

# Strukturen der Dimethylerdmetallphenylchalkogenolate $[(\text{Me}_2\text{MEPh})_n]$ mit $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ und $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$

## Structures of Dimethyl Earthmetal Phenylchalcogenolates $[(\text{Me}_2\text{MEPh})_n]$ with $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ and $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$

Oliver Kluge,<sup>[a]</sup> Stefan Gerber,<sup>[a]</sup> and Harald Krautscheid\*<sup>[a]</sup>

*In Memoriam Professor Kurt Dehnicke*

**Keywords:** Phenylchalcogenolates; Main group III organometallic compounds; Crystal structures; Polymorphism; Quantum chemical calculations

**Abstract.** The reaction of main group III trimethyls,  $\text{Me}_3M$ , with phenylchalcogenols  $\text{HEPh}$  leads to dimethyl earthmetal phenylchalcogenolates  $[(\text{Me}_2\text{MEPh})_n]$  with  $M = \text{Ga}$  and  $E = \text{S}$  (**1**),  $\text{Se}$  (**2**),  $\text{Te}$  (**3**),  $M = \text{In}$  and  $E = \text{S}$  (**4**),  $\text{Se}$  (**5**),  $\text{Te}$  (**6**) and  $M = \text{Tl}$  and  $E = \text{S}$  (**7**),  $\text{Se}$  (**8**),  $\text{Te}$  (**9**). Alternatively, reaction between  $\text{Me}_3M$  and  $\text{Me}_3\text{SiEPh}$  with elimination of  $\text{SiMe}_4$  is possible for  $E = \text{Se}, \text{Te}$  if a polar solvent is applied, in order to stabilize the initial adduct  $[\text{Me}_3M-E(\text{Ph})\text{SiMe}_3]$ . Additionally, for  $M = \text{Tl}$  and  $E = \text{S}$  the dimeric adduct  $[\{\text{Me}_2\text{TlSPh}(\text{TlMe}_3)\}_2]$  (**10**) was isolated and structurally characterized. Single crystals and microcrystalline samples of compounds **1** to **9** were examined by X-ray crystallography and polymeric as well as

dimeric structures were found. Depending on the size of main group III and VI atoms, sterically shielded polymeric chains or layer-like structures are obtained. The smaller metal atoms  $M = \text{Ga}, \text{In}$  are four-fold coordinated and these compounds exhibit polymorphism. This observation is consistent with quantum chemical calculations that show the *syn*- and *anti*-orientation of phenyl groups in a dimer to be energetically nearly equivalent. For  $M = \text{Tl}$  the coordination number is increased to 5 or 6 by additional coordination of chalcogen atoms with relatively long  $\text{Tl}-E$  bonds. Variable temperature NMR spectroscopy and molecular weight measurements indicate fast exchange and the presence of several different molecular structures in solution.

### Einleitung

Die metallorganischen Chalkogenolate der 13. Gruppe sind strukturell vielseitig, da sich entsprechend dem sterischen Anspruch der Substituenten am Erdmetall- und Chalkogenatom Aggregate unterschiedlicher Größe ausbilden.<sup>[1]</sup> Mit besonders sperrigen Substituenten lassen sich Monomere isolieren; ein Beispiel dafür ist die Verbindung  $[\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{CH}\}_2\text{GaTeSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ .<sup>[2]</sup> Da das Erdmetallatom stets bestrebt ist, durch Adduktbildung mit einem geeigneten Donoratom die Oktettschale zu erreichen, bilden sich in der Regel Oligomere, wobei dimere Kristallstrukturen bei den bisher beschriebenen Verbindungen überwiegen. Es wurden aber auch Trimere, Tetramere und Polymere in Festkörperstrukturen gefunden.<sup>[3–7]</sup> Generell ist die Bildung größerer Aggregate nur möglich,

wenn der sterische Anspruch der Substituenten relativ gering ist. Dabei ist bei den Diorganoerdmetallchalkogenolaten der Einfluss der zwei organischen Reste am Erdmetallatom erwartungsgemäß größer als der des einen Substituenten am Chalkogenatom. Für die Dimethylerdmetallphenylchalkogenolate  $[(\text{Me}_2\text{MEPh})_n]$  mit  $M = \text{Ga}$  und  $E = \text{S}$  (**1**),  $\text{Se}$  (**2**),  $\text{Te}$  (**3**),  $M = \text{In}$  und  $E = \text{S}$  (**4**),  $\text{Se}$  (**5**),  $\text{Te}$  (**6**) sowie  $M = \text{Tl}$  und  $E = \text{S}$  (**7**),  $\text{Se}$  (**8**),  $\text{Te}$  (**9**) sind daher tendenziell oligomere oder polymere Strukturen zu erwarten. Tatsächlich ist **4** bereits in der Literatur als Polymer beschrieben, während **5** Dimere im Kristall bildet.<sup>[7]</sup> Eine Kristallstrukturanalyse von **7** lieferte ebenfalls eine dimere Struktur im Festkörper.<sup>[8]</sup> Wir haben eine systematische röntgenographische Untersuchung an Einkristallen und Pulvern der Titelverbindungen durchgeführt und berichten hier über deren Strukturen und Polymorphie. Bezüglich der Synthese haben wir einen neuen Zugang zu den Produkten über die Eliminierung von Tetramethylsilan (TMS) aus  $\text{Me}_3M$  und  $\text{Me}_3\text{SiSePh}$  und  $\text{Me}_3\text{SiTePh}$  gefunden. Ergänzend zeigen wir am Beispiel von Verbindung **2** mit NMR-spektroskopischen Experimenten bei verschiedenen Temperaturen und quantenchemischen Rechnungen für ein Dimer, welches Verhalten in Lösung bzw. in der Gasphase zu erwarten ist.

\* Prof. Dr. H. Krautscheid  
Fax: +49-341-9736199  
E-Mail: krautscheid@rz.uni-leipzig.de

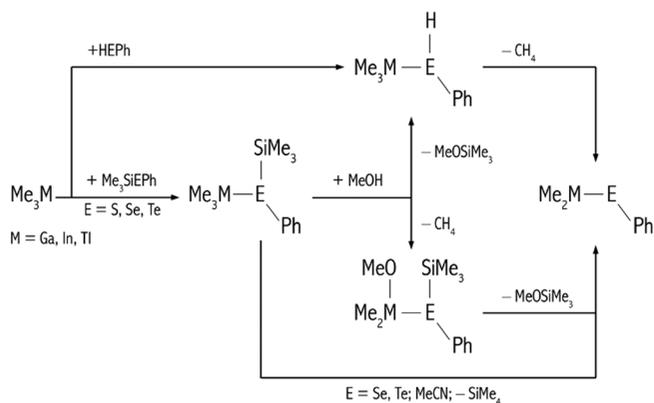
[a] Institut für Anorganische Chemie  
Universität Leipzig  
Johannisallee 29  
04103 Leipzig, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201100239> or from the author.

## Ergebnisse und Diskussion

## Synthese

Es ist eine Vielzahl von Synthesewegen für Diorganoerdmetallchalkogenolate bekannt.<sup>[1]</sup> Wir haben ausschließlich die Trimethylverbindungen  $\text{Me}_3\text{M}$  sowie die freien oder silylierten Phenylchalkogenole  $\text{HEPh}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiEPh}$  als Edukte eingesetzt. Die Silylverbindungen können durch Reaktion mit Methanol oder anderen protischen Substanzen *in situ* in die freien Chalkogenole überführt werden. Dieses Vorgehen ist bei den schwereren Chalkogenen vorteilhaft, da  $\text{HSePh}$  und besonders  $\text{HTePh}$  instabil und schwer zugänglich sind.<sup>[9,10]</sup> Der entstehende Silylether  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  ist leicht flüchtig und kann einfach aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Die Reaktion mit der Trimethylerdmetallverbindung erfolgt dann entsprechend unter Eliminierung von Methan. Alternativ kann man auch zunächst die Bildung von Dimethylerdmetallmethanolat annehmen, das dann in einem zweiten Schritt mit den silylierten Chalkogenolen unter Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  reagiert. Für die Selen- und Tellurverbindungen ergibt sich ein weiterer Zugang durch direkte Reaktion zwischen  $\text{Me}_3\text{SiEPh}$  und  $\text{Me}_3\text{M}$  unter Eliminierung von TMS. Diese Reaktion verläuft deutlich langsamer als die Methanabspaltung, was aber für die Kristallisation der meist schwer löslichen Produkte von Vorteil ist. Als besonders geeignetes Lösungsmittel hat sich dafür Acetonitril ( $\text{MeCN}$ ) erwiesen. Die Synthesewege sind in Schema 1 zusammengefasst.



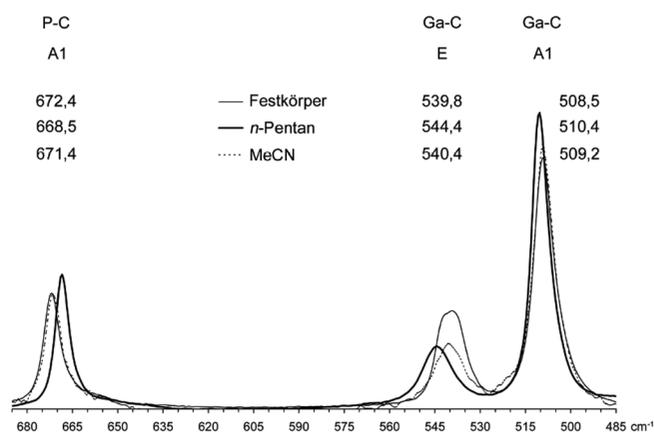
**Schema 1.** Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{MEPh})_n]$  ausgehend von  $\text{Me}_3\text{M}$  und  $\text{HEPh}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiEPh}$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ;  $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

In Bezug auf die Abspaltung von TMS ist die Polarität des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Tatsächlich liefern entsprechende Versuche in *n*-Heptan weder das gewünschte Produkt, noch kann die Abspaltung von TMS nachgewiesen werden. Während Diorganoerdmetallstannylthiolate aus  $R_3\text{M}$  und  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{S}$  unter Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SnR}$  hergestellt werden können,<sup>[11]</sup> ist die Reaktion von  $\text{Me}_3\text{M}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiEPh}$  in der Literatur noch nicht beschrieben. Bei Umsetzungen von  $\text{Me}_3\text{M}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiSPh}$  in  $\text{MeCN}$  konnte keine Eliminierung von TMS festgestellt werden. Die beiden Schwefelverbindungen **1** und **4** kristallisieren trotzdem nach einiger Zeit in sehr geringen Ausbeuten (ca. 1 %) aus. Wahrscheinlich beruht dies nur auf Spuren von Wasser oder auf Spuren von

freiem Phenylthiol in  $\text{Me}_3\text{SiSPh}$ . Engt man entsprechende Reaktionslösungen ein, erhält man farblose Flüssigkeiten, die NMR-spektroskopisch als Addukte  $[\text{Me}_3\text{M}-\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3]$  identifiziert werden können. Mit  $M = \text{Tl}$  konnten wir auf diese Weise Kristalle von dem dimeren Addukt  $[(\text{Me}_2\text{TlSPh}(\text{TlMe}_3))_2]$  (**10**) isolieren.

Raman-Spektren von  $\text{Me}_3\text{Ga-PMe}_3$ 

Die Notwendigkeit einer polaren Umgebung für die Abspaltung von TMS kann durch den erwartungsgemäß kürzeren  $M-E$ -Abstand und die dadurch destabilisierte  $M-C$ -Bindung in dem zunächst gebildeten Addukt  $[\text{Me}_3\text{M}-\text{E}(\text{Ph})\text{SiMe}_3]$  erklärt werden. Für leichtere homologe Addukte wie  $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$  ist bekannt, dass sich die  $B-N$ -Bindung beim Übergang von der Gasphase zum Festkörper um etwa 10 pm verkürzt.<sup>[12,13]</sup> Diese Bindungsverkürzung lässt sich auf das dipolare Feld im Kristall zurückführen, daher ist auch in polaren Lösungsmitteln eine kürzere dative Bindung als in unpolaren Lösungsmitteln zu erwarten.<sup>[13,14]</sup> Für die Addukte der schwereren Trimethylerdmetalle, die hier von Interesse sind, ist dieser Effekt schwierig nachzuweisen, da ausreichend genaue Gasphasenstrukturbestimmungen an der geringen Flüchtigkeit und Stabilität dieser Addukte scheitern und damit Vergleichsdaten fehlen. Für das Addukt  $\text{Me}_3\text{Ga-PMe}_3$  beträgt die  $\text{Ga-P}$ -Bindungslänge in der Gasphase 252(2) pm und im Festkörper 245.5(4) pm.<sup>[15,16]</sup> Das Festkörper-Ramanspektrum dieser Verbindung wurde bereits ausführlich beschrieben.<sup>[17]</sup> In Abbildung 1 sind Ausschnitte der Ramanspektren in verschiedenen Medien (Festkörper, *n*-Pentan,  $\text{MeCN}$ ) gezeigt.



**Abbildung 1.** Ausschnitte aus den Ramanspektren von  $\text{Me}_3\text{Ga-PMe}_3$  im Festkörper, in *n*-Pentan und in  $\text{MeCN}$ . Unter den Streckschwingungen<sup>[17]</sup> sind die Symmetriezuordnungen entsprechend der Punktgruppe  $C_{3v}$  sowie die gemessenen Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Während das Spektrum in polarem  $\text{MeCN}$  fast mit dem Festkörperspektrum identisch ist, sind in unpolarem *n*-Pentan deutliche Verschiebungen der Banden zu erkennen. Dabei wird die  $P-C$ -Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben, während die  $\text{Ga-C}$ -Streckschwingungen zu größeren Wellenzahlen verschoben werden. Gemäß der üblichen Beschreibung solcher Addukte<sup>[12,15,17]</sup> im Rahmen des VSEPR-Konzeptes wird das Addukt in einer polaren Umgebung also

zusätzlich stabilisiert, d. h. die Ga–P-Bindung und die P–C-Bindungen werden kürzer und die Ga–C-Bindungen werden geschwächt. Überträgt man diesen Befund auf die Addukte [Me<sub>3</sub>M–E(Ph)SiMe<sub>3</sub>], erscheint es folgerichtig, dass polare Medien die Abspaltung von TMS erleichtern oder überhaupt erst ermöglichen.

### Produkte

Die Galliumverbindung [(Me<sub>2</sub>GaSPh)<sub>n</sub>] (**1**) ist seit langem bekannt und liegt in Lösung als Dimer vor,<sup>[18]</sup> allerdings deuten spätere Molekulargewichtsbestimmungen in benzolischer Lösung eher auf Monomere hin.<sup>[19]</sup> Die ähnlichen Verbindungen [(Me<sub>2</sub>GaSC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [(Me<sub>2</sub>GaS-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] kristallisieren als Dimer bzw. Tetramer.<sup>[15,20]</sup> Durch Reaktion von Me<sub>3</sub>Ga mit HSPH in *n*-Pentan ist **1** unter Methanabspaltung leicht zugänglich. Neben einem mikrokristallinen Pulver konnten einige nadelförmige Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. **1a** kristallisiert demnach als Polymer in der monoklinen azentrischen Raumgruppe *Pc* und ist damit isomorph zu der homologen Aluminiumverbindung [(Me<sub>2</sub>AlSPh)<sub>n</sub>].<sup>[6]</sup> Das Diffraktogramm des erhaltenen Pulvers ist hingegen konsistent mit einer orthorhombischen Modifikation **1b** des Polymers, die in einkristalliner Form und geringen Ausbeuten aus Me<sub>3</sub>SiSPh und Me<sub>3</sub>Ga in MeCN erhalten werden kann.

Die Selenverbindung [(Me<sub>2</sub>GaSePh)<sub>n</sub>] (**2**) ist ebenfalls als Dimer in Lösung beschrieben,<sup>[18]</sup> aber die Kristallstruktur bisher noch nicht aufgeklärt. Die wenigen strukturell charakterisierten Diorganogalliumselenolate sind die dimeren Verbindungen [(Ph<sub>2</sub>GaSeMe)<sub>2</sub>] und [{(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>GaSerBu}<sub>2</sub>].<sup>[21,22]</sup> Verbindung **2** wurde aus *in situ* hergestelltem HSePh und Me<sub>3</sub>Ga in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> synthetisiert. Einkristalle wurden nicht erhalten, für das Diffraktogramm des farblosen Pulvers konnte aber eine passende monokline Zelle indiziert werden. Die Strukturverfeinerung in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit der Rietveld-Methode lieferte eine plausible polymere Struktur. Die Tellurverbindung [(Me<sub>2</sub>GaTePh)<sub>n</sub>] (**3**) wurde durch Eliminierung von TMS aus Me<sub>3</sub>Ga und Me<sub>3</sub>SiTePh in MeCN sowie analog zu **2** in *n*-Heptan synthetisiert. Aus Acetonitril kristallisieren farblose Nadeln des monoklinen Polymers **3a**, während aus Heptan ein farbloses Pulver und einige Kristalle des orthorhombischen Dimers **3b** erhalten wurden. Das Diffraktogramm des pulverförmigen Hauptproduktes stimmt mit der Kristallstruktur des Polymers **3a** überein. Die verwandte Verbindung [{(Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>GaTePh}<sub>2</sub>] bildet Dimere im Kristall.<sup>[23]</sup>

Die Indiumverbindung [(Me<sub>2</sub>InSPh)<sub>n</sub>] (**4**) wurde quantitativ als farbloses Pulver aus HSPH und Me<sub>3</sub>In in MeCN erhalten. Das Pulverdiffraktogramm ist konsistent mit dem orthorhombischen Polymer **4a**, das in einkristalliner Form und geringen Ausbeuten aus Me<sub>3</sub>SiSPh und Me<sub>3</sub>In in MeCN erhalten werden kann und mit **1b** isomorph ist. Aus HSPH und Me<sub>3</sub>In in Toluol wurden hingegen Plättchen des vermutlich monoklinen Polymers **4b** erhalten. Das in der Literatur beschriebene Polymer **4c** kristallisiert wie **4a** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*, hat aber eine andere Struktur und eine deutlich dichtere Packung. Es wurde dort aus HSPH und Me<sub>3</sub>In in Die-

thylether hergestellt.<sup>[7]</sup> Die ebenfalls in der Literatur beschriebene dimere monokline Modifikation [(Me<sub>2</sub>InSePh)<sub>2</sub>] (**5a**) wurde aus HSePh und Me<sub>3</sub>In in Toluol erhalten.<sup>[7]</sup> Im Gegensatz dazu bildet sich aus Me<sub>3</sub>SiSePh und Me<sub>3</sub>In in MeCN unter TMS-Abspaltung das Polymer **5b**, das isomorph zu **4c** ist. Die Tellurverbindung [(Me<sub>2</sub>InTePh)<sub>n</sub>] (**6**) wurde durch Eliminierung von TMS aus Me<sub>3</sub>In und Me<sub>3</sub>SiTePh in MeCN synthetisiert und gleichzeitig in zwei Modifikationen erhalten. Neben farblosen Nadeln des triklinen Polymers **6a** kristallisieren farblose Prismen des monoklinen Polymers **6b**.

Über die Struktur der dimeren Thalliumverbindung [(Me<sub>2</sub>TlSPh)<sub>2</sub>] (**7**), die aus Me<sub>3</sub>Tl und HSPH erhalten werden kann, wurde bereits berichtet.<sup>[8]</sup> Da diese Kristallstrukturanalyse unvollständig war, haben wir eine Neubestimmung der Struktur durchgeführt und können die monokline Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* bestätigen. Versuche, die Verbindung durch Abspaltung von TMS aus Me<sub>3</sub>SiSPh und Me<sub>3</sub>Tl in MeCN herzustellen, führten zur Kristallisation von geringen Mengen des dimeren Adduktes [{Me<sub>2</sub>TlSPh(TlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**10**). Die dimere Selenverbindung [(Me<sub>2</sub>TlSePh)<sub>2</sub>] (**8**) und die polymere Tellurverbindung [(Me<sub>2</sub>TlTePh)<sub>n</sub>] (**9**) sind hingegen durch TMS-Eliminierung zugänglich und kristallisieren in den orthorhombischen Raumgruppen *Pbca* bzw. *Pnma*. Bei den Thalliumverbindungen haben wir jeweils nur eine Modifikation erhalten.

### Kristallstrukturen

In Tabelle 1, Tabelle 2 und Tabelle 3 sind Angaben zu den Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen **1** und **3–10** aufgelistet. Tabelle 4 enthält Daten zur Strukturverfeinerung von **2** nach der Rietveld-Methode. Eine Übersicht zu den Strukturen von **1** bis **9** ist in Abbildung 2 dargestellt. Verbindung **8** ist mit den isomorphen Strukturen **4c** und **5b** kristallographisch verwandt, d. h. Raumgruppe und Packung stimmen überein. Das gleiche gilt für **3b** und **9**. Allerdings bestehen Unterschiede in der Konnektivität.

Die Vielfalt an Kristallstrukturen lässt sich zum Teil durch den Effekt der steigenden Atomradien des Erdmetalls und des Chalkogens auf die Kristallpackung erklären. Für die kleineren Atome werden durch Methyl- und Phenylsubstituenten sterisch vollständig abgeschirmte Polymerketten vorgefunden (**1a**, **1b**, **2** und **4a**). Die kürzesten nichtbindenden Schweratomabstände befinden sich dann innerhalb der Stränge. Mit steigenden Atomradien erhält man Dimere (**3b**, **5a**, **7**, **8**), die wie die Polymere **4b**, **4c**, **5b**, **6b** und **9** schichtartig angeordnet sind. Innerhalb dieser Schichten treten zusätzliche kurze nichtbindende *M···E*-Distanzen auf, wobei die Abgrenzung zwischen bindenden und nichtbindenden Abständen bei den Thalliumverbindungen nicht mehr ganz eindeutig ist. Die Tellurverbindungen mit Gallium und Indium bilden zudem die Polymere **3a** und **6a**, deren Ketten paarweise angeordnet sind. Die kürzesten nichtbindenden Schweratomabstände innerhalb dieser Doppelstränge sind die Te···Te-Distanzen und nicht die in Abbildung 2 eingezeichneten *M···Te*-Distanzen. Sie betragen 391 pm in **3a** und 379 pm in **6a** und sind damit deutlich länger als die Bindungen (283 pm) und auch länger als die sekundären Abstände (349 pm) in elementarem Tellur.<sup>[24]</sup>

Tabelle 1. Daten zu den Einkristallstrukturanalysen von **1** und **3**.<sup>a)</sup>

	<b>1a<sup>b)</sup></b>	<b>1b</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> GaS	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> GaS	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> GaTe	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> GaTe
Formelmass /g·mol <sup>-1</sup>	208.95	208.95	304.49	304.49
Messgerät	STOE IPDS 1	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 1
Messtemperatur /K	213(2)	180(2)	180(2)	213(2)
Kristallgrößen /mm	0.30 × 0.20 × 0.13	0.12 × 0.09 × 0.06	0.56 × 0.11 × 0.04	0.25 × 0.13 × 0.05
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pc</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> /pm	914.9(3)	1028.65(9)	1121.8(2)	1960.7(2)
<i>b</i> /pm	712.3(1)	721.13(6)	411.49(4)	1017.9(1)
<i>c</i> /pm	719.7(2)	2500.1(3)	2157.8(4)	991.86(9)
$\beta$ /°	99.88(2)	90	100.06(1)	90
Zellvolumen /10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	462.0(2)	1854.6(3)	980.7(2)	1979.6(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	8	4	8
Röntgenographische Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	1.502	1.497	2.062	2.044
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	3.13	3.12	5.65	5.60
Messbereich $\theta$ /°	2.3 bis 25.8	3.5 bis 26.5	1.8 bis 26.0	2.3 bis 25.9
Gemessene Reflexe	2917	6407	4168	12524
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	1393 (0.041)	1913 (0.024)	1872 (0.090)	1995 (0.087)
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	1246	1585	1516	1473
Parameter	93	93	93	108
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0284	0.0202	0.0602	0.0445
<i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Reflexe]	0.1175	0.0434	0.1599	0.0850
Restelektronendichte /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	0.76 und -0.85	0.25 und -0.23	1.13 und -2.22	1.04 und -0.59

a) Mo-*K*<sub>α</sub>-Strahlung (71.073 pm). b) FLACK-Parameter 0.07(3).

Tabelle 2. Daten zu den Einkristallstrukturanalysen von **4**–**6**.<sup>a, b)</sup>

	<b>4a</b>	<b>4b<sup>c)</sup></b>	<b>5b</b>	<b>6a<sup>d)</sup></b>	<b>6b</b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> InS	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> InS	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> InSe	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> InTe	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> InTe
Formelmass /g·mol <sup>-1</sup>	254.05	254.05	300.95	349.59	349.59
Messgerät	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 1	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 2T
Messtemperatur /K	180(2)	180(2)	203(2)	180(2)	180(2)
Kristallgrößen /mm	0.47 × 0.42 × 0.32	0.24 × 0.20 × 0.07	0.50 × 0.21 × 0.09	0.57 × 0.11 × 0.03	0.35 × 0.26 × 0.11
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	<i>Pbca</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> /pm	1054.68(8)	775.08(6)	1237.00(8)	873.8(1)	985.36(5)
<i>b</i> /pm	756.83(7)	1186.7(1)	709.68(3)	1078.4(1)	2027.9(1)
<i>c</i> /pm	2471.1(2)	1105.53(8)	2181.1(1)	1174.4(2)	1020.93(5)
$\alpha$ /°	90	90	90	79.93(1)	90
$\beta$ /°	90	109.487(5)	90	70.96(1)	92.094(4)
$\gamma$ /°	90	90	90	79.62(1)	90
Zellvolumen /10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1972.4(3)	958.6(1)	1914.8(2)	1021.0(2)	2038.6(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8	4	8	4	8
Röntgenographische Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	1.711	1.760	2.088	2.274	2.278
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	2.54	2.61	6.20	5.05	5.06
Messbereich $\theta$ /°	2.5 bis 27.0	2.0 bis 27.0	3.4 bis 26.0	1.9 bis 26.5	2.0 bis 27.0
Gemessene Reflexe	7968	6941	14151	21411	15698
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2124 (0.024)	3791 (0.058)	1842 (0.038)	4225 ( <sup>d)</sup> )	4436 (0.029)
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	1681	3517	1594	<sup>d)</sup>	3995
Parameter	94	187	93	186	186
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0177	0.0642	0.0222	0.0409	0.0159
<i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Reflexe]	0.0331	0.1627	0.0566	0.1463	0.0314
Restelektronendichte /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	0.28 und -0.25	4.96 und -1.71	0.85 und -0.46	1.01 und -1.33	0.38 und -0.50

a) Mo-*K*<sub>α</sub>-Strahlung (71.073 pm). b) **4c**: Raumgruppe *Pbca*, *a* = 1257.9(2) pm, *b* = 692.1(1) pm, *c* = 2140.1(3) pm; **5a**: Raumgruppe *Pc*, *a* = 1091.9(2) pm, *b* = 1174.4(2) pm, *c* = 778.9(1) pm,  $\beta$  = 108.046(2)°; Angaben aus Lit.<sup>[7]</sup> c) Überstrukturreflexe vernachlässigt (siehe Text); FLACK-Parameter 0.23(8). d) Nichtmeroeidrischer Zwilling; von den gemessenen Reflexen erfüllen 10751 das Kriterium *I* > 2 $\sigma$ (*I*).

Einen wichtigen Beitrag zur Polymorphie leisten die verschiedenen möglichen Anordnungen der Phenylgruppen inner-

halb der Stränge bzw. Dimere. Es wird sowohl die *syn*- als auch die *anti*-Konformation realisiert. Für die vollständig ab-

**Tabelle 3.** Daten zu den Einkristallstrukturanalysen von **7–10**.

	<b>7<sup>a)</sup></b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> TlS	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> TlSe	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> TlTe	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> S <sub>2</sub> Tl <sub>4</sub>
Formelmasse /g·mol <sup>-1</sup>	343.60	390.51	439.14	1186.14
Messgerät	STOE IPDS 1	STOE IPDS 1	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 1
Strahlung (Wellenlänge /pm)	Mo-K <sub>α</sub> (71.073)	Ag-K <sub>α</sub> (56.073)	Mo-K <sub>α</sub> (71.073)	Mo-K <sub>α</sub> (71.073)
Messtemperatur /K	203(2)	203(2)	100(2)	213(2)
Kristallgrößen /mm	0.20 × 0.15 × 0.10	0.33 × 0.21 × 0.02	0.20 × 0.10 × 0.05	0.38 × 0.22 × 0.11
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Pbca	Pnma	C2/c
a /pm	1051.76(8)	1194.78(5)	2014.28(9)	1770.6(3)
b /pm	1147.05(9)	761.51(3)	960.17(5)	1341.4(2)
c /pm	761.75(5)	2105.8(1)	994.70(6)	1420.9(3)
β /°	95.905(8)	90	90	113.74(1)
Zellvolumen /10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	914.1(1)	1916.0(1)	1923.8(2)	3090(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	8	8	4
Röntgenographische Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	2.497	2.708	3.032	2.550
Absorptionskoeffizient μ /mm <sup>-1</sup>	17.82	11.18	19.69	20.94
Messbereich θ /°	2.6 bis 26.0	2.0 bis 20.9	2.0 bis 28.2	2.8 bis 26.0
Gemessene Reflexe	7076	11375	18617	8522
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	1764 (0.053)	1978 (0.033)	2505 (0.030)	3037 (0.125)
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	1405	1678	2248	2008
Parameter	93	93	109	132
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0.0299	0.0194	0.0166	0.0447
wR <sub>2</sub> [alle Reflexe]	0.0870	0.0473	0.0380	0.1014
Restelektronendichte /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	1.21 und -1.64	1.00 und -0.55	1.76 und -1.31	1.39 und -1.55

a) Siehe auch Lit.<sup>[8]</sup>**Tabelle 4.** Daten zur Rietveld-Strukturverfeinerung von **2**.

Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> GaSe
Formelmasse /g·mol <sup>-1</sup>	255.86
Messgerät	STOE Stadi P
Strahlung (Wellenlänge /pm)	Cu-K <sub>α1</sub> (154.0598)
Messtemperatur /K	293(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
a /pm	1218.99(5)
b /pm	1063.95(3)
c /pm	735.14(2)
β /°	99.745(2)
Messbereich θ /°	1.60 bis 47.75
Reflexe	876
Parameter	122
Restraints	46
Constraints	2
R <sub>p</sub>	0.0352
wR <sub>p</sub>	0.0459
R(F <sup>2</sup> )	0.0179

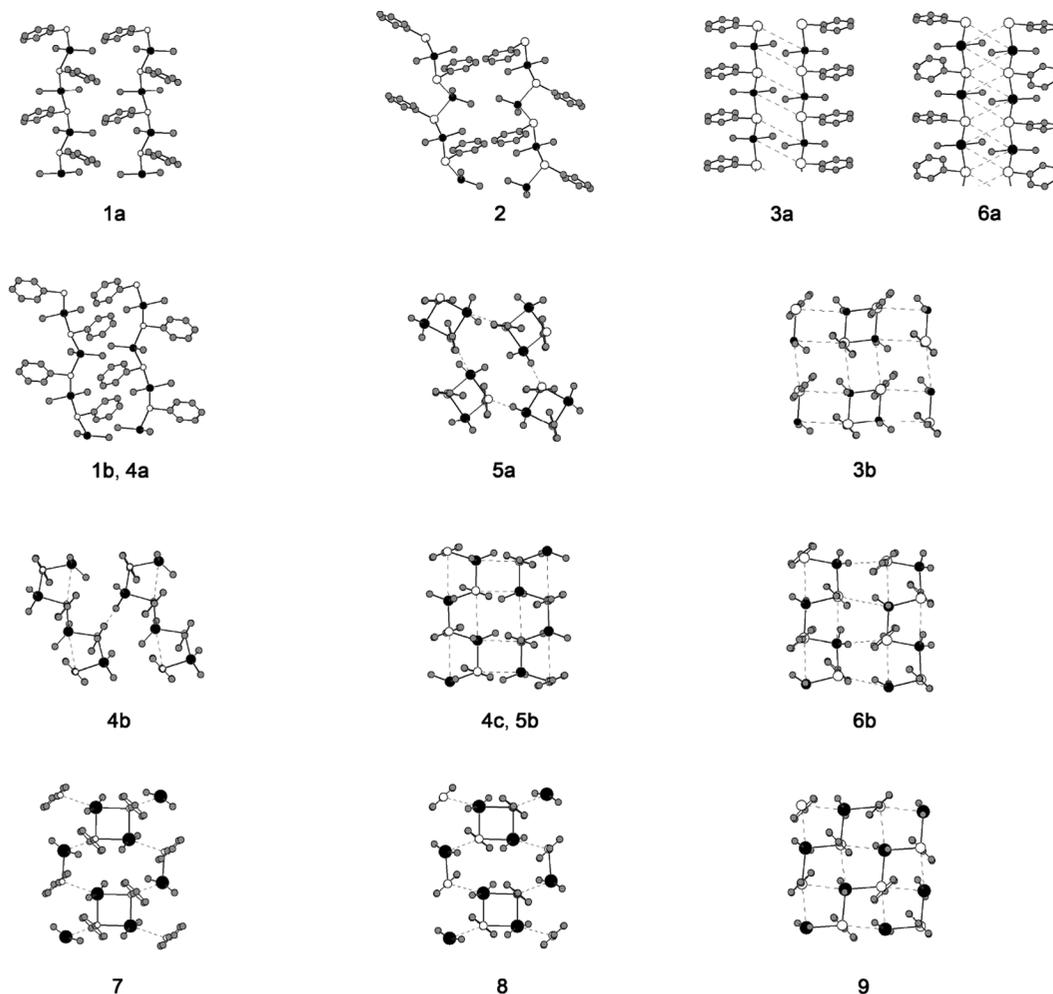
geschirmten Stränge **1a**, **1b**, **2** und **4a** ist eine Zuordnung zu einer Konformation nicht eindeutig möglich, wie sich anhand der C–E⋯E–C-Torsionswinkel quantifizieren lässt. Diese sind zusammen mit anderen ausgewählten Strukturparametern in Tabelle 5 aufgelistet.

Die Kristallstruktur von **4b** kann in der Raumgruppe P2<sub>1</sub> verfeinert werden (vgl. Tabelle 2), allerdings deuten Überstrukturreflexe auf eine Verdoppelung der c-Achse hin. Die aus der Verfeinerung in P2<sub>1</sub> erhaltenen Bindungslängen und -winkel ordnen sich in die diskutierten Trends ein, wurden aber hier aufgrund der nur mäßigen Datenqualität nicht mit ausgewertet.

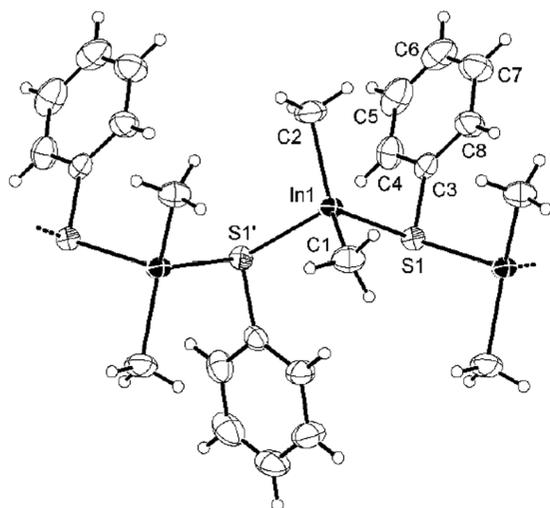
Bei den Gallium- und Indiumverbindungen **1–6** und der Thalliumverbindung **9** sind die Schwankungen der jeweiligen

M–E-Bindungslängen nur gering. Eine Unterscheidung zwischen kovalenter und dativer Bindung erscheint nicht sinnvoll. Bei den Thalliumverbindungen **7** und **8** sind die Unterschiede größer, und es tritt jeweils ein zusätzlicher kurzer Abstand von 336 pm zwischen den Thallium- und Chalkogenatomen auf. Für **9** ergeben sich zusätzlich zu den zwei Tl–Te-Bindungen zwei weitere relativ kurze Abstände von 382 und 395 pm zwischen Thallium- und Telluratomen benachbarter Polymerstränge. Während also die Gallium- und Indiumatome stets verzerrt tetraedrisch von je zwei Kohlenstoff- und zwei Chalkogenatomen umgeben sind (Abbildungen 3, 4 und 7), erweitert sich die Koordinationssphäre der Thalliumatome in **7** und **8** tendenziell um ein weiteres Chalkogenatom und ist dann verzerrt trigonal bipyramidal. Dabei ist jeweils eine Tl–E-Bindung besonders kurz, so dass man diese Strukturen auch als schwach verknüpfte Monomere auffassen kann, was gut mit dem abnehmenden Akzeptorcharakter bei den schwereren Erdmetallen zusammenpasst.<sup>[25]</sup> In **9** wird näherungsweise oktaedrische Koordination erreicht und die Phenyltelluroolat-Liganden sind dann entsprechend μ<sub>4</sub>-verbrückend. Eine ähnliche Koordinationssphäre weisen die Thalliumatome in [Me<sub>2</sub>Tl(S<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)] auf, wo zwei kürzere intramolekulare Tl–S-Bindungslängen von 296 und 300 pm sowie zwei längere intermolekulare Tl–S-Abstände von 310 und 336 pm gefunden wurden.<sup>[26]</sup> In Abbildung 5 sind alle M⋯E-Abstände bis 500 pm für die Verbindungen **1** bis **9** aufgetragen, und in Abbildung 6 werden die Koordinationssphären der Thalliumatome in **8** und **9** verglichen.

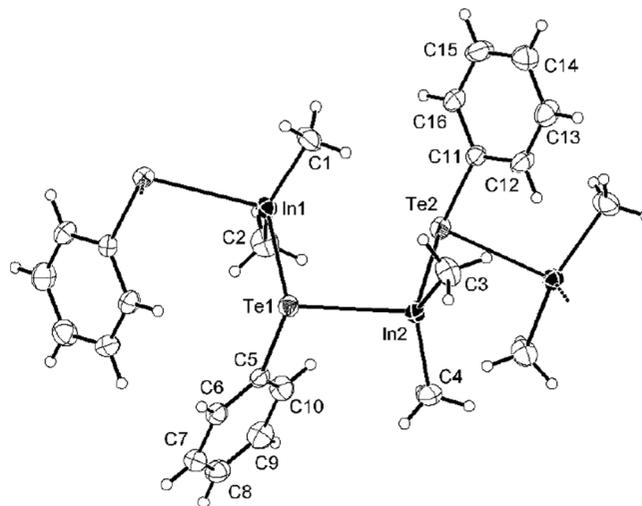
Wie aus Abbildung 5 zu entnehmen ist, nähern sich bindende und sekundäre M–E-Abstände in der Reihenfolge M = Ga, In, Tl an. Die Art des Chalkogenatoms ist dabei nur von untergeordneter Bedeutung. Die Mittelwerte der M–C-Bin-



**Abbildung 2.** Ausschnitte aus den Strukturen von 1–9 im Kristall. Isomorphe Strukturen sind in einem Bild zusammengefasst, nichtbindende  $M \cdots E$ -Abstände  $< 500$  pm sind zur Verdeutlichung der Strukturen als gestrichelte Linien dargestellt, Wasserstoffatome wurden weggelassen. Zu den Strukturen von 4c und 5a siehe auch,<sup>[7]</sup> zu 7 siehe auch Lit.<sup>[8]</sup>



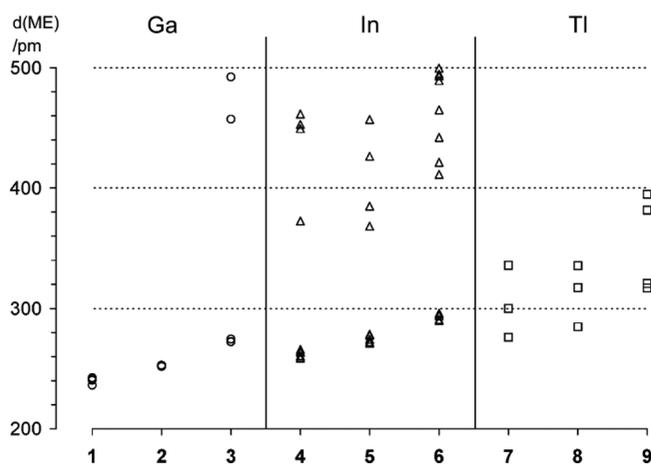
**Abbildung 3.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 4a (isomorph zu 1b). Ellipsoide für Kohlenstoff, Schwefel und Indium entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ladungsdichteschwerpunktes. Symmetrieeoperation  $\prime$ :  $0.5-x, y-0.5, z$ .



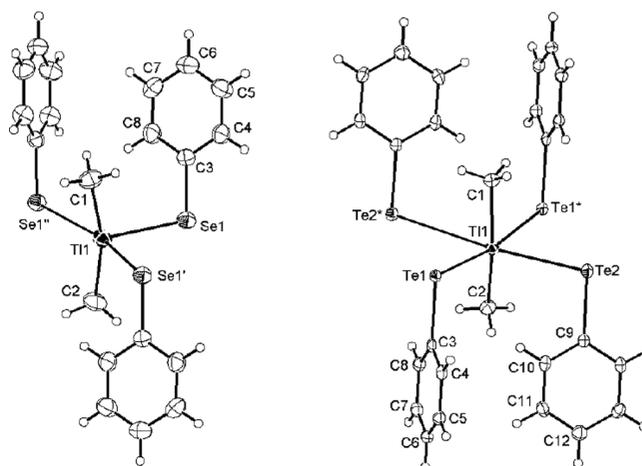
**Abbildung 4.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 6b. Ellipsoide für Kohlenstoff, Tellur und Indium entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ladungsdichteschwerpunktes.

**Tabelle 5.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel  $C-E\cdots E-C$  und Neigungswinkel  $\phi$  der  $E-C$ -Bindung gegenüber der  $M-E-M$ -Ebene für die verschiedenen Modifikationen von **1** bis **9**. Angaben in pm bzw.  $^\circ$ .

	$M-E$	$C-M-C$	$E-M-E$	$M-E-M$	$M-E-C$	$C-E\cdots E-C$	$\phi$
<b>1a</b>	236.3(2) 242.4(2)	124.7(4)	99.70(7)	100.53(7)	104.3(3) 111.6(3)	95.4(4)	60.8(3)
<b>1b</b>	240.40(5) 241.67(5)	126.74(8)	97.26(2)	103.73(2)	101.11(5) 110.40(6)	138.78(8)	63.30(5)
<b>2</b>	251.8(3) 252.9(3)	126.7(5)	96.0(1)	103.6(1)	98.8(5) 106.4(5)	166.93(8)	68.8(5)
<b>3a</b>	272.2(1) 272.5(1)	122.6(4)	98.14(4)	98.14(4)	98.9(2) 106.8(2)	0	69.5(2)
<b>3b</b>	273.30(9) 275.43(9)	127.9(3)	99.81(3)	77.79(4) 78.51(4)	101.1(2) 103.0(2)	0	73.2(2) 75.7(2)
<b>4a</b>	258.67(6) 260.30(6)	133.1(1)	94.39(2)	101.27(2)	100.21(7) 111.92(7)	142.9(1)	63.11(7)
<b>4c<sup>a)</sup></b>	260.41(8) 260.64(9)	133.8(1)	101.94(2)	108.54(3)	112.76(9) 102.30(9)	4.2(1)	58.35(8)
<b>5a<sup>a)</sup></b>	271.2(2) 274.2(2) 277.7(2) 278.6(2)	137.7(7) 138.2(7)	92.61(7) 92.16(7)	87.19(6) 88.00(7)	106.2(7) 100.2(6) 109.4(6) 107.6(5)	176.9(9)	69.9(5) 64.7(6)
<b>5b</b>	272.12(4) 272.17(3)	134.8(1)	103.557(9)	104.90(1)	99.43(8) 110.62(7)	1.3(1)	63.93(8)
<b>6a</b>	289.81(6) 290.36(6) 290.51(6) 290.76(6)	125.9(3) 129.9(2)	96.51(2) 98.71(2)	96.14(2) 99.09(2)	96.4(2) 94.3(1) 107.3(2) 107.0(2)	1.3(2) 1.3(2)	71.5(1) 70.5(2)
<b>6b</b>	293.97(3) 294.11(3) 295.59(3) 296.07(3)	134.0(1) 137.76(9)	105.121(7) 105.069(7)	97.300(7) 95.576(7)	101.34(6) 103.73(5) 96.12(6) 101.54(6)	2.15(8) 179.75(8)	72.54(5) 74.30(5)
<b>7</b>	276.1(2) 300.0(2)	164.0(3)	91.88(5)	88.12(5)	104.6(2) 109.4(2)	180	65.8(2)
<b>8</b>	284.83(4) 317.45(4)	163.8(2)	92.57(1)	87.43(1)	100.5(1) 109.70(9)	180	67.87(8)
<b>9</b>	316.97(2) 320.76(2)	161.8(1)	97.867(7)	96.678(9) 98.656(9)	101.63(7) 98.03(7)	2.0(1)	71.8(1) 77.6(1)

 a) Werte aus Lit.<sup>[7]</sup>

**Abbildung 5.**  $M\cdots E$ -Abstände bis 500 pm in **1** bis **9**.

dungslängen betragen 197 pm für  $M = Ga$ , 216 pm für  $M = In$  und 215 pm für  $M = Tl$  und zeigen nur geringe Schwankungen. Bemerkenswert ist, dass die Differenz zwischen der mittleren  $Ga-C$ - und  $In-C$ -Bindungslänge genau der Zunahme des Kovalenzradius von 19 pm entspricht,<sup>[27]</sup> während beim Über-


**Abbildung 6.** Die Koordinationssphären der Thalliumatome in **8** und **9**. Ellipsoide für Kohlenstoff, Selen, Tellur und Thallium entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ladungsdichteschwerpunktes. Symmetrieeoperation  $\prime$ :  $1-x, 1-y, 1-z$ . Symmetrieeoperation  $\prime\prime$ :  $1.5-x, 0.5+y, z$ . Symmetrieeoperation  $\ast$ :  $0.5-x, 1-y, z-0.5$ . Ausgewählte Abstände /pm:  $Tl1-Se1$  284.83(4);  $Tl1-Se1'$  317.45(4);  $Tl1-Se1''$  335.50(4);  $Tl1-Te1$  316.97(2);  $Tl-Te2$  320.76(2);  $Tl-Te1^*$  394.89(3);  $Tl-Te2^*$  381.74(3).

gang von Indium zu Thallium keine Zunahme der  $M-C$ -Bindungslängen zu verzeichnen ist.

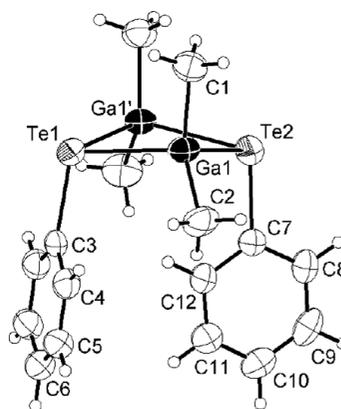
Die  $C-M-C$ -Winkel sind in allen Fällen größer als  $120^\circ$  und generell die größten Bindungswinkel. Dabei nimmt der Mittelwert von Gallium ( $126^\circ$ ) über Indium ( $134^\circ$ ) zu Thallium ( $163^\circ$ ) deutlich zu. Die kleinsten  $C-M-C$ -Winkel werden jeweils in den Doppelsträngen **3a** und **6a** gefunden. Die  $E-M-E$ -Winkel sind mit Werten zwischen  $91^\circ$  und  $106^\circ$  stets kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Gemäß der von Haaland<sup>[28]</sup> vorgenommenen Erweiterung des VSEPR-Konzeptes sind die vorgefundenen Winkel an den Erdmetallatomen leicht verständlich: Da den  $M-E$ -Bindungen ein dativer Anteil zuzuordnen ist und die  $M-C$ -Bindungen hingegen eher als rein kovalent anzusehen sind, stoßen sich die  $M-C$ -Bindungen untereinander stärker ab als die  $M-E$ -Bindungen.

Aufgrund der großen  $C-Tl-C$ -Winkel und der gleichbleibenden  $M-C$ -Bindungslängen beim Übergang von Indium zu Thallium lassen sich die Thalliumverbindungen in Analogie zu literaturbekannten Verbindungen auch mit der ionischen Grenzstruktur  $[Me_2Tl]^+[EPh]^-$  beschreiben. In  $[Mes_2Tl]^+[BF_4]^-$  wird beispielsweise das lineare  $[Mes_2Tl]^+$ -Ion von vier Fluoratomen quadratisch planar koordiniert, so dass sich wie in **9** insgesamt eine oktaedrische Koordinationssphäre für das Thalliumatom ergibt.<sup>[29]</sup>

Die  $M-E-M$ -Winkel sind für die Polymere ( $95^\circ$  bis  $109^\circ$ ) größer als für die Dimere ( $77^\circ$  bis  $88^\circ$ ). Die Mittelwerte der  $M-E-C$ -Winkel nehmen von  $E = S$  ( $107^\circ$ ) über  $Se$  ( $105^\circ$ ) zu  $Te$  ( $101^\circ$ ) ab und zeigen damit den üblichen Trend. Die Chalkogenatome sind in allen Fällen stark pyramidal, der kleinste Neigungswinkel  $\phi$  der  $E-C$ -Bindung gegenüber der  $M-E-M$ -Ebene beträgt  $58^\circ$  und ist erwartungsgemäß dem größten  $M-E-M$ -Winkel zugeordnet.<sup>[30]</sup>

Im Hinblick auf verwandte Verbindungen stellt **3b** eine Besonderheit dar. Der  $Ga_2Te_2$ -Vierring ist entlang der  $Ga\cdots Ga$ -Achse um etwa  $20^\circ$  gefaltet, die in *syn*-Position angeordneten Phenylgruppen kommen sich dadurch näher, als wenn das Ringsystem planar wäre (Abbildung 7). Eine *syn*-Konformation ist für derartige Verbindungen ungewöhnlich; die bisher strukturell charakterisierten Dimere  $[(R_2GaER')_2]$  ( $E = S, Se, Te; R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$ ) weisen *anti*-Stellung der Substituenten am Chalkogenatom auf,<sup>[20–23,31,32]</sup> und auch in **5a**, **7** und **8** sind die Phenylgruppen in *anti*-Konformation angeordnet.<sup>[7,8]</sup> In  $[(I_2GaSiPr)_2]$ ,  $[(Me_3Si)_3C(Me)GaTeMe_2]$  und  $[(Ga(SiBu)_3)_2]$  liegt zwar die *syn*-Konformation vor, allerdings ist der  $Ga_2E_2$ -Vierring in diesen Verbindungen aufgrund der sterischen Wechselwirkungen so gefaltet, dass sich der Abstand der Substituenten am Chalkogenatom vergrößert.<sup>[33–35]</sup>

Die Molekülstruktur des Adduktes **10** ist in Abbildung 8 dargestellt. Wie auch bei der verwandten Verbindung **7** ergibt sich durch ein kristallographisches Inversionszentrum ein planarer  $Tl_2S_2$ -Vierring mit den Phenylgruppen in *anti*-Konformation. Im Gegensatz zum Dimer **7** sind die  $Tl-S$ -Bindungen innerhalb des Vierrings etwa gleich lang und die endocyclischen Winkel sind gegenüber **7** am  $Tl$ -Atom um etwa  $5^\circ$  auf  $87^\circ$  verkleinert, am  $S$ -Atom entsprechend auf  $93^\circ$  aufgeweitet. Der Vierring ist also entlang der Achse  $S1\cdots S1'$  gestaucht. Die Bindung zur nahezu planaren  $Me_3Tl$ -Einheit ist mit  $294\text{ pm}$

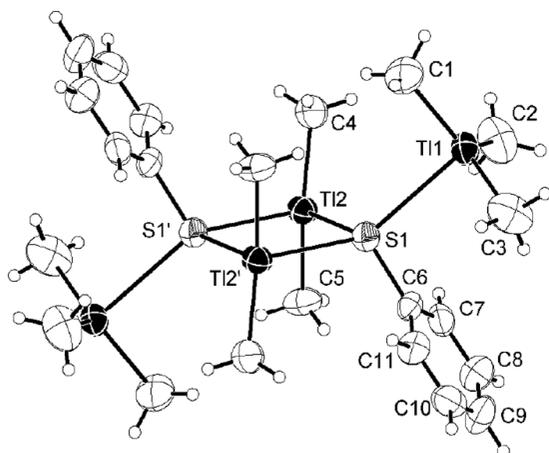


**Abbildung 7.** Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ellipsoide für Kohlenstoff, Tellur und Gallium entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ladungsdichteschwerpunktes. Durch  $Te1$ ,  $Te2$ ,  $C3$  und  $C6$  bis  $C12$  verläuft eine kristallographische Spiegelebene. Symmetrieeoperation  $\prime: x, 0.5-y, z$ .

etwas länger als die  $Tl-S$ -Bindungen innerhalb des Vierrings, aber kürzer als die lange  $Tl-S$ -Bindung von  $300\text{ pm}$  im Dimer **7**. Das Thalliumatom hat einen Abstand von rund  $17\text{ pm}$  von der Ebene der drei Kohlenstoffatome und die Summe der  $C-Tl1-C$ -Winkel beträgt  $358.3^\circ$ . In  $Me_3Tl$ -4-Dimethylaminopyridin, dem einzigen weiteren strukturell charakterisierten Addukt von  $Me_3Tl$ , wurde eine ähnliche Winkelsumme von  $357.7^\circ$  gefunden.<sup>[36]</sup> Dort wurde beim Vergleich mit den homologen Aluminium-, Gallium- und Indiumverbindungen eine deutliche Abnahme der Tendenz zur Pyramidalisierung durch Adduktbildung mit steigender Ordnungszahl des Erdmetalls festgestellt. Eine in Addukten nahezu planare  $Me_3Tl$ -Einheit scheint daher den Normalfall darzustellen und lässt sich mit dem geringeren Akzeptorvermögen der schwereren Erdmetalle sowie der starken gegenseitigen Abstoßung der partiell negativ geladenen Methylgruppen begründen.

### NMR-Spektroskopische Experimente

Aufgrund der geringen Löslichkeit insbesondere der Thallium- und Tellurverbindungen sind NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung nur eingeschränkt möglich. Für die Resonanzen der Methylgruppen wird im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur in allen Fällen nur ein breites Singulett beobachtet. Anhand der chemischen Verschiebung, die auch in geringem Maße konzentrationsabhängig ist, ist eine zunehmende Entschirmung der Methyl-Protonen in der Reihenfolge  $S, Se, Te$  und  $In, Ga$  festzustellen. Ersteres ist mit dem abnehmenden Donorvermögen in der Gruppe der Chalkogene<sup>[18]</sup> und letzteres mit den Elektronegativitäten der Erdmetalle zu begründen. Die Resonanzen der Phenyl-Protonen sind vom Erdmetall unabhängig. Für die *ortho*-Position ist ebenfalls eine Signalverbreiterung und eine zunehmende Entschirmung in der Reihenfolge  $S, Se, Te$  festzustellen. Letzteres deutet auf einen abnehmenden  $+M$ -Effekt hin (vgl. auch<sup>[30]</sup>). Die Signalverbreiterungen können mit schnellen Austausch- und Umlagerungsprozessen in Zusammenhang gebracht werden.



**Abbildung 8.** Die Molekülstruktur von **10** im Kristall. Ellipsoide für Kohlenstoff, Schwefel und Thallium entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ladungsdichteschwerpunktes. Symmetrieeoperation  $\bar{1}$ :  $0.5-x, 1.5-y, -z$ . Ausgewählte Abstände /pm und Winkel  $^\circ$ : T11–S1 294.3(4); T12–S1 283.4(4); T12–S1' 281.1(4); T11–C1 222(1); T11–C2 222(2); T11–C3 217(2); T12–C4 213(1); T12–C5 218(1); S1–C6 180(1); T11–S1–T12 114.5(1); T11–S1–T12' 128.0(1); T12–S1–T12' 93.18(9); S1–T12–S1' 86.82(9); C1–T11–C2 119.2(7); C1–T11–C3 119.2(7); C2–T11–C3 119.9(8); C4–T12–C5 160.6(7); T11–S1–C6 100.0(4); T12–S1–C6 110.4(4); T12'–S1–C6 110.6(5).

Von Verbindung **2** können durch leichtes Erwärmen hochkonzentrierte benzolische Lösungen hergestellt werden. Bemerkenswert ist dabei, dass bei vollständigem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum ein öliger Rückstand erhalten wird, aus dem **2** nur sehr langsam als Pulver ausfällt. Wir vermuten, dass es sich bei dem öligen Rückstand um eine niedrig aggregierte flüssige Form von **2** handelt. Bei Raumtemperatur wird ein breites  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal bei etwa 73 ppm detektiert. Bei  $-50^\circ\text{C}$  wird dieses breite Signal auf etwa 66 ppm verschoben und es treten zwei weitere, deutlich schärfere Resonanzen bei 36 ppm und 26 ppm auf. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden dann entsprechend zwei scharfe Resonanzen im Methylbereich detektiert, die aber weiterhin von einem breiten Signal überlagert sind, was zeigt, dass auch bei tiefer Temperatur noch schnelle Austausch- und Umlagerungsprozesse stattfinden. Gemäß den in der Literatur<sup>[6,20,21]</sup> vorgenommenen Interpretationen sind die beiden scharfen Signale den Tri- bzw. Dimeren zuzuordnen, deren Austausch bei tiefen Temperaturen langsamer stattfindet. Bei der homologen Aluminiumverbindung  $[(Me_2AlSePh)_n]$  konnten bereits bei Raumtemperatur  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signale bei 46 ppm und 27 ppm detektiert werden.<sup>[21]</sup> Für Verbindung **5** hingegen wird bei Raumtemperatur ein  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal bei 30 ppm detektiert.

Für die für **3** im Kristall gefundene *syn*-Konformation des Dimers wären allerdings auch ohne das Vorliegen verschiedener Aggregate zwei Signale für die Methyl-Protonen zu erwarten. Für die *anti*-Konformation wäre hingegen mit dem beobachteten Singulett zu rechnen, das aber auch durch schnelle Austausch- und Umlagerungsprozesse zustande kommen kann. Für Tieftemperatur- und Multi-Kern-NMR-Experimente weist diese Verbindung eine zu geringe Löslichkeit auf.

Für **1** und **2** hatten Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol eine dimere Zusammensetzung ergeben,<sup>[18]</sup> wobei die

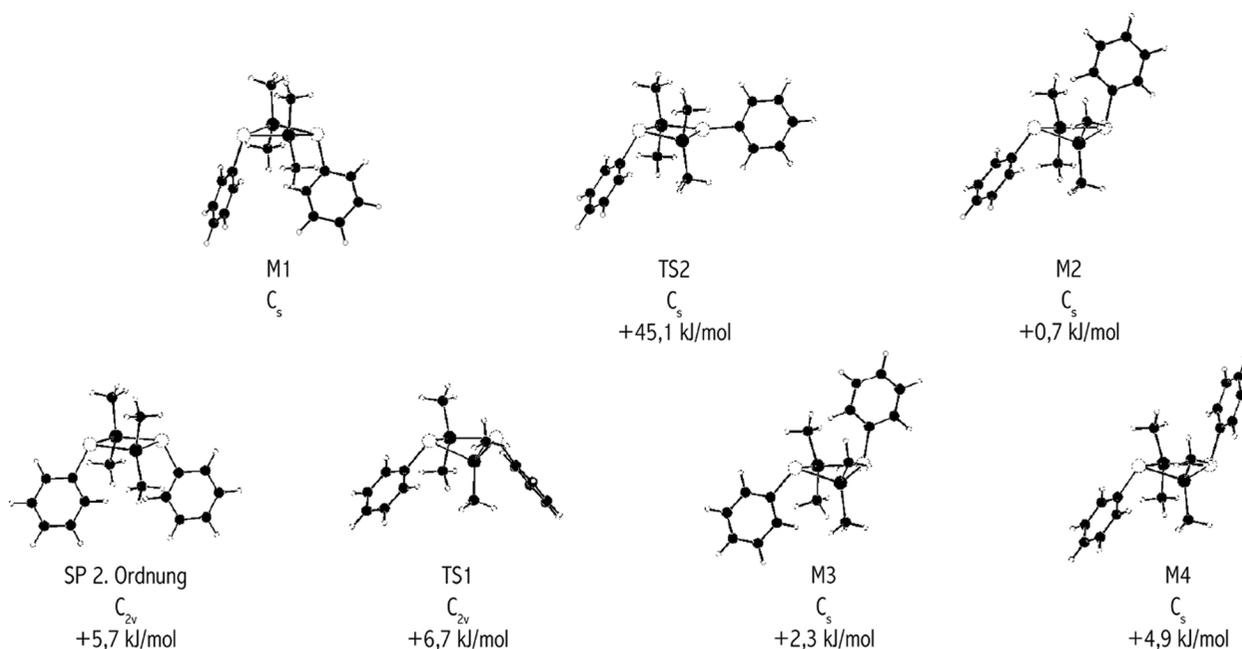
gleiche Methode für **1** später eher auf Monomere hindeutete.<sup>[19]</sup> Bei kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen für Verbindung **4** in Benzol haben wir einen Aggregationsgrad von 2.3 erhalten, während weiteres Verdünnen der Lösung zu einer Abnahme auf einen Aggregationsgrad von 1.8 führte.<sup>[37]</sup> Die Ergebnisse derartiger Experimente sind also konzentrationsabhängig, was auf das Vorliegen verschiedener untereinander austauschender Aggregate in Lösung hinweist.

### Quantenchemische Berechnungen

Das Dimer  $[(Me_2GaSePh)_2]$  wurde mit quantenchemischen Verfahren näher untersucht. Entsprechend den unterschiedlichen Anordnungen der Phenylgruppen wurden auf DFT(B3LYP)-Niveau vier Minima in  $C_s$ -Symmetrie gefunden. Neben der *syn*- und *anti*-Konformation sind noch verschiedene Orientierungen möglich, die einer  $90^\circ$ -Rotation der Phenylgruppe um die Se–C-Bindung entsprechen. Im Folgenden wird diese Orientierung als "senkrecht" bezeichnet, wenn die Ebene des Phenylrings senkrecht zur Ga–Se–Ga-Ebene steht. Als "planar" wird die Orientierung bezeichnet, bei der die *ortho*-Kohlenstoffatome in einer gemeinsamen Ebene mit den beiden Galliumatomen liegen. Während in *syn*-Konformation nur ein Minimum (M1) existiert, wobei eine Phenylgruppe planar und die andere senkrecht orientiert ist, sind in *anti*-Konformation alle drei möglichen Orientierungen (planar-senkrecht, senkrecht-senkrecht, planar-planar) Minima (M2, M3, M4). Die *syn*-Konformation mit den Orientierungen planar-planar und senkrecht-senkrecht führt zu der höheren  $C_{2v}$ -Symmetrie, die stationären Punkte weisen dann Zerfallsschwingungen auf. Weiterhin wurde gezielt nach dem Übergangszustand zwischen *syn*(planar-senkrecht) und *anti*(planar-senkrecht) gesucht, da dies eine Abschätzung der Barriere zwischen den Konformationen unter Erhalt des Vierlings ermöglicht.

In Abbildung 9 sind die verschiedenen stationären Punkte dargestellt. Die vier Minima (M1 bis M4) sowie die zwei Sattelpunkte in *syn*-Konformation (TS1, SP 2. Ordnung) liegen energetisch sehr nahe beieinander. Das energetisch tiefste Minimum (M1) weist in Übereinstimmung mit der für **3b** gefundenen Struktur *syn*-Konformation der Phenylgruppen auf. Da die berechnete Energiedifferenz zu M2 mit  $0.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  allerdings sehr gering ist, wurden die Strukturen der Minima M1 und M2 zusätzlich auf MP2-Niveau optimiert. Die Energiedifferenz beträgt dann  $6.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , die *syn*-Konformation ist energetisch günstiger.

Die Zerfallsschwingung von TS1 ( $28i; A_2$ ) entspricht einer Rotation der Phenylgruppen um die Se–C-Bindung. In *anti*-Konformation wurde kein entsprechender Übergangszustand erhalten, dieser muss also eine unsymmetrische Molekülstruktur aufweisen. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass er energetisch nicht wesentlich höher liegt. Die Potentialfläche für die Rotation der Phenylgruppen ist also sehr flach. Für den Wechsel zwischen *syn*- und *anti*-Konformation ergibt sich eine deutlich höhere Barriere von etwa  $45\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (TS2). Alternativ wäre ein Wechsel zwischen den Konformationen auch unter Ringöffnung möglich. Für homologe Verbindungen der 15. Gruppe, wo ein Übergangszustand mit einem planaren Brü-



**Abbildung 9.** Stationäre Punkte von  $[(\text{Me}_2\text{GaSePh})_2]$  nach DFT(B3LYP)-Rechnungen. Unter der Molekülstruktur ist jeweils die Art des stationären Punktes (M = Minimum, TS = Übergangszustand, SP = Sattelpunkt), die Symmetriepunktgruppe und die Energiedifferenz zum Minimum M1 angegeben.

ckenatom aufgrund der zwei Substituenten ausgeschlossen werden kann, wurde ein solcher Isomerisierungsprozess nachgewiesen.<sup>[38]</sup> Quantenchemische Berechnungen für das Dimer  $[\{\text{Ga}(\text{SH})_3\}_2]$  haben allerdings gezeigt, dass die Inversion am Schwefelatom weniger Energie als eine Ringöffnung erfordert.<sup>[35]</sup> Für das Addukt  $\text{Me}_3\text{Ga}-\text{SeMe}_2$  wurde experimentell eine Dissoziationsenergie von etwa  $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in der Gasphase ermittelt.<sup>[39]</sup> Erwartungsgemäß sollte in  $[(\text{Me}_2\text{GaSePh})_2]$  aufgrund des elektronegativeren SePh-Substituenten am Galliumatom die Stärke der Ga–Se-Bindungen zunehmen,<sup>[28]</sup> so dass eine Inversion am Selenatom für den Wechsel zwischen den Konformationen plausibel erscheint.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der stationären Punkte sind in Tabelle 6 angegeben. Die auf DFT-Niveau berechneten Ga–Se-Bindungen sind deutlich länger als die für 2 kristallographisch bestimmten, während die MP2-Rechnungen gute Übereinstimmung mit diesen zeigen, was offenbar typisch für derartige Verbindungen ist.<sup>[40]</sup> Allerdings sind die Ga–Te-Bindungen im Dimer **3b** etwas länger als im Polymer **3a**. Die MP2-Rechnungen für  $[(\text{Me}_2\text{GaSePh})_2]$  liefern hier also wahrscheinlich etwas zu kurze und die DFT-Rechnungen zu lange Ga–Se-Bindungen. Insgesamt entsprechen die Veränderungen in Bindungslängen und Bindungswinkeln beim Vergleich der pulverdiffraktometrisch ermittelten Polymerstruktur **2** mit der berechneten Struktur des Dimers M1 den Unterschieden zwischen **3a** und **3b**. Der für M1 berechnete Se–Ga–Se-Winkel stimmt gut mit dem Wert von  $96^\circ$  für das Polymer **2** überein, der Ga–Se–Ga-Winkel ist im berechneten Dimer hingegen deutlich kleiner als im Polymer **2**.

Der stationäre Punkt TS2 enthält ein Selenatom mit nahezu planarer Bindungsumgebung. Der Neigungswinkel  $\phi$  der Se–C-Bindung zur Ga–Se–Ga-Ebene beträgt nur etwa  $2^\circ$ . Sowohl die entsprechenden Ga–Se–C-Winkel als auch beide Ga–Se–Ga-Winkel werden dadurch im Vergleich zu M1 deutlich aufgeweitet (vgl.<sup>[30]</sup>). Dies verursacht im Wesentlichen die Energiebarriere zwischen *syn*- und *anti*-Konformation, d. h. die Barriere resultiert vorwiegend aus elektronischen und nicht aus sterischen Effekten.

## Zusammenfassung

Die Dimethylerdmetallchalkogenolate  $[(\text{Me}_2\text{M}E\text{Ph})_n]$  mit  $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$  und  $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  (**1–9**) wurden aus den Trimethylerdmetallverbindungen  $\text{Me}_3\text{M}$  und den freien bzw. silylierten Phenylchalkogenolen HEPH bzw.  $\text{Me}_3\text{SiEPH}$  unter Eliminierung von Methan bzw. TMS synthetisiert. Die Abspaltung von TMS ist nur für  $E = \text{Se}, \text{Te}$  in einem polaren Lösungsmittel möglich, da dieses die zuvor gebildeten Addukte stabilisiert und gleichzeitig die M–C-Bindung aktiviert. Für  $M = \text{Tl}$  und  $E = \text{S}$  konnte das Addukt  $[\{\text{Me}_2\text{TlSPH}(\text{TlMe}_3)\}_2]$  (**10**) in einkristalliner Form isoliert werden. Durch kombinierte röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen und Pulvern konnten die Strukturen verschiedener Modifikationen der Titelverbindungen aufgeklärt werden. Für die leichteren Erdmetalle und Chalkogene bilden sich Polymerstränge, die durch die organischen Substituenten sterisch vollständig abgeschirmt sind, während mit steigenden Atomradien Doppelstränge sowie schichtartig angeordnete Dimere und Polymere erhalten werden. Die Gallium- und Indiumatome sind stets verzerrt tet-

**Tabelle 6.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Faltungswinkel des Ga<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-Ringes entlang der Achse Ga...Ga für die berechneten stationären Punkte von [(Me<sub>2</sub>GaSePh)<sub>2</sub>]. Angaben in pm bzw. °.

	Ga–Se		Ga–C		Ga–Se–Ga		Se–Ga–Se	C–Ga–C	Ga–Se–C		Faltung
M1 (DFT)	257.4	260.0	198.3	198.8	83.1	84.1	95.4	125.1	105.6	107.3	14.5
M1 (MP2)	250.5	253.4	196.1	196.4	81.4	82.5	96.8	124.8	102.6	105.1	15.8
M2 (DFT)	257.7	260.0	198.3	198.7	84.4	85.3	92.0	125.6	105.6	106.3	26.0
M2 (MP2)	250.7	253.3	196.0	196.4	82.0	83.1	93.5	125.6	102.6	102.7	28.5
M3	258.3	259.0	198.3	198.8	85.9	86.2	90.5	124.9	105.8	109.9	27.5
M4	258.8	258.9	198.5	198.7	84.3	84.3	93.5	125.6	105.9	107.6	21.7
SP 2. Ordnung	259.0		198.2	198.8	85.9		94.0	125.7	109.2		3.4
TS1	259.3		198.5	198.5	84.8		90.2	126.5	106.1		32.8
TS2	255.3	261.8	198.3	198.3	97.3	100.7	80.6	126.6	106.2	129.6	10.1

raedrisch koordiniert, bei den Thalliumverbindungen erweitert sich die Koordinationssphäre der Thalliumatome durch zusätzliche, deutlich längere Tl–E–Abstände. NMR-spektroskopische Experimente und Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung deuten auf schnelle Austausch- und Umlagerungsprozesse hin. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass *syn*- und *anti*-Stellung der Phenylgruppen energetisch nahezu gleichwertig sind, was experimentell durch das Auftreten beider Konformationen bestätigt wird und mit der vorgefundenen Polymorphie im Zusammenhang steht.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit Hilfe von Standard-Schlenk-Techniken in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und destilliert, die Synthese der Edukte und von Me<sub>3</sub>Ga–PMe<sub>3</sub> erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften. Die Raman-Spektren wurden mit einem dispersiven Raman-Spektrometer DXR SmartRaman der Fa. ThermoFisher gemessen. Die Anregung erfolgte durch Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 780 nm und 150 mW Leistung. Die NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit einem Bruker Avance DRX-400 Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und auf TMS bzw. Me<sub>2</sub>Se referenziert. Die Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL-Heraeus Analysergerät durchgeführt.

[(Me<sub>2</sub>GaSPH)<sub>n</sub>] (**1**): Me<sub>3</sub>Ga–OEt<sub>2</sub> (9.50 mL, 50.3 mmol) wurde mit *n*-Pentan (50 mL) vermischt und auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurde Thiophenol (5.00 mL, 48.7 mmol) innerhalb einer Stunde unter Rühren zu dem gekühlten Gemisch gegeben. Sofort war eine starke Gasentwicklung zu beobachten und nach etwa zehn Minuten wurde die Lösung trüb. Nach beendetem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Lagerung bei –20 °C für drei Tage lieferte neben einigen Kristallen von **1a** (farblose Nadeln) 8.42 g (40.3 mmol; 83 %) **1b** als farbloses Pulver. **Elementaranalyse:** berechnet C 46.0; H 5.3; S 15.3; gefunden C 46.2; H 5.6; S 15.1 %. **<sup>1</sup>H-NMR:** δ = 7.36 (br. s, 2H<sub>ortho-Ph</sub>); 6.91 (m, 3H<sub>meta+para-Ph</sub>); 0.22 (br. s, 6H<sub>Me</sub>). Einige Einkristalle von **1b** wurden aus Me<sub>3</sub>Ga–OEt<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiSPh in MeCN erhalten. Flüchtige Bestandteile dieses Reaktionsgemisches wurden in ein NMR-Röhrchen kondensiert und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie als Et<sub>2</sub>O identifiziert. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum konnte kein Signal detektiert werden. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und die zurückbleibende farblose Flüssigkeit als Me<sub>3</sub>Ga–S(Ph)SiMe<sub>3</sub> identifiziert: **<sup>1</sup>H-NMR:** δ = 7.42 (br. s, 2H<sub>ortho-Ph</sub>); 7.00 (m, 3H<sub>meta+para-Ph</sub>); 0.17 (s, 9H<sub>Me3Si</sub>); 0.09 (s, 9H<sub>Me3Ga</sub>). **<sup>29</sup>Si-NMR:** δ = 17.0 (s).

[(Me<sub>2</sub>GaSePh)<sub>n</sub>] (**2**): Me<sub>3</sub>SiSePh (13.75 g, 60.0 mmol) wurde auf 0 °C gekühlt und Methanol (2.30 mL 58.0 mmol) wurde zugegeben. Me<sub>3</sub>Ga–OEt<sub>2</sub> (11.00 mL, 58.0 mmol) wurde mit Dichlormethan (40 mL) verdünnt und das Me<sub>3</sub>SiSePh-Methanol-Gemisch wurde unter Rühren langsam zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde die trübe Lösung auf etwa ein Drittel eingengt und einen Tag bei –20 °C gelagert. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11.10 g (43.4 mmol; 75 %) von **2** als farbloses Pulver. **Elementaranalyse:** berechnet C 37.6; H 4.3; gefunden C 37.7; H 4.5 %. **<sup>1</sup>H-NMR:** δ = 7.41 (br. s, 2H<sub>ortho-Ph</sub>); 6.90 (m, 3H<sub>meta+para-Ph</sub>); 0.28 (br. s, 6H<sub>Me</sub>). **<sup>77</sup>Se-NMR:** δ = 73 (br. s). **<sup>1</sup>H NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, –50 °C): δ = 7.54 (br. s) und 7.27 (d) im Verhältnis 1 : 2.2 (2H<sub>ortho-Ph</sub>); 6.85 (m, 3H<sub>meta+para-Ph</sub>); 0.42 (s) und 0.33 (s) überlagert von 0.30 (br. s), insgesamt 6H<sub>Me</sub>. **<sup>77</sup>Se NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, –50 °C): δ = 66 (br. s), 36 (s) und 26 (s) im Verhältnis 14.2:1:6.6.

[(Me<sub>2</sub>GaTePh)<sub>n</sub>] (**3**): *Variante A:* Me<sub>3</sub>SiTePh (5.00 mL, 27.9 mmol) wurde mit *n*-Heptan (25 mL) verdünnt und auf 0 °C gekühlt. Me<sub>3</sub>Ga–OEt<sub>2</sub> (5.30 mL, 28.0 mmol) wurde mit *n*-Heptan (25 mL) verdünnt und auf 0 °C gekühlt. Das gekühlte Me<sub>3</sub>SiTePh in *n*-Heptan wurde mit Methanol (1.10 mL, 27.8 mmol) versetzt und unter Rühren zu dem gekühlten Me<sub>3</sub>Ga–OEt<sub>2</sub> gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt, wobei eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten war und nach etwa 30 min ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Gemisch wurde auf etwa die Hälfte eingengt und zwölf Stunden bei 2 °C gelagert. Neben dem pulverförmigen Hauptbestandteil **3a** wurden einige Kristalle von **3b** (trübe, farblose Nadeln) erhalten. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Ausbeute: 6.49 g (21.3 mmol; 77 %) von **3a** als farbloses Pulver. *Variante B:* MeCN (10 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und nacheinander wurden Me<sub>3</sub>Ga–OEt<sub>2</sub> (1.00 mL, 5.3 mmol) sowie Me<sub>3</sub>SiTePh (0.95 mL, 5.3 mmol) zugegeben. Lagerung der Lösung für einige Tage bei 2 °C führte zur Kristallisation von **3b** in Form von langen farblosen Nadeln. Ausbeute: 0.81 g (2.7 mmol; 50 %). **<sup>1</sup>H-NMR:** δ = 7.47 (d, 2H<sub>ortho-Ph</sub>); 6.93 (t, 1H<sub>para-Ph</sub>); 6.77 (t, 2H<sub>meta-Ph</sub>); 0.38 (s, 6H<sub>Me</sub>). **Elementaranalyse:** berechnet C 31.6; H 3.6; gefunden C 31.3; H 3.4 %. Flüchtige Bestandteile der restlichen Lösung wurden in ein NMR-Röhrchen kondensiert und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie als Et<sub>2</sub>O und TMS identifiziert.

[(Me<sub>2</sub>InSPh)<sub>n</sub>] (**4**): Aus Me<sub>3</sub>In und HSPh in MeCN war **4a** analog zu **1b** als farbloses Pulver quantitativ erhältlich. **Elementaranalyse:** berechnet C 37.8; H 4.4; S 12.6; gefunden C 37.5; H 4.2; S 12.9 %. **<sup>1</sup>H-NMR:** 7.33 (d, 2H<sub>ortho-Ph</sub>); 6.92 (m, 3H<sub>meta+para-Ph</sub>); 0.14 (s, 6H<sub>Me</sub>). Kryoskopie in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: M<sub>m</sub> = 590 g·mol<sup>–1</sup> für 17.1 g·l<sup>–1</sup>; M<sub>m</sub> = 450 g·mol<sup>–1</sup> für 11.4 g·l<sup>–1</sup>; M<sub>m</sub> (Dimer) = 508 g·mol<sup>–1</sup>. Wenige Einkristalle von **4a** wurden analog zu **1b** aus Me<sub>3</sub>In und Me<sub>3</sub>SiSPh in MeCN erhalten. Aus diesem Reaktionsgemisch konnten keine flüchtigen Be-

standteile neben dem Lösungsmittel MeCN identifiziert werden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die zurückbleibende farblose Flüssigkeit als  $\text{Me}_3\text{In-S(Ph)SiMe}_3$  identifiziert:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.41$  (br. s,  $2\text{H}_{\text{ortho-Ph}}$ );  $6.94$  (m,  $3\text{H}_{\text{meta+para-Ph}}$ );  $0.10$  (s,  $9\text{H}_{\text{Me}_3\text{Si}}$ );  $0.05$  (s,  $9\text{H}_{\text{Me}_3\text{In}}$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 18.3$  (s). Aus Toluol kristallisiert **4b** in Form von farblosen Plättchen aus.

**[( $\text{Me}_2\text{InSePh}$ ) $_n$ ] (5):**  $\text{Me}_3\text{In}$  (0.75 g, 4.7 mmol) wurde in MeCN (10 mL) gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren wurde  $\text{Me}_3\text{Si-SePh}$  (0.90 mL, 4.7 mmol) zugegeben. Lagerung des Reaktionsgemisches für eine Woche bei  $2^\circ\text{C}$  führte zur Kristallisation von 1.04 g (3.5 mmol, 74% Ausbeute) von **5b** in Form von langen farblosen Nadeln. **Elementaranalyse:** berechnet C 31.9; H 3.7; gefunden C 32.0; H 3.6%.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.40$  (d,  $2\text{H}_{\text{ortho-Ph}}$ );  $6.90$  (m,  $3\text{H}_{\text{meta+para-Ph}}$ );  $0.18$  (s,  $6\text{H}_{\text{Me}}$ ).  $^{77}\text{Se-NMR}$ :  $\delta = 30$  (s). Flüchtige Bestandteile der restlichen Lösung wurden in ein NMR-Röhrchen kondensiert und mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie als TMS identifiziert.

**[( $\text{Me}_2\text{InTePh}$ ) $_n$ ] (6):**  $\text{Me}_3\text{In}$  (0.65 g, 4.1 mmol) wurde in MeCN (10 mL) gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde  $\text{Me}_3\text{SiTePh}$  (0.73 mL, 4.1 mmol) zugegeben. Nach etwa 10 min Rühren wurde die Lösung trüb. Lagerung bei  $2^\circ\text{C}$  für 14 h lieferte 1.20 g (3.4 mmol, 84% Ausbeute) von **6** als Gemisch aus farblosen Nadeln (**6a**) und Blöcken (**6b**). **Elementaranalyse:** berechnet C 27.5; H 3.2; gefunden C 27.1; H 3.0%.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.52$  (d,  $2\text{H}_{\text{ortho-Ph}}$ );  $6.93$  (t,  $1\text{H}_{\text{para-Ph}}$ );  $6.77$  (t,  $2\text{H}_{\text{meta-Ph}}$ );  $0.29$  (s,  $6\text{H}_{\text{Me}}$ ). Flüchtige Bestandteile der restlichen Lösung wurden in ein NMR-Röhrchen kondensiert und mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie als TMS identifiziert.

**[( $\text{Me}_2\text{TlSPh}$ ) $_n$ ] (7) und [( $\text{Me}_2\text{TlSPh}(\text{TlMe}_3)$ ) $_2$ ] (10):** Aus  $\text{Me}_3\text{Tl}$  und HSPH in MeCN war **7** analog zu **1b** und **4a** erhältlich. Wenige Einkristalle von **10** wurden aus  $\text{Me}_3\text{Tl}$  und  $\text{Me}_3\text{SiSPh}$  in MeCN erhalten. Aus diesem Reaktionsgemisch konnten keine flüchtigen Bestandteile neben dem Lösungsmittel MeCN identifiziert werden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die zurückbleibende farblose Flüssigkeit als  $\text{Me}_3\text{Tl-S(Ph)SiMe}_3$  identifiziert:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.39$  (br. s,  $2\text{H}_{\text{ortho-Ph}}$ );  $7.00$  (m,  $3\text{H}_{\text{meta+para-Ph}}$ );  $0.53$  (s,  $9\text{H}_{\text{Me}_3\text{Tl}}$ );  $0.15$  (s,  $9\text{H}_{\text{Me}_3\text{Si}}$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 17.3$  (s).

**[( $\text{Me}_2\text{TlSePh}$ ) $_n$ ] (8):** Aus  $\text{Me}_3\text{Tl}$  und  $\text{Me}_3\text{SiSePh}$  in MeCN war **8** analog zu **5** erhältlich.

**[( $\text{Me}_2\text{TlTePh}$ ) $_n$ ] (9):**  $\text{Me}_3\text{Tl}$  (0.40 g, 1.6 mmol) wurde in MeCN (20 mL) gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde  $\text{Me}_3\text{SiTePh}$  (0.30 mL, 1.6 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde sofort trüb. Lagerung bei  $-20^\circ\text{C}$  für 14 h lieferte 0.49 g (1.1 mmol, 70% Ausbeute) von **9** in Form von farblosen Plättchen. **Elementaranalyse:** berechnet C 21.9; H 2.5; gefunden C 21.9; H 2.6%. Die Löslichkeit von **9** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  reichte nicht für die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums aus. Flüchtige Bestandteile der restlichen Lösung wurden in ein NMR-Röhrchen kondensiert und mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als TMS identifiziert.

### Kristallstrukturanalysen

Die wesentlichen kristallographischen Daten sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefasst. Die Datenreduktion und eine numerische Absorptionskorrektur wurden mit dem Programm STOE X-RED durchgeführt.<sup>[41]</sup> Direkte Methoden (SIR 92)<sup>[42]</sup> dienen zur Strukturlösung und das Programm SHELXL<sup>[43]</sup> zur Verfeinerung. Wasserstoffatomlagen wurden für idealisierte Positionen berechnet. Abbildungen wurden mit Diamond 3<sup>[44]</sup> erzeugt. Weitere Informationen zu den Einkristallstrukturanalysen können unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-

827173 bis CCDC-827184 beim Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England (FAX: +44-1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) angefordert werden.

**Ergänzende Information** (siehe Fußnote auf der ersten Seite dieses Artikels): Details zu den quantenchemischen Berechnungen, zur Kristallstrukturanalyse von **4b** und zu den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen.

### Danksagung

Wir danken der *Universität Leipzig* (PbF-1) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und dem *URZ Leipzig* für Rechenzeit.

### Literatur

- [1] J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 269.
- [2] W. Uhl, M. Layh, G. Becker, K. W. Klinkhammer, T. Hildenbrand, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1547.
- [3] B. Yearwood, S. U. Ghazi, M. J. Heeg, N. Richardson, J. P. Oliver, *Organometallics* **2000**, *19*, 865.
- [4] H. Rahbarnoochi, M. Taghiof, M. J. Heeg, D. G. Dick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6307.
- [5] M. Taghiof, M. J. Heeg, M. Bailey, D. G. Dick, R. Kumar, D. G. Hendershot, H. Rahbarnoochi, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, *14*, 2903.
- [6] P. M. Dickson, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 105.
- [7] G. G. Briand, A. Decken, N. S. Hamilton, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3833.
- [8] P. J. Burke, L. A. Gray, P. J. C. Hayward, R. W. Matthews, M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, C7.
- [9] D. G. Foster, *Org. Synth.* **1944**, *24*, 89.
- [10] J. E. Drake, R. T. Hemmings, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1879.
- [11] S. U. Ghazi, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4517.
- [12] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167.
- [13] M. Bühl, T. Steinke, P. v. R. Schleyer, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1160.
- [14] K. R. Leopold, M. Canagaratna, J. A. Phillips, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 57.
- [15] L. M. Golubinskaya, A. V. Golubinskii, V. S. Mastryukov, L. V. Vilkov, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, C4.
- [16] J. A. Burns, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Organometallics* **1995**, *14*, 1533.
- [17] J. D. Odom, K. K. Chatterjee, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.* **1981**, *74*, 193.
- [18] G. E. Coates, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2519.
- [19] G. G. Hoffmann, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1216.
- [20] D. G. Hendershot, R. Kumar, M. Barber, J. P. Oliver, *Organometallics* **1991**, *10*, 1917.
- [21] R. Kumar, D. G. Dick, S. U. Ghazi, M. Taghiof, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, *14*, 1601.
- [22] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 796.
- [23] M. A. Banks, O. T. Beachley Jr., H. J. Gysling, H. R. Luss, *Organometallics* **1990**, *9*, 1979.
- [24] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 5. Auflage, Teubner-Verlag, Wiesbaden **2006**, S. 159.
- [25] G. E. Coates, R. A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3351.
- [26] J. S. Casas, A. Sanchez, J. Sordo, E. M. Vazquez-Lopez, E. E. Castellano, J. Zukerman-Schpector, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2889.
- [27] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, W. de Gruyter, Berlin **2007**, S. 138.
- [28] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992.
- [29] I. Kuzu, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 941.

- [30] O. Kluge, K. Grummt, R. Biedermann, H. Krautscheid, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4742.
- [31] G. G. Hoffmann, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, 229.
- [32] A. Keys, S. G. Bott, A. R. Barron, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3121.
- [33] G. G. Hoffmann, C. Burschka, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 965.
- [34] C. Schnitter, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2033.
- [35] S. Suh, J. H. Hardesty, T. A. Albright, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1627.
- [36] F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2018.
- [37] A. Schenk, Bachelor-Arbeit, Leipzig **2005**.
- [38] J. T. Park, Y. Kim, J. Kim, K. Kim, Y. Kim, *Organometallics* **1992**, *11*, 3320.
- [39] G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2003.
- [40] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2002**, *21*, 3471.
- [41] *X-RED32 1.01*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2001**.
- [42] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardini, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- [43] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [44] K. Brandenburg, *Diamond 3.2d*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2010**.

Eingegangen: 26. Mai 2011  
Online veröffentlicht: August 30, 2011