF_3 in OEt_2): $\delta =$

81.1 (BBr_2). – MS: $m/z = 370$ (M^+ , 1%), 313 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$; 12%), 278 (R^*Br^+ ; 11%), 271 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$; 6%), 257 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$; 2%). – *Anmerkungen*: 1) R^*BBr_2 bildet sich auch aus äquimolaren Mengen NaR^* und BBr_3 in Alkanen. – 2) Nach einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse liegt R^*BBr_2 monomer vor.

d) *Supersilylaluminiumdichlorid*: Bezüglich der Synthese von R^*AlCl_2 aus R^*_2AlCl (vgl. 5.3d) und AlCl_3 (Molverhältnis 1 : 1) sowie aus AlCl_3 und NaR^* (Molverhältnis 2 : 1), jeweils in 9 d in Benzol bei 150°C , sowie der Charakterisierung von R^*AlCl_2 vgl. [5] sowie Tab. 1. – *Anmerkung*: Im Zuge der Umsetzung von NaR^* und AlCl_3 entsteht – laut NMR – nach kurzer Zeit zunächst ausschließlich das Chlorid R^*_2AlCl , das langsam mit AlCl_3 unter Bildung von R^*AlCl_2 weiterreagiert.

e) *Supersilylaluminiumdibromid*: Beläßt man eine Lösung von 0.062 g (0.28 mmol) NaR^* und 0.077 g (0.28 mmol) AlBr_3 (Molverhältnis 1 : 1) 5 d in Heptan bei Raumtemperatur, so enthält die Lösung – laut NMR – ausschließlich R^*AlBr_2 . Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 20 ml Heptan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaBr) verbleiben 0.037 g (0.096 mmol; 35%) R^*AlBr_2 als hellgelber, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff. – Charakterisierung: [5] sowie Tab. 1. – *Anmerkung*: Im Zuge der beschriebenen Umsetzung von NaR^* und AlBr_3 entsteht – laut NMR – nach kurzer Zeit zunächst ausschließlich das Bromid R^*_2AlBr , das langsam (in 4 h / 3 d / 9 d / 24 d zu 20 / 35 / 90 / 100%) mit AlBr_3 unter Bildung von R^*AlBr_2 weiterreagiert.

f) *Supersilylaluminiumchloridbutoxid*: Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile der durch Reaktion von 3.4 mmol AlHCl_2 und 1.6 mmol NaR^* in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ gewonnenen Lösung von $\text{R}^*\text{AlClH}\cdot\text{THF}$ (vgl. 5.1d), Aufnahme des Rückstands in 40 ml Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl), fällt aus der auf 10 ml eingeeengten Lösung im Laufe mehrerer Wochen $\text{R}^*\text{AlCl}(\text{O}i\text{Bu})$ in Form farbloser, luft- und hydrolyseempfindlicher Kristalle aus. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.34$ ($\text{Si}t\text{Bu}_3$), 0.71 / 1.02 / 2.01 / 4.07 (t/m/m/m; $\text{CH}_2 / \text{CH}_2 / \text{CH}_2 / \text{CH}_2\text{O}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.46 / 32.49$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 13.64 / 18.34 / 34.05 / 65.29 ($\text{CH}_2 / \text{CH}_2 / \text{CH}_2/\text{CH}_2\text{O}$). – ^{29}Si -NMR: Nicht beobachtbar. – ^{27}Al -NMR (C_6D_6 ; e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O): $\delta = 140$ (breit; $\text{AlCl}(\text{O}i\text{Bu})$). – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 3.

g) *Supersilylgalliumdichlorid*: Bezüglich der Synthese von R^*GaCl_2 aus R^*_2GaCl (vgl. 5.3i) und GaCl_3 (Molverhältnis 1 : 1; Alkane, Toluol, Benzol; 5 h; Raumtemperatur) vgl. [5]. – Charakterisierung: Vgl. [5] und Tab. 1. – *Anmerkungen*: 1) R^*GaCl_2 entsteht wohl auch aus GaCl_3 und NaR^* in Alkanen nach längeren Reaktionszeiten. – 2) Die Reaktion von R^*_2GaCl und GaCl_3

verläuft in Methylenchlorid anstelle von Alkanen oder Aromaten unter Bildung von $R^*_2Ga^+GaCl_4^-$ (vgl. 5.3i). – 3) R^*GaCl_2 setzt sich mit $GaCl_3$ in Benzol zu R^*Cl sowie $Ga(Benzol)_2^+GaCl_4^-$ um [5].

h) Supersilylgalliumdibromid: Bezüglich der Synthese von R^*GaBr_2 aus R^*_2GaBr (vgl. 5.3k) und $GaBr_3$ (Molverhältnis 1 : 1; Benzol; 2 d; Raumtemperatur) vgl. [5]. – Charakterisierung: Vgl. [5] und Tab. 1. – *Anmerkungen:* 1) R^*GaBr_2 entsteht wohl auch aus $GaBr_3$ und NaR^* in Alkanen nach längeren Reaktionszeiten. – 2) Offensichtlich reagiert R^*GaBr_2 mit $GaBr_3$ ähnlich wie R^*GaCl_2 mit $GaCl_3$ in Benzol zu R^*Br sowie $Ga(Benzol)_2^+GaBr_4^-$, wie die zusätzliche Bildung von R^*Br im Zuge der Reaktion von R^*_2GaBr mit $GaBr_3$ anzeigt.

i) Supersilylindiumdifluorid: 0.075 g (0.073 mmol) $R^*_4In_2$ und 0.015 g (0.10 mmol) AgF_2 werden in 25 ml Heptan 1 h umgesetzt. Die zunächst violette Lösung hat sich dann entfärbt und enthält – laut NMR – nun R^*H , R^*F , R^*_2 und R^*InF_2 im Molverhältnis ca. 1 : 1 : 1 : 2. Nach Abkondensieren aller im HV flüchtigen Anteile und Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (AgF , AgF_2) verbleiben R^*_2 und R^*InF_2 (Molverhältnis 1 : 1) als farbloser, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff (der Feststoff enthält nicht R^*_2InF wie in [5] behauptet; bzgl. der unabhängigen Synthese von R^*_2InF vgl. 5.3 l). – 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.27$ (s; Si or Bu_3). – $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $eTMS$): $\delta = 50.27$ (Si or Bu_3). – *Anmerkung:* R^*InF_2 thermolysiert in C_6D_6 bei 40 °C innerhalb 24 h vollständig zu R^*F , R^*_2 und In .

k) Supersilylindiumdichlorid: Bezüglich der Synthese von R^*InCl_2 aus R^*_2InCl (vgl. 5.3 m) und $InCl_3$ (Molverhältnis 1 : 1; Benzol; 14 d; Raumtemperatur) vgl. [5]. – Charakterisierung: Vgl. [5] und Tab. 1. – *Anmerkung:* R^*InCl_2 entsteht wohl auch aus $InCl_3$ und NaR^* in Alkanen nach längeren Reaktionszeiten.

l) Supersilylindiumdibromid: Bezüglich der Synthese von R^*InBr_2 aus $R^*_4In_2$ und HBr (Molverhältnis 1 : 3; Heptan; 6 h; –10 °C), die zusätzlich zu H_2 und R^*H führt (Molverhältnis R^*InBr_2 zu R^*H ca. 1 : 1), vgl. [5]. – Charakterisierung: Vgl. [5] und Tab. 1.

m) Supersilylthalliumdifluorid: 0.080 g (0.066 mmol) $R^*_4Tl_2$ und 0.015 g (0.10 mmol) AgF_2 werden in 25 ml Et_2O 10 min umgesetzt. Die zunächst tiefgrüne Lösung hat sich dann unter Bildung von Ungelöstem ($TiF^?$) entfärbt und enthält – laut NMR – R^*H , R^*F und R^*_2 im Molverhältnis 2 : 8 : 3. Offensichtlich entsteht intermediär das Difluorid R^*TiF_2 (vgl. R^*InF_2 -Synthese, 5.2 i), das unter den Reaktionsbedingungen zu R^*F und TiF zerfällt (vgl. $R^*TiCl_2 \bullet THF$, 5.1 f).

n) Supersilyldiphenylthallan: Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 1.75 mmol $R^*TiCl_2 \bullet THF$ in 25 ml THF (bereitet aus 1.75 mmol $TiCl_3$ in 20 ml THF und 1.75 mmol NaR^* in 5 ml THF gemäß 5.1 f) werden

3.5 mmol $LiPh$ in Cyclohexan / Diethylether (70:30) getropft (Bildung eines schwarzen Niederschlags). Die nach Erwärmen auf Raumtemperatur hellgelbe Lösung enthält – laut NMR – R^*Cl und R^*TiPh_2 . – 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.120$ (breit; Si or Bu_3), 7.45 / 7.18 (m/m; *m-/p-/o-/i-CH* von 2 Ph). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 28.45 / 32.77$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 127.4 / 127.5 / 129.0 / 141.7 (*m-/p-/o-/i-C* von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR: Nicht beobachtbar.

5.3. Darstellung und Reaktionen von Verbindungen des Typs R^*_2EX

a) Disupersilylborfluorid: Zu einer auf –20 °C gekühlten Lösung von 0.388 g (1.74 mmol) NaR^* in 30 ml Heptan werden 1.74 mmol $BF_3 \bullet OEt_2$ in 20 ml Heptan getropft. Nach Erwärmen enthält die Reaktionslösung – laut NMR – praktisch ausschließlich R^*_2BF . Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 30 ml Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (NaF) fallen aus der Lösung bei –23 °C nach Einengen auf 15 ml 0.454 g (1.06 mmol; 61%) R^*_2BF in Form farbloser, luft- und hydrolyseempfindlicher Nadeln aus. – 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.27$ (s; Si or Bu_3). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 23.47 / 32.22$ (d/d; $^4J_{CF} = 1.39$ Hz / $^3J_{CF} = 2.22$ Hz; $3CMe_3/3CMe_3$). – ^{29}Si -NMR: Nicht beobachtbar. – ^{11}B -NMR (C_6D_6 ; eBF_3 in OEt_2): * = 106.7 (breit; in Hexan Dublett mit $^1J_{BF} = 203$ Hz; BF). – MS: $m/z = 428$ (M^+ ; 22%), 371 ($M^+ - C_4H_9$; 100%). – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 4 und Tab. 2.

b) Disupersilylborchlorid: Zu NaR^* , gekühlt mit flüssigem Stickstoff, kondensiert man zunächst Toluol, dann eine halbäquimolare Menge BCl_3 . Nach langsamem Erwärmen (über Nacht) enthält die Reaktionslösung – laut NMR – drei B-haltige Verbindungen mit 1B -NMR-Signalen (Toluol, eBF_3 in Et_2O) bei 134.1 (R^*_2BCl), 77.9 (R^*BCl_2) und 52.4 (nicht identifiziert) im Molverhältnis 3 : 3.5 : 3.5. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile ($NaCl$) fällt aus der eingeeengten Lösung R^*_2BCl (20% Ausbeute) in gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallen aus. – 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.33$ (s; Si or Bu_3). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 24.4 / 33.2$ ($6CMe_3/6CMe_3$). – ^{29}Si -NMR: Nicht beobachtbar. – ^{11}B -NMR (C_6D_6 ; eBF_3 in Et_2O): * = 135.0 (BCl). – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 4 und Tab. 2. – *Anmerkung:* Wird zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von BCl_3 in Hexan die doppelmmolare Menge NaR^* in Hexan getropft, so enthält die Lösung nach Erwärmen auf Raumtemperatur – laut NMR – nur untergeordnet R^*_2BCl (ca. 15%) neben R^*BCl_2 und einer Verbindung mit $\delta(^{11}B) = 95$ (breit), bei der es sich um $R^*ClB-BClR^*$ handeln könnte.

c) Disupersilylaluminiumfluorid: Man fügt zu 0.126 g (0.274 mmol) R^*_2AlCl in 20 ml THF 0.369 g (2.43 mmol)

CsF und rührt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur, wonach sich – laut NMR – ausschließlich $R^*_2\text{AlF}$ gebildet hat. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 15 ml Heptan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (CsF, CsCl) fallen nach Einengen der Lösung auf 7 ml bei -23°C im Laufe von Wochen 0.095 g (0.214 mmol; 78%) $R^*_2\text{AlF}$ in Form hellgelber, luft- und hydrolyseempfindlicher Kristalle aus. – ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.62$ (s; 2Si $^t\text{Bu}_3$); ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, $i\text{TMS}$): $\delta = 1.26$ (s; 2Si $^t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 25.40 / 33.52$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$); ($\text{C}_4\text{D}_9\text{O}$, $i\text{TMS}$): $\delta = 25.37 / 33.60$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$). – ^{29}Si -, ^{27}Al -NMR: Nicht beobachtbar. – MS: $m/z = 444$ (M^+ ; 3%), 387 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$; 37%), 303 ($\text{M}^+-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$; 45%), 261 ($\text{M}^+-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$; 39%), 219 ($\text{M}^+-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$; 100%). – *Anmerkung*: Die Einwirkung von AgF auf $R^*_2\text{AlBr}$ in THF bei 80°C führt nicht zu $R^*_2\text{AlF}$, sondern – laut NMR – zu $R^*\text{H}$, R^*_2 , $R^*\text{Br}$, im Molverhältnis ca. 1 : 3 : 4 : 3. – $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlFSi}_2$ (448.8): ber. C 64.80, H 12.24; gef. C 56.41, H 12.32.

d) Disupersilylaluminiumchlorid: Eine Lösung von 0.263 g (1.97 mmol) AlCl_3 und 0.883 g (3.97 mmol) NaR^* in 50 ml Benzol enthält nach 24 h bei Raumtemperatur – laut NMR – praktisch nur $R^*_2\text{AlCl}$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 50 ml Heptan und Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (NaCl) kristallisieren aus dem auf 10 ml eingengten Filtrat bei -23°C im Laufe von Tagen 0.708 g (1.537 mmol; 78%) $R^*_2\text{AlCl}$ in Form hellgelber, luft- und hydrolyseempfindlicher Nadeln. – ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.29$ (s; 2Si $^t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 25.08 / 32.86$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$). – ^{29}Si -, ^{27}Al -NMR: Nicht beobachtbar. – MS: $m/z = 460$ (M^+ ; 14%), 403 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9^+$; 41%), 319 ($\text{M}^+-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$; 42%), 277 ($\text{M}^+-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$; 43%), 235 ($\text{M}^+-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$; 100%); Isotopenmuster für 1 Cl. – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 4 und Tab. 2. – *Anmerkungen*: 1) 0.027 g (0.060 mmol) $R^*_2\text{AlCl}$ thermolysieren in 0.6 ml C_6D_6 – laut NMR – in 84 h bei 60°C nicht, in 117 h bei 150°C zu 23% (Bildung von $R^*\text{D}$ sowie $R^*\text{Cl}$). – 2) Bezüglich der Reaktion von $R^*_2\text{AlCl}$ und K in Heptan vgl. 5.3 e. – $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlClSi}_2$ (461.3): ber. C 62.49, H 11.80; gef. C 61.98, H 11.13.

e) Disupersilylaluminiumbromid und Reaktion mit Kalium: Zu einer auf -45°C gekühlten Lösung von 0.400 g (1.65 mmol) AlBr_3 in 10 ml Heptan werden 0.733 g (3.30 mmol) NaR^* in 20 ml Heptan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Reaktionslösung – laut NMR – ausschließlich $R^*_2\text{AlBr}$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 60 ml Heptan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaBr) fallen aus dem auf 10 ml eingengten Filtrat bei -23°C im Laufe von Tagen 0.718 g (1.420 mmol; 86%) $R^*_2\text{AlBr}$ in Form hellgelber, luft- und hydrolyseempfindlicher Kristalle. – ^1H -NMR (C_6D_6 ,

$i\text{TMS}$): $\delta = 1.29$ (s; 2Si $^t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 25.25/32.87$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 25.9$ (breit; 2 Si $^t\text{Bu}_3$). – ^{27}Al -NMR: Nicht beobachtbar. – MS: $m/z = 504$ (M^+ ; 2%), 447 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$; 41%), 425 (M^+-Br ; 1%), 319 ($\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_{17}$; 2%), 226 ($\text{M}^+-\text{R}^*\text{Br}$; 100%), 221 ($\text{M}^+-\text{R}^+-\text{C}_6\text{H}_{12}$; 15%); Isotopenmuster für 1 oder 0 Br. – *Anmerkung*: 0.021 g (0.040 mmol) $R^*_2\text{AlBr}$ thermolysieren in 0.6 ml C_6D_6 – laut NMR – in 40 d bei 60°C zu 37% (Bildung von $R^*\text{D}$ sowie $R^*\text{Br}$. – 2) 0.60 mmol $R^*_2\text{AlHal}$ (Hal = Cl, Br) und 3 g (77 mmol) K reagieren in 20 ml Heptan in 2 d unter Bildung eines grauen Niederschlags, der nach Zugabe von Ph_3CH das Alan $R^*_2\text{AlH}$ (vgl. 5.3 g) liefert. Na setzt sich mit $R^*_2\text{AlHal}$ zu $R^*\text{H}$, R^*_2 und nicht identifizierten supersilylhaltigen Verbindungen um. – $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlBrSi}_2$ (505.8): ber. C 57.00, H 10.76; gef. C 56.82, H 10.29.

f) Disupersilylaluminiumiodid: Man erwärmt 0.023 g (0.03 mmol) $R^*_4\text{Al}_2$ und 0.007 g (0.03 mmol) I_2 in 5 ml Pentan 3 h auf 40°C . Die Lösung enthält dann – laut NMR – ausschließlich das Iodid $R^*_2\text{AlI}$, das nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile als gelber, luft- und hydrolyseempfindlicher, sich ab 63°C zersetzender Feststoff verbleibt. – ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.34$ (s; 2 Si $^t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 25.92 / 33.23$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$). – ^{29}Si -, ^{27}Al -NMR: Nicht beobachtbar. – MS: $m/z = 552$ (M^+ ; 3%), 495 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$; 42%), 425 (M^+-I ; 2%), 439 ($\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_{17}$; 9%), 226 ($\text{M}^+-\text{R}^*\text{I}$; 100%). – *Anmerkung*: $R^*_2\text{AlI}$ lässt sich nicht aus AlI_3 und NaR^* in Pentan synthetisieren. Die Reaktionslösung enthält – laut NMR – $R^*\text{H}$, R^*_2 , $R^*\text{I}$ im Molverhältnis ca. 3 : 4 : 1. – $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlISi}_2$ (552.8): ber. C 52.15, H 9.98; gef. C 51.79, H 10.10.

g) Disupersilylaluminiumhydrid: Man füllt ein NMR-Rohr mit 0.168 g (0.20 mmol) $R^*_2\text{Al}_4$, 0.6 ml C_6D_{12} und 700 mbar H_2 und schmilzt es ab. Nach 15 min Erwärmung auf 50°C enthält die Reaktionslösung – laut NMR – ausschließlich $R^*_2\text{AlH}$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Aufnahme des Rückstands in 5 ml Heptan erhält man bei -23°C im Laufe von Monaten $R^*_2\text{AlH}$ in farblosen, luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallen. – ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.53$ (s; 2Si $^t\text{Bu}_3$); (C_6D_{12} , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.25$ (2Si $^t\text{Bu}_3$), nicht beobachtet (AlH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 24.62 / 33.30$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$); (C_6D_{12} , $i\text{TMS}$): $\delta = 25.31 / 32.79$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 23.91$ (breit; 2 Si $^t\text{Bu}_3$). – ^{27}Al -NMR: Nicht beobachtbar. – MS: $m/z = 425$ (M^+-H ; 2%). – *Anmerkung*: $R^*_2\text{AlH}$ entsteht auch nach Zugabe von 0.173 g (0.375 mmol) $R^*_2\text{AlCl}$ in 20 ml THF zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.033 g (0.869 mmol) LiAlH_4 in 10 ml THF. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung – laut NMR – $R^*_2\text{AlH}$ und daraus in THF langsam hervorgehendes $R^*_2\text{AlOBU}$ (vgl. 5.3 h).

– $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlHSi}_2$ (426.9): ber. C 67.53, H 12.99; gef. C 68.43, H 13.63.

*h) Dispersilylaluminiumbutoxid; Reaktion von $R^*_2\text{AlH}$ mit THF:* $R^*_2\text{AlH}$ (vgl. 5.3 g) wandelt sich in THF bei 80 °C – laut NMR – langsam (nach 48 h vollständig) in $R^*_2\text{AlOBU}$ und eine bisher nicht charakterisierte Substanz um (Flächenverhältnis der $\text{Si}t\text{Bu}_3$ -Signale beider Substanzen bei $* = 1.38$ und $* = 1.51$ ca. 5 : 1). Das Verbindungsgemisch verbleibt nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile als farblos, luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff. Die Charakterisierung von $R^*_2\text{AlOBU}$ erfolgte im Substanzgemisch: – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.38$ (s; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 0.83 / 0.94 / 1.79 / 4.07 (t/m/m/m; ($\text{CH}_2 / \text{CH}_2 / \text{CH}_2 / \text{CH}_2\text{O}$)). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 24.62 / 33.29$ ($6\text{CMe}_3 / 6\text{CMe}_3$), 14.11 / 18.16 / 23.22 / 62.81 ($\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O}$). – ^{29}Si -, ^{27}Al -NMR: Nicht beobachtbar.

i) Dispersilylgalliumchlorid; Dispersilylgalliumtetrachlorogallat: Zu 0.280 (1.59 mmol) GaCl_3 in 20 ml Pentan (–30 °C) werden 1.59 mmol (A) bzw. 3.18 mmol (B) $\text{NaR}^*\bullet 2\text{THF}$ in 10 ml Pentan getropft. Die Lösung enthält dann – laut NMR – $R^*\text{GaCl}_2\bullet\text{THF}$ und $R^*_2\text{GaCl}$ im Molverhältnis 1 : 4 (A) bzw. 0 : 1 (B). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Aufnehmen des Rückstands in 50 ml Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) kristallisieren aus dem auf 10 ml eingeeengten Filtrat bei –23 °C 0.510 g (1.01 mmol; 54%; A) bzw. 0.600 g (1.19 mmol; 75%; B) $R^*_2\text{GaCl}$ in Form zitronengelber, bei 132 – 135 °C schmelzender, luft- und hydrolyseempfindlicher Platten. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.31$ (s; $\text{Si}t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 25.67 / 32.59$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 33.6$ ($2\text{Si}t\text{Bu}_3$). – MS: $m/z = 467$ (M^+-Cl ; 2%), 445 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$; 6%), 268 ($\text{M}^+-\text{R}^*\text{Cl}$; 100%). – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 4 und Tab. 2. – *Anmerkungen:* 1) Äquimolare Mengen GaCl_3 und $\text{NaR}^*\bullet 2\text{THF}$ reagieren in THF anstelle von Pentan hauptsächlich zu $R^*\text{GaCl}_2\bullet\text{THF}$ [4]. – 2) 0.050 g (0.10 mmol) $R^*_2\text{GaCl}$ thermolysieren in 0.6 ml C_6D_6 – laut NMR – in 4 d bei 100 °C zu 50% (Bildung von $R^*\text{D}$ sowie $R^*\text{Cl}$). – 3) Nach Zugabe von 0.009 g (0.054 mmol) GaCl_3 zu 0.027 g (0.034 mmol) $R^*_2\text{GaCl}$ in 0.7 ml CD_2Cl_2 vertieft sich die Lösungsfarbe von zitronengelb nach dunkelgelb. Das Reaktionsgemisch enthält dann – laut NMR – eine Verbindung, bei der es sich um $R^*_2\text{Ga}^+\text{GaCl}_4^-$ handeln könnte [$*(^1\text{H}) = 1.376$ ($2\text{Si}t\text{Bu}_3$); $*(^{13}\text{C}) = 27.22 / 32.37$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$); $*(^{29}\text{Si}) = 56.2$ ($2\text{Si}t\text{Bu}_3$)]. Im Zuge des Ersatzes von CD_2Cl_2 durch Pentan oder Toluol lagert sich die erwähnte Verbindung zu $R^*\text{GaCl}_2$ (vgl. 5.2 g) um. – $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{ClGaSi}_2$ (504.0): ber. C 57.19, H 10.80; gef. C 56.83, H 10.84.

k) Dispersilylgalliumbromid: Zu 0.262 g (0.846 mmol) GaBr_3 in 10 ml Heptan werden 0.295 g (1.325 mmol) NaR^* in 15 ml Heptan getropft. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 30 ml Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaBr) kristallisieren aus dem auf 10 ml eingeeengten Filtrat bei –23 °C in Tagen 0.218 g (0.398 mmol; 47%) $R^*_2\text{GaBr}$ in gelben, luft- und hydrolyseempfindlichen Nadeln. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.33$ (s; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 26.10 / 32.78$ ($6\text{CMe}_3 / 6\text{CMe}_3$). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 34.9$ ($2\text{Si}t\text{Bu}_3$). – MS: $m/z = 548$ (M^+ ; 1%), 491 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9^+$; 4%), 268 ($\text{M}^+-\text{R}^*\text{Br}$; 100%); Isotopenmuster für 1 bzw. 0 Br. – *Anmerkungen:* 1) 1.23 mmol GaBr_3 und 1.23 mmol $\text{NaR}^*\bullet 2\text{THF}$ (Molverhältnis 1 : 1) bilden in 20 ml Heptan eine orangefarbene Lösung, die – laut NMR – $R^*\text{GaBr}_2$ (THF) [5] und $R^*_2\text{GaBr}$ im Molverhältnis 2 : 1 neben R^*Br enthält. – 2) 1.26 mmol GaBr_3 und 2.52 mmol $\text{NaR}^*\bullet 2\text{THF}$ (Molverhältnis 1 : 2) bilden in 20 ml Pentan eine blaugrüne Lösung, die – laut NMR – $R^*\text{GaBr}_2\bullet\text{THF}$, $R^*_2\text{GaBr}$ und $R^*_3\text{Ga}_2\text{Na}(\text{THF})_3$ [17] im Molverhältnis 1 : 4 : 1 neben R^*H , R^*_2 und R^*Br , darüber hinaus – laut Lösungsfarbe – wohl $R^*_2\text{Ga-GaR}^*$ (keine NMR-Signale) enthält. – $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{BrGa}$ (548.5): ber. C 52.56, H 9.92; gef. C 51.67, H 9.62.

l) Dispersilylindiumfluorid: Man fügt zu 0.091 g (0.166 mmol) $R^*_2\text{InCl}$ (vgl. 5.3 m) in 0.6 ml C_6D_6 0.080 mg (0.527 mmol) CsF und rührt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur, wonach sich – laut NMR – ausschließlich $R^*_2\text{AlF}$ gebildet hat. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 5 ml Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (CsI , CsCl) verbleibt nach Abkondensieren von Pentan gelbes, luft- und hydrolyseempfindliches $R^*_2\text{InF}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.360$ (s; $2\text{Si}t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 25.35 / 31.68$ ($6\text{CMe}_3 / 6\text{CMe}_3$). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 50.6$ ($2\text{Si}t\text{Bu}_3$).

m) Dispersilylindiumchlorid; Dispersilylindoniumtetrachloroaluminat: Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 0.564 g (2.55 mmol) InCl_3 in 15 ml THF werden 1.870 g (5.10 mmol) $\text{NaR}^*\bullet 2\text{THF}$ in 10 ml Heptan getropft. Die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung enthält – laut NMR – ausschließlich $R^*_2\text{InCl}$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 60 ml Heptan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) fallen aus dem auf 10 ml eingeeengten Filtrat bei –23 °C in Tagen 1.162 g (2.10 mmol; 83%) $R^*_2\text{InCl}$ als luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.310$ (s; $2\text{Si}t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 26.17 / 32.35$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 51.5$ ($2\text{Si}t\text{Bu}_3$). – *Anmerkungen:* 1) 0.053 g (0.096 mmol) $R^*_2\text{InCl}$ thermolysieren in 0.6 ml C_6D_6 – laut NMR – in 5 h bei 100 °C

Tab. 3. Ausgewählte Angaben zu Röntgenstrukturanalysen der in der ersten Zeile wiedergegebenen Verbindungen.

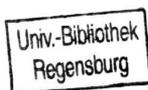
	R [*] BBr ₂ (Pyridin)	R [*] AlBr ₂ (NEtMe ₂)	[R [*] AlCl (OBU) ₂]	R [*] ₂ BF	R [*] ₂ BCl	R [*] ₂ AlCl	R [*] ₂ GaCl [5]	R [*] ₂ TlCl
Formel	C ₂₄ H ₄₀ BBR ₂ NSi	C ₁₂ H ₂₇ AlBr ₂ Si	C ₃₂ H ₇₂ Al ₂ Cl ₂ O ₂ Si ₂	C ₂₄ H ₅₄ BF ₂ Si ₂	C ₂₄ H ₅₄ BClSi ₂	C ₂₄ H ₅₄ AlClSi ₂	C ₂₄ H ₅₄ GaClSi ₂	C ₂₄ H ₅₄ TlClSi ₂
M _r	541.29	386.22	669.94	428.66	445.11	461.30	504.02	638.67
T [K]	203	294	198	193	197	294	163	193
Mo-K _α [Å]	0.71073	0.71069	0.71073	0.71073	0.71073	0.71069	0.71073	0.71073
System	monoklin	orthorhomb.	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgr.	P2 ₁ /c	Pca2 ₁	P $\bar{1}$	P2/n	P2/n	P2/n	P2/n	C2/c
a [Å]	16.382(2)	14.539(4)	8.681(2)	8.531(1)	12.100(1)	12.890(2)	12.765(1)	20.396(4)
b [Å]	9.071(1)	11.653(3)	9.351(2)	15.911(2)	8.766(2)	8.894(1)	8.834(1)	15.437(3)
c [Å]	18.758(2)	13.552(3)	12.835(6)	20.919(3)	14.116(3)	14.293(2)	14.085(1)	41.621(8)
α [°]	90.00	90.00	97.87(2)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
β [°]	111.046	90.00	102.14(2)	101.26(1)	110.69(1)	114.55(2)	114.39(2)	99.97(3)
γ [°]	90	90.00	91.08	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	2601.4(2)	2296.0(1)	1007.8(6)	2784.8(2)	1400.6(6)	1490.6(2)	1446.57(10)	12906(45)
Z	4	4	1	4	2	2	2	10
ρ [g/cm ³]	1.382	1.329	1.104	1.022	1.055	1.028	1.157	1.242
μ [mm ⁻¹]	3.173	3.618	0.289	0.142	0.231	0.246	1.135	5.086
F(000)	1120	952	368	960	496	512	548	4912
2θ [°]	4.49 - 56.54	2.24 - 23.97	3.28 - 49.98	3.24 - 58.20	13.78 - 49.42	2.77 - 23.93	3.62 - 55.12	4.70 - 54.24
Bereiche	-21 ≤ h ≤ 20; -9 ≤ k ≤ 12; -24 ≤ l ≤ 24	-16 ≤ h ≤ 0; 0 ≤ k ≤ 13; -15 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 7; -10 ≤ k ≤ 10; -14 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10; -20 ≤ k ≤ 20; -20 ≤ l ≤ 28	-14 ≤ h ≤ 11; -10 ≤ k ≤ 10; -16 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 14; -10 ≤ k ≤ 0; -16 ≤ l ≤ 0	-15 ≤ h ≤ 15; -5 ≤ k ≤ 8; -17 ≤ l ≤ 17	-21 ≤ h ≤ 25; -19 ≤ k ≤ 11; -53 ≤ l ≤ 53
Reflexe gesamt	12710	3609	4631	15882	6641	2435	4500	25125
unabh. (> 4φ)	5181	3603	3348	3866	1974	2332	2449	12448
R _{int}	0.0729	–	0.0430	0.0471	0.0537	–	0.0437	0.0323
x ^a	0.0263	0.0485	0.0513	0.0959	1.00	0.0541	0.0517	1
y ^a	5.3262	8.6352	0.5236	4.8962	1.00	1.00	2.1493	1
R1 ^b	0.0462	0.0628	0.0385	0.0714	0.0295	0.0568	0.0339	0.1044
wR2 ^b	0.0963	0.1264 ^c	0.1006	0.1831	0.0755	0.1262	0.1035	0.2784
GOOF	1.181	1.094	1.030	1.073	1.046	1.131	1.109	0.976
Restel.	0.488	0.746	0.576	2.180	0.261	0.333	0.651	0.646
[e/Å ³]	-0.798	-0.356	-0.192	-0.507	–	-0.201	-0.478	-4.588

^a Wichtungsfaktor $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (xP)^2 + yP$ mit $P = (F_0^2 + 2 F_c^2)/3$. ^b $F > 4\sigma(F)$. ^c Flack-Parameter 0.53(4), racemischer Zwilling.

zu 50% (Bildung von R^{*}Cl, R^{*}D, In). – 2) Nach Zugabe von 0.018 g (0.135 mmol) AlCl₃ zu 0.062 g (0.112 mmol) R^{*}₂InCl in 0.6 ml CD₂Cl₂ vertieft sich die Lösungsfarbe von gelb nach dunkelgelb. Das Reaktionsgemisch enthält dann – laut NMR – bei –20 °C eine Verbindung, bei der es sich um R^{*}₂In⁺AlCl₄[–] handeln könnte [$\delta(^1\text{H}) = 1.350$ (2Si*t*Bu₃); $\delta(^{29}\text{Si}) = 60.9$ (2Si*t*Bu₃)]. Bei Raumtemperatur entfärbt sich die Lösung in wenigen Minuten und enthält dann R^{*}InCl₂ (vgl. 5.2 k) und R^{*}AlCl₂ (vgl. 5.2 d).

n) *Disupersilyllithiumchlorid; Disupersilyllithonium-tetrachloroaluminat*: Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 0.520 g (1.67 mmol) TlCl₃ in 20 ml THF werden 1.12 g (5.02 mmol) NaR^{*} (Molverhältnis 1 : 3) in 10 ml THF getropft. Nach 4 h bei –78 °C tropft man zum dunkelgrünen Reaktionsgemisch (–78 °C) 3.31 mmol Me₃SiCl in 5 ml THF. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die nunmehr gelbe Lösung – laut NMR – R^{*}₂TlCl neben geringen Mengen R^{*}Cl und

R^{*}SiMe₃ [8]. Man kondensiert alle im ÖV flüchtigen Anteile ab, nimmt den Rückstand in 40 ml Pentan auf und filtriert unlösliche Anteile (NaCl) ab. Nach Einengen auf 15 ml kristallisieren bei –23 °C aus dem Filtrat 1.12 g (1.09 mmol; 41%) R^{*}₂TlCl in Form gelber, luft- und hydrolyseempfindlicher, bei Raumtemperatur zersetzlicher Platten aus. – ¹H-NMR (C₆D₆, *t*TMS): $\delta = 1.319$ (breit, 2Si*t*Bu₃). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *t*TMS): $\delta = 28.35 / 32.75$ (breit / sehr breit; 6CMe₃ / 6CMe₂). – ²⁹Si-NMR: Nicht beobachtbar. – MS: $m/z = 603$ (M⁺-Cl; 67%), 581 (M⁺-C₄H₉; 22%), 405 (M⁺-SiC₁₂H₂₇; 90%), 205 (Tl⁺; 100%). – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 4 und Tab. 2. – *Anmerkungen*: 1) Gibt man zu 0.170 g (0.545 mmol) TlCl₃ in 10 ml THF (–78 °C) 0.243 g (1.09 mmol) NaR^{*} (Molverhältnis 1 : 2) in 5 ml THF so enthält die rasch auf Raumtemperatur erwärmte Lösung (farblos) ausschließlich R^{*}₂ und R^{*}Cl, aber kein R^{*}₂TlCl (gebildeter schwarzer Niederschlag ist wohl (R^{*}Tl)_n).



Beläßt man das betreffende Reaktionsgemisch 20 h bei -78°C , dann Monate bei -25°C , so erhält man kristallines $R^*_4\text{Ti}_3\text{Cl}$ und $R^*_6\text{Ti}_6\text{Cl}_2$ [9]. – 2) Die gelbe Lösung von 0.045 g (0.070 mmol) $R^*_2\text{TiCl}$ in 0.5 ml C_6D_6 wird bei Raumtemperatur im Laufe von 4 h rotbraun (laut NMR Bildung von $R^*\text{Cl}$ und $R^*_4\text{Ti}_3\text{Cl}$ [9]), im Laufe von 2 Wochen unter Bildung eines schwarzen Niederschlags (wohl $(R^*\text{Ti})_n$; Zerfall bei 100°C in C_6D_6 zu Ti und $R^*\text{D}$) farblos und enthält dann – laut NMR – ausschließlich $R^*\text{Cl}$. – 3) Nach Zugabe von 0.009 g (0.07 mmol) AlCl_3 zu 0.045 g (0.07 mmol) $R^*_2\text{TiCl}$ in 0.6 ml CD_2Cl_2 vertieft sich die Lösungsfarbe von gelb nach dunkelgelb. Das Reaktionsgemisch enthält dann – laut NMR – eine Verbindung, bei der es sich um $R^*_2\text{Ti}^+\text{AlCl}_4^-$ handeln könnte [^1H] = 1.40 (breit; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_3$); [^{13}C] = 27.35 / 33.25 (jeweils sehr breit; 6 CMe_3 /6 CMe_3); [^{29}Si] = nicht beobachtbar]. Die Verbindung ist in Pentan und Toluol nicht beständig. – 4) Das Dithallan $R^*_4\text{Ti}_2$ konnte bisher nicht in $R^*_2\text{TiHal}$ umgewandelt werden. Es führt die Einwirkung (i) von Ph_3CCl in Pentan bei Raumtemperatur zu R^*_2 und TiCl , (ii) von Me_3SiCl in THF bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion, (iii) von HBr in THF bei -30°C zu $R^*\text{Br}$, $R^*\text{H}$ und einer nicht charakterisierten Ti -Verbindung ($R^*_4\text{Ti}_3\text{Br}^?$), (iv) von Br_2 in Pentan bei -78°C zu $R^*\text{Br}$ und TiBr .

o) *Natrium-disupersilylthallanid; Disupersilyltrimethylsilylthallan*: Das Thallanid NaTiR^*_2 entsteht wohl aus 0.445 g (1.65 mmol) CpTi und 0.735 g (3.30 mmol) NaR^* (Molverhältnis 1 : 2) in 20 ml THF (-78°C), da nach Zugabe von 1.65 mmol Me_3SiCl in 5 ml THF zur auf -78°C gekühlten Reaktionsmischung – laut NMR – $R^*_2\text{TiSiMe}_3$ vorliegt. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 20 ml Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) verbleibt nach Abkondensieren von Pentan $R^*_2\text{TiSiMe}_3$ als gelber Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.350$ (d; $^4J_{\text{HTi}} = 15.48$ Hz; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 0.266 (d; $^4J_{\text{HTi}} = 15.95$ Hz; SiMe_3). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 112.9$ (d; $^1J_{\text{Si}205/203\text{Ti}} = 1235 / 1224$ Hz; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 8.66 (breites d; $^1J_{\text{SiTi}} = 114$ Hz; SiMe_3).

5.4. Kristallstrukturen von $R^*\text{BBr}_2\bullet\text{Py}$, $R^*\text{AlBr}_2\bullet\text{NEtMe}_2$, $[\text{R}^*\text{AlCl}(\text{OBu})]_2$, $R^*_2\text{BF}$ und $R^*_2\text{ECl}$ ($E = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$)

Für die Strukturbestimmungen der Verbindungen $R^*\text{AlBr}_2(\text{NEtMe}_2)$ und $R^*_2\text{AlCl}$ wurde ein Mach 3 Gerät der Fa. Nonius, für die Verbindungen $R^*\text{BBr}_2$ (Pyridin), $R^*_2\text{BF}$, $R^*_2\text{BCl}$ [$\text{R}^*\text{AlCl}(\text{OBu})]_2$, $R^*_2\text{GaCl}$ und $R^*_2\text{TiCl}$ ein Siemens P4-Gerät mit CCD-Flächendetektor verwendet. Die Strukturlösungen (Direkte Methoden und Verfeinerungen (volle Matrix gegen F^2) erfolgten mit SHELXS-86 / SHELXL-93 ($R^*\text{AlBr}_2$ (NEtMe_2), $R^*_2\text{AlCl}$), XS (Siemens) / SHELXL ($R^*\text{BBr}_2$ (Pyridin), [$\text{R}^*\text{AlCl}(\text{OBu})]_2$), XS (SHELXTL-Ver.5) / SHELXL-93 ($R^*_2\text{BF}$, $R^*_2\text{BCl}$ und $R^*_2\text{GaCl}$), SHELXS-97 ($R^*_2\text{TiCl}$). Die Lagen der Nichtwasserstoffatome sind in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome in berechneten Lagen und mit dem riding model in die Verfeinerung einbezogen. Die Abbildungen 1, 2, 3 und 4 geben Strukturen wieder, die Tab. 3 faßt kristallographische Details zusammen.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der Verbindungen wurden als „supplementary publication“ No. CCDC-165963 ($R^*\text{BBr}_2$ (Pyridin)), CCDC-163179 ($R^*\text{AlBr}_2\bullet\text{NEtMe}_2$), CCDC-163512 ([$\text{R}^*\text{AlCl}(\text{OBu})]_2$), CCDC-165964 ($R^*_2\text{BF}$) CCDC-163513 ($R^*_2\text{BCl}$), CCDC-163180 ($R^*_2\text{AlCl}$), CCDC-101026 ($R^*_2\text{GaCl}$; [5]) und CCDC-165965 ($R^*_2\text{TiCl}$) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

- [1] 148. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 15. Mitteilung über Supersilylverbindungen des Bors und seiner Homologen. 147. Mitteilung: N. Wiberg, W. Niedermayer, H.-W. Lerner, M. Bolte, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 1043 (2001). 14. Mitteilung: [17].
- [2] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, Organometallics **17**, 1894 (1998).
- [3] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, J. Organomet. Chem. **574**, 246 (1999).
- [4] W. Lippert, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, Eur. J. Inorg. Chem. 817 (1999); W. Lippert, Dissertation, München 1998; H. Nöth, T. Habereeder, W. Lippert, Contemporary Boron Chemistry, Royal Soc. Chem. Special Publ. **253**, 386 (2000) und zit. Lit.

- [5] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, J. Knizek, I. Krossing, *Z. Naturforsch.* **53b**, 333 (1998).
- [6] N. Wiberg, T. Blank, H.-W. Lerner, H. Nöth, T. Habereeder, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **56b**, 652 (2001).
- [7] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* im Druck.
- [8] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **542**, 1 (1997).
- [9] N. Wiberg, T. Blank, H.-W. Lerner, D. Fenske, G. Linti, *Angew. Chem.* **113**, 1275 (2001); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40**, 1232 (2001).
- [10] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **108**, 110 (1996); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 65 (1996).
- [11] R. Littger, H. Nöth, N. Wiberg, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, A. Appel, J. Knizek, K. Polborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 1861 (1997).
- [13] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Organometallics* **20**, 5751 (2001).
- [14] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, DeGruyter, Berlin (1995).
- [15] N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* **628**, 57 (2001); N. Wiberg, in B. Marciniec, J. Chojnousek (Hrsg.): *Progress in Organosilicon Chemistry*, S. 19, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam (1995); N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1211 (1999); N. Wiberg, H.-W. Lerner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] $R^*_2\text{Si}$ existiert – sterisch bedingt – wohl im Triplettzustand [15]. Analoges ist für $R^*_2\text{B}^-$ zu erwarten. Die Stabilisierung von $R^*_2\text{Si}$ besteht demzufolge in einer intramolekularen H-Abstraktion aus der Molekülperipherie mit sich anschließender Cyclisierung des gebildeten Diradikals [15]. Analoges sollte für die Bildung des röntgenstrukturanalytisch charakterisierten [11] Silaboretanats gelten. Neben dem Siletan entsteht aus $R^*_2\text{Si}$ noch das Silan $R^*_2\text{SiH}_2$ unter Aufnahme von 2 H-Atomen als Nebenprodukt. In der Tat entsteht bei der Reduktion von $R^*_2\text{BF}$ mit K in Benzol neben dem Silaboretanant [$*(^{11}\text{B}) = 32.9$; d mit $^1J_{\text{BH}} = 72$ Hz] eine weitere Verbindung [$*(^{11}\text{B}) = -46.9$; t mit $^1J_{\text{BH}} = 72$ Hz]; bei der es sich um $R^*_2\text{BH}_2^-$ handeln könnte [11]. Das röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Borat $R^*\text{BH}_3^-$ [$*(^{13}\text{B}) = -46.4$; q mit $^1J_{\text{BH}} = 79$ Hz] ließ sich aus NaR^* und BH_3 in THF gewinnen [11]).
- [17] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Habereeder, W. Kaim, M. Wanner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck (2001), und dort zit. Lit.
- [18] N. Wiberg, T. Blank, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **111**, 887 (1999); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 839 (1999).
- [19] N. Wiberg, T. Blank, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] M. L. Sierra, V. S. J. de Mel, J. P. Oliver, *Organometallics* **8**, 2312 (1989); A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **105**, 90 (1993); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 121 (1993).
- [21] D. L. Schmidt, E. E. Flagg, *Inorg. Chem.* 1262 (1967); vgl. auch P. K. Rahm, Dissertation, Universität München (1989); Ch. Tacke, Dissertation, Universität München (1994).