Zur Chemie des Galliums. 10 [1]

N-Trimethylsilyl-substituierte Aminogallane

Gerald Linti* und Ronald Frey

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1996.

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Darstellung der monomeren Mono(amino)gallane 9, 10 gelingt durch Umsetzung von Dialkylgalliumchloriden R_2GaCl (R = Me, Et) mit den Lithiumamiden LiN(SiMe₃)R' [R' = tBu, 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (= dipp)]. Aus Gallium(III)chlorid und LiN(SiMe₃)dipp entsteht das Bis(amino)galliumchlorid

dipp $(SiMe_3)NGa(Cl)Ndipp(SiMe_2)N(SiMe_3)dipp$ 12. Die Oxidation von 9 ergibt das Aminoethoxygallan $[dipp(SiMe_3)NGa(Et)\mu$ -OEt]₂ 13, dessen Struktur mit der des Alkoxygallans 14 verglichen wird.

On the Chemistry of Gallium. 10. N-Trimethylsilyl Substituted Aminogallanes

Abstract. The synthesis of the monomeric mono(amino)gallanes 9, 10 is achieved by reaction of dialkylgallium chlorides R_2GaCl (R = Me, Et) with lithium amides LiN(SiMe₃)R' [R' = tBu, 2,6-iPr₂C₆H₃ (= dipp)]. Combination of gallium(III)chloride with LiN(SiMe₃)dipp results in the formation of the bis(amino)gallium chloride dipp(SiMe₃)NGa(Cl)Ndipp(SiMe₂)N(SiMe₃)dipp **12**. Oxidation of **9** affords the aminoethoxygallane [dippN(SiMe₃)Ga(Et) μ -OEt]₂ **13**, the structure of which is compared to that of the dialkylalkoxygallane **14**.

Keywords: Gallium; aminogallanes; crystal structures

Einleitung

Normalerweise ist bei Aminoverbindungen der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente die Tendenz zur Ausbildung von Oligomeren 1 und 2 gegeben [2]. Kürzlich konnten wir zeigen, daß die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinogruppe hervorragend geeignet ist, um sowohl Mono- als auch Bis(amino)gallane monomer zu stabilisieren [3].

Priv.-Doz. Dr. Gerald W. Linti Institut für Anorganische Chemie der Universität Postfach 6980 Engesserstraße, Geb. 30.45 D-76128 Karlsruhe Fax: 0721/608/4854



Schema 1

Beim Bor reichen bereits sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten aus, um monomere Aminoborane zu stabilisieren. Während z. B. Dimethylaminodichlorboran [4] bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden dimerisiert, ist das entsprechende Dimethylaminodimethylboran monomer beständig. Die Ausbildung von Bor-Stickstoff-pp (π) -Bindungen wirkt stabilisierend auf nicht assoziierte Aminoborane (Schema 1). Aminoverbindungen der schwereren Elemente Aluminium bis Indium sind bisher fast nur in Form von Dimeren und Trimeren bekannt [2]. Erst in

^{*} Korrespondenzadresse:

jüngster Zeit, zeitgleich mit unseren Untersuchungen, wurden von *Power* et al. einige monomere Aminoverbindungen dieser Elemente, **3–7**, mit sehr sperrigen Substituenten beschrieben [5] (Schema 2). Bereits länger bekannt sind die Tris[bis(trimethylsilyl)amino)-Verbindungen **8** [6].



R = *t*Bu, 2,4,6-Triisopropylphenyl R', R'' = SiPh₃, tBu, 1-Adamantyl, 2,6-Diisopropylphenyl Ph, Mes, CPh₃

Schema 2

Es bleibt zu klären, ob auch bei Aminogallanen mit dreifach koordinierten Metall- und Stickstoffzentren signifikante Metall-Stickstoff-pp (π) -Bindungen auftreten. Zu diesem Zweck wurden die im folgenden beschriebenen Verbindungen untersucht, die am Stickstoff-Atom zur Minderung der Basizität Silylsubstituenten tragen. Ein besonderes Augenmerk liegt darauf, die Substituenten am Gallium-Atom möglichst klein zu halten, im Unterschied zu den Verbindungen im Schema 2.

Darstellung und Reaktionen

Durch Umsetzung des Lithium-trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilids mit Dimethyl- und Diethylgalliumchlorid werden die Aminogallane 9a, b erhalten (Gl. (1)). Beide Verbindungen sind bei Raumtemperatur ölige, unterhalb 0 °C kristalline Substanzen, die nach kryoskopischen und massenspektroskopischen Untersuchungen monomer vorliegen. Bei allen massenspektroskopisch untersuchten dimeren Aminogallanen konnten bislang zumindest Bruchstücke mit zwei Gallium-Atomen beobachtet werden. Ebenfalls monomer ist das durch Reaktion von Diethylgalliumchlorid mit LiN(SiMe₃)tBu gebildete 10, eine destillierbare, an Luft selbstentzündliche Verbindung. Gallium(III)chlorid ergibt mit N-silvlierten Lithiumamiden LiN(SiMe₃)Aryl die Bis(amino)galliumchloride 11 (Gl. (2)) und 12 (Gl. (3)). Beide Verbindungen sind in Lösung monomer. Das mit Aryl = 2,6-Diisopropylanilino erhaltene 12 hat insofern eine überraschende Struktur, als hier auch eine Reaktion an einer Trimethylsilylgruppe stattfindet, und sich ein Oligosilazan bildet. Das in Gl. (3) formulierte Methylgalliumdichlorid reagiert mit dem Lithiumamid zu einem Gemisch nicht identifizierter Aminogallane.

Mit Sauerstoff reagiert in Hexan gelöstes 9b in uneinheitlicher Reaktion u. a. zu 13 (Gl. (4)), das als einziges Produkt in geringer Ausbeute isoliert werden konnte.



Dabei wird eine der beiden Gallium-Kohlenstoff-Bindungen oxidiert, und es bildet sich das Ethoxy-verbrückte Dimere in Form farbloser Prismen. Indirekt ist die Bildung von 13 ein Beleg für die monomeren Verbindungen 9, da dimere Aminogalliumdiorganyle, wie z. B. $[Me_2GaN(H)tBu]_2$ [7], weitgehend oxidationsstabil sind. Würden diese oxidiert, so sollten eher Stickstoff-verbrückte Dimere gebildet werden.

Das Oxidationsverhalten von 9 ähnelt dem von Galliumtriorganylen, die mit Sauerstoff zu Diorganylgalliumalkoxiden reagieren. Diese im Labor sehr leicht – meist unerwünscht – ablaufende Reaktion wurde von *Barron* eingehend untersucht [8]. Auch 9b wurde beim Versuch, es durch Umkristallisation zu reinigen, teilweise oxidiert.

Nach Gl. (5) reagierte auch das Tris(trimethylsilylmethyl)gallium [9] zu 14. Dieses liegt nach kryoskopischen Molmassenbestimmungen in Lösung als Dimer vor. Unter Ausnutzung der Oxophilie des Siliciums gelang es, 14 durch Lösen in Chlortrimethylsilan nach Gl. (6) quantitativ in das Diorganylgalliumchlorid 15 umzuwandeln. 15 konnte durch Destillation von dem als Beiprodukt entstehenden Me₃SiCH₂OSiMe₃ getrennt und als wachsartiger Feststoff isoliert werden. 15 liegt in Lösung dimer vor. Dies steht im Gegensatz zu einem von *Beachley* et al. [9] durch Umsetzung von Tris(trimethylsilylmethyl)gallium mit Chlorwasserstoff hergestelltem, unlöslichen Polymeren der Zusammensetzung von 15. Die praktische Methode zur Chlorierung von Galliumalkoxiden mit Chlortrimethylsilan ist allerdings nicht allgemein anwendbar; so konnte 13 nicht in das entsprechende Aminoethylgalliumchlorid umgewandelt werden.

$$2 (Me_{3}SiCH_{2})_{3}Ga + O_{2} \longrightarrow [(Me_{3}SiCH_{2})_{2}GaOCH_{2}SiMe_{3}]_{2} (5)$$

$$14$$

$$14 + exc. Me_{3}SiCI \longrightarrow [(Me_{3}SiCH_{2})_{2}GaCI]_{2} (6)$$

$$- Me_{3}SiCH_{2}OSiMe_{3}$$

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 9 und 10 zeigen für die Organylgruppen an den Gallium-Atomen und die Aminosubstituenten jeweils einfache Signalsätze, für die Methylgruppen der Isopropylreste zwei Dubletts. Diese linienarmen Spektren deuten auf monomere Strukturen dieser Verbindungen in Lösung hin, sind aber für sich alleine kein Beweis. Die Verschiebungen für die Methylenprotonen und Methylenkohlenstoff-Atome der Ethylderivate sprechen aber eindeutig für monomere Verbindungen. Zur Lösung der Frage, ob sich eine eventuelle Gallium-Stickstoff $pp(\pi)$ -Wechselwirkung in einer Rotationsbarriere um die Gallium-Stickstoff-Bindung äußert, sind die am Stickstoff-Atom unsymmetrisch substituierten Verbindungen 9 und 10 ideale Sonden. Ihre ¹H-NMR-Spektren bleiben bis -80 °C unverändert, so daß solche Gallium-Stickstoff-pp (π) -Bindungsanteile hier nur sehr schwach sein können. Die Beobachtung nur einfacher Signalsätze für die Aminoreste im Bis(amino)galliumchlorid 11 sind ein Beleg für das monomere Vorliegen dieser Verbindung.

Während das ¹³C-NMR-Spektrum von **13** der Erwartung entspricht, ist das ¹H-NMR-Spektrum aufgrund diastereotoper Methylenprotonen in den Ethoxygruppen komplizierter. Diese konnten durch ein ¹H¹H-korreliertes COSY-NMR-Spektrum belegt werden.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **14** zeigen, wie erwartet, zwei verschiedene Signalsätze für $CH_2(SiMe_3)$ -Gruppen im Verhältnis 1:2 und müssen hier nicht weiter diskutiert werden.

Kristallstrukturanalyse

12 kristallisiert aus Pentan triklin, Raumgruppe $P\overline{1}$. Im Kristall liegen monomere Einheiten vor (Abb. 1), deren auffälligstes Merkmal die extrem verzerrte trigonal planare Umgebung am zentralen Gallium-Atom ist. Der N(1)-Ga-N(2)-Winkel ist auf 137.2(2)° aufgeweitet, was durch den hohen Raumanspruch



Abb. 1 Ansicht eines Moleküls von 12 in ORTEP-Darstellung. Die Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga-Cl 216.6(1), Ga-N(1) 184.5(3), Ga-N(2) 185.8(3), N(1)-Si(1) 177.2(3), N(2)-Si(2) 177.7(3), N(3)-Si(2) 177.4(3), N(3)-Si(3) 176.6(3); N(1)-Ga-N(2) 137.2(2), N(1)-Ga-Cl 109.3(1), N(2)-Ga-Cl 113.5(1), Ga-N(1)-Si(1) 121.5(2), Ga-N(1)-C(1) 121.8(3), Si(1)-N(1)-C(1) 116.5(3), Ga-N(2)-Si(2)118.5(2),Ga-N(2)-C(16)117.1(3), Si(2) - N(2) - C(16)124.2(3), Si(2) - N(3) - Si(3)132.4(2),Si(2)-N(3)-C(30) 114.3(3), Si(3)-N(3)-C(30) 111.6(3)

Substituenten bedingt wird. In den der Bis(amino)galliumhalogeniden 7 [5] und (tmp)₂GaI [10], die ebenfalls raumerfüllende Substituenten tragen, sind dieses Winkel um 10° kleiner. Folge dieser Winkelaufweitung sind kleine N-Ga-Cl-Winkel $[109.3(1)^{\circ}$ bzw. $113.5(1)^{\circ}]$. Eine noch extremere Winkelaufweitung bei dreifachkoordinierten Galliumverbindungen wird lediglich bei (2,4,6-Mes₃C₆H₂)₂GaCl beobachtet, das beinahe T-Form besitzt [C-Ga-C: 153.5(5)°] [11]. Alle Stickstoff-Atome in 12 sind planar koordiniert. Dabei steht die Ebene C(1)/N(1)/Si(1) fast koplanar zur N(1)/Ga/N(2)-Ebene, während die C(16)/N(2)/Si(2)-Ebene um 52° dagegen geneigt ist. Aufgrund des höheren Raumspruchs des N(2)-Substituenten ist dies durchaus verständlich. Diese Verdrillung äußert sich aber nicht in einer nennenswerten Verlängerung des Gallium-Stickstoff-Abstandes, was bei Beteiligung von $pp(\pi)$ -Wechselwirkungen zu erwarten wäre. 7, das einzige sonst strukturell untersuchte monomere Bis(amino)galliumchlorid [5c] zeigt Gallium-Stickstoff-Abstände ähnliche $d_{\text{GaN}} =$ 183.4(4), 184.4(4) pm]. Vergleiche von 12 mit monomeren Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallanen (tmp)₂GaY sind schwierig, da hier in Abhängigkeit von Y Gallium-Stickstoff-Bindungslängen zwischen 181 und 191 pm beobachtet werden [3, 12, 13]. Alle Silicium-Stickstoff-Abstände liegen nahe 176 pm und sind somit im typischen Bereich. Auch die Gallium-Chlor-Bindung ist unauffällig.

Aus einem Diethylether/Hexan-Lösungsmittelgemisch wurden Einkristalle von 13 erhalten, die mittels Röntgenbeugung untersucht wurden. 13 kristallisiert in monoklinen Prismen, Raumgruppe $P2_1/n$ und liegt als zentrosymmetrisches, ethoxyverbrücktes Dimer vor (Abb. 2). Die Ringgeometrie des planaren Ga₂O₂-



Abb. 2 Ansicht eines Moleküls von 13 in ORTEP-Darstellung. Die Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber in der Zeichnung weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga-N 186.7(9), Ga-O' 191.9(8), Ga-O 193.4(7), Ga-C(1) 197.6(13), N-C(5) 144.9(13), N-Si 174.0(9), O-C(3) 147(2); N-Ga-O' 113.5(4), N-Ga-O 113.6(3), O'-Ga-O 77.2(3), N-Ga-C(1) 121.3(5), O'-Ga-C(1) 113.2(5), O-Ga-C(1) 109.7(5), C(5)-N-Si 117.8(7), C(5)–N–Ga 111.9(7), Si-N-Ga 130.3(5),C(3)-O-Ga' 128.5(8), C(3)-O-Ga 125.4(8), Ga'-O-Ga 102.8(3)

Ringes weicht mit spitzen Ringinnenwinkeln an den Galliumzentren [77.2°] und stumpfen an den Sauerstoffzentren [102.8°] deutlich vom Quadrat ab. Der Heterocyclus weist innerhalb der Standardabweichun-Gallium-Sauerstoff-Abstände gleiche auf gen [192.7 pm]. Diese ähneln denen der bisher bekannten, $[(\eta^{1}$ untersuchten Galliumalkoxide strukturell $C_5H_5)_2GaOEt]_2$ [d_{GaO} = 194.0(3), 190.6(3) pm] [14] und $[tmp(Cl)GaOEt]_2 [d_{GaO} = 192.5(4), 192.9(4) pm]$ [15], $[({}^{t}BuO)_{2}GaH]_{2}$ $[d_{GaO} = 190.4(4), 190.7(4) \text{ pm}]$ und [${}^{t}BuOGaH_{2}$]₂ [$d_{GaO} = 190.2(9), 190.8(9) \text{ pm}$] [16].

Längere Gallium-Sauerstoff-Bindungen weisen sperrig substituierte Diorganylgalliumalkoxide wie $[tBu_2GaOtBu]_2$ $[d_{GaO} = 199.0 \text{ pm}]$ sowie das Peroxid $[tBu_2GaOOtBu]_2$ $[d_{GaO} = 200.5 \text{ pm}]$ auf [8 c]. Die dreifach koordinierten Sauerstoff-Atome sind nur leicht pyramidalisiert (Winkelsumme: 356.7°), die Gallium-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Die Gallium-Stickstoff-Bindungslänge $[d_{GaN} = 186.7(9) \text{ pm}]$ ist typisch für terminale Gallium-Stickstoff-Bindungen in dimeren Verbindungen wie dem Trisamid $[Ga(NMe_2)_3]_2$ $[d_{GaN} = 186.1(4), 184.9(4) \text{ pm}]$ [17], dem Bis(amino)galliumchlorid $[(Me_2N)_2GaCl]_2$ $[d_{GaN} = 186 \text{ pm}]$ [15] und $[\text{tmp}(Cl)GaOEt]_2$ $[d_{GaN} = 185.5(3) \text{ pm}]$ [15]. Alle diese Gallium-Stickstoff-Abstände liegen in der Größenordnung der Summe der Kovalenzradien dieser Elemente. Der Silicium-Stickstoff-Abstand $[d_{SiN} = 174.0(9) \text{ pm}]$ liegt im normalen Bereich für Aminosilane $[d_{SiN} = 170$ bis 176 pm] [18].

Die Verbindung 14 kristallisiert ebenfalls monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ mit 6 Molekülen in der Elementarzelle. 14 bildet alkoxyverbrückte Dimere, wobei im Kristall zwei Konformationsisomere beobachtet werden. Das bedeutet, daß 14 nicht nur ein



Abb. 3 Molekülansicht von a) 14(1) und b) 14(2). Bei letzterem wurden der Übersichtlichkeit halber die Methylgruppen sowie die Wasserstoff-Atome in der Zeichnung weggelassen

zentrosymmetrisches Molekül **14(1)** mit einem planaren Ga₂O₂-Vierring ausbildet (Abb. 3 a), sondern daß dieses zentrale Bauelement auch als flacher "butterfly" **14(2)** mit einem Dachwinkel O(2)Ga(2)Ga(3)/O(3)Ga(2)Ga(3) von 172° auftreten kann (Abb. 3 b).

Die Gallium-Sauerstoff-Abstände (Tabelle 1) in 14(1) und 14(2) sind innerhalb der Standardabweichungen gleich, aber um 3 pm länger als in 13. Die Verbindung fügt sich damit in die Reihe der bekannten dimeren Alkoxyverbindungen des Galliums ein, bei denen die Gallium-Sauerstoff-Bindungen in Abhängigkeit von den sterischen Einflüssen der Substituenten zwischen 191 und 200 pm lang sein können (s. o.).

Die Ringinnenwinkel O-Ga-O betragen alle ca. 81°, die an den Sauerstoff-Atomen sind mit 98-99° stumpfer. Die Gallium- und Kohlenstoff-Atome koordinieren dabei pyramidal die Sauerstoff-Atome. Das Koordinationspolyeder an den Gallium-Atomen kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden, wobei insbesondere die bereits erwähnten O-Ga-O-Bindungswinkel, sowie die mit 125° sehr großen C-Ga-C-Winkel ins Auge fallen.

Die hier diskutierten Ergebnisse zeigen, daß bei den untersuchten Aminogallanen pp- π -Wechselwir-

Ausgewählte Bindun	gslängen	[pm]	
Ga(1)-C(5)	195.9(6)	Ga(1)C(1)	195.8(5)
Ga(1)–O(1) A	196.0(3)	Ga(1)-O(1)	195.6(3)
Ga(2)-O(2)	195.9(4)	Ga(2)-C(105)	195.6(5)
Ga(2)–O(3)	196.0(3)	Ga(2)-C(101)	196.9(5)
Ga(3)-C(113)	195.7(5)	Ga(3)-O(2)	196.1(3)
Ga(3)–C(109)	197.5(6)	Ga(3)-O(3)	197.2(4)
Ausgewählte Bindur	gswinkel	[°]	
O(1)A-Ga(1)-O(1)	81.3(1)	O(1) A - Ga(1) - C(5)	108.2(2)
O(1)-Ga(1)-C(5)	106.0(2)	O(1) A-Ga(1)-C(1)	113.1(2)
O(1)-Ga(1)-C(1)	110.5(2)	C(5)-Ga(1)-C(1)	127.8(2)
C(9)-O(1)-Ga(1)A	117.6(3)	C(9)-O(1)-Ga(1)	123.7(3)
Ga(1) A-O(1)-Ga(1)	98.7(1)	Si(1)-C(1)-Ga(1)	121.3(3)
Si(2)-C(5)-Ga(1)	123.2(3)	O(1)-C(9)-Si(3)	117.0(4)
O(2)-Ga(2)-C(105)	109.2(2)	O(2)-Ga(2)-O(3)	81.4(2)
C(105)-Ga(2)-O(3)	112.6(2)	O(2)-Ga(2)-C(101)	107.7(2)
C(105)-Ga(2)-C(101)) 126.7(2)	O(3)-Ga(2)-C(101)	109.8(2)
C(113)-Ga(3)-O(2)	115.0(2)	C(113)-Ga(3)-C(109)	126.0(2)
O(2)-Ga(3)-C(109)	106.2(2)	C(113)–Ga(3)–O(3)	109.5(2)
O(2)-Ga(3)-O(3)	81.1(1)	C(109)-Ga(3)-O(3)	109.9(2)
Ga(2)-O(2)-Ga(3)	98.7(2)	C(117)-O(2)-Ga(2)	124.3(3)
C(117)-O(2)-Ga(3)	119.9(3)	C(121)-O(3)-Ga(2)	119.9(3)
C(121)–O(3)–Ga(3)	122.4(3)	Ga(2)-O(3)-Ga(3)	98.3(2)

Tabelle 1Ausgewählte Bindungsparameter von 14(1) und14(2)

 Tabelle 2
 Angaben zu den Kristallstrukturanalysen

kungen ohne Bedeutung sind. Besonders augenfällig wird dies daran, daß die Gallium-Stickstoff-Bindungslängen bei 12 und 13 trotz verschiedener Koordinationszahlen nahezu gleich sind. Eine Diskussion der Gallium-Stickstoff-Bindungen anhand polarer Bindungsanteile scheint daher angebracht, wie dies auch bereits diskutiert wurde [3, 5c].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff oder im Vakuum in ausgeheizten Schlenkgefäßen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Argon aufbewahrt. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker ACP 200 bzw. AC 250 Spektrometer mit C₆D₆ als Lösungsmittel. - Massenspektren: Varian MAT711 mit direktem Einlaß. - Röntgenstrukturanalyse: Kristalle wurden unter einem Argonstrom in eine Lindemann-Kapillare montiert bzw. aus dem Schlenkrohr in ein perfluoriertes Polyetheröl übergeführt. Ein geeigneter Kristall wurde auf die Spitze eines Glasfadens montiert und direkt in den gekühlten Stickstoffstrom auf den Goniometerkopf gesetzt. Datensammlung mit Syntex P3 (13), STOE STADI4-Diffraktometer (12, 14) (Mo(K α) Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphitmonochromator). Zur Strukturlösung und -verfeinerung dienten Siemens SHELXTL(PC) und SHELXL93. Details zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung sind in

Verbindung	12	13	14
Summenformel	C44H75ClGaN3Si3	C ₃₈ H ₇₂ Ga ₂ N ₂ O ₂ Si ₂	$C_{24}H_{66}Ga_2O_2Si_6$
Molmasse	835.5	392.3	694.8
Kristallgröße [mm]	$.15 \times .20 \times .35$	$.1 \times .2 \times .6$	$.42 \times .44 \times .68$
Kristall-System	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	PĪ	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	10.025(2)	9.684(3)	18.232(4)
b [Å]	13.518(3)	17.818(11)	20.259(4)
c [Å]	18.145(3)	13.152(11)	18.548(4)
α [°]	99.28(2)	90.00	90.00
β[°]	93.440(10)	99.81(5)	116.67(3)
γ [°]	102.490(10)	90.00	90.00
$V[Å^3]$	2357.8(8)	2236.2(24)	6122.0(22)
Ζ	2	2	6
$\rho(\text{ber.}), [g/\text{cm}^3]$	1.177	1.165	1.131
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	0.748	1.288	1.513
F(000)	900 .	840	2232
2θ max. [°]	46.96	46.12	50.02
Temp. [K]	210	293(2)	200
Refl. gesammelt (in)	6960 $(\pm h \pm kl)$	3348 $(-hk \pm l)$	$11206 (\pm hk \pm l)$
Refl. unique	6960	3137	10771
Refl. beobachtet $(2\sigma(I))$	4390	1510	7410
R (int.)	0.0000	0.0731	0.0407
Variable	489	217	487
Wichtungsschema ^a) x/y	0.0389/0.4681	0.0925/9.6637	0.1382/9.6288
GOOF	1.028	0.986	0.858
$R_1(2\sigma(\mathbf{I}))$	0.0478	0.0895	0.0534
wR2	0.1062	0.2461	0.1840
größte Restelektronendichte [e/Å ³]	0.370	0.734	1.042
^a) $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_0^2 + 2P)^2$	$2 F_{c}^{2})/3$		

Tabelle 3 Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²×10³) für **12**. U(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors definiert

	X	у	z	U(eq)
Ga	942.1(5)	3015.8(4)	2886.2(3)	23.5(3)
Cl	409.4(14)	4090.6(9)	3777.0(7)	42.5(3)
Si(1)	-1466.4(13)	1504.3(10)	3463.7(7)	26.9(3)
Si(2)	3828.2(12)	4453.3(9)	2864.5(7)	20.5(3)
Si(3)	3232.0(13)	6651.1(9)	3582.4(7)	26.1(3)
N(1)	-124(3)	1715(3)	2874(2)	22.2(8)
N(2)	2324(3)	3623(2)	2354(2)	18.5(8)
N(3)	4017(3)	5808(3)	3005(2)	21.1(8)
C(1)	172(4)	799(3)	2431(2)	22.3(10)
C(2)	-567(4)	366(3)	1735(3)	28.0(11)
C(3)	283(5)	-529(3)	1333(3)	31.0(11)
C(4)	684(5)	-991(3)	1620(3)	34.1(12)
C(5)	1371(5)	-578(3)	2312(3)	33.2(12)
C(6)	1146(4)	326(3)	2742(2)	26.8(11)
C(7)	-1660(5)	807(4)	1377(2)	31.6(11)
C(8)	-1173(5)	1243(4)	684(3)	45.1(14)
C(9)	-3046(5)	25(4)	1166(3)	44.3(14)
C(10)	1959(5)	739(3)	3499(3)	32.0(11)
C(11)	1592(6)	-6(4)	4050(3)	47.8(14)
C(12)	3511(5)	1000(4)	3437(3)	45.6(14)
C(13)	-855(5)	1843(4)	4476(3)	35.6(12)
C(14)	-2790(5)	2228(4)	3256(3)	41.4(13)
C(15)	-2316(5)	93(4)	3289(3)	48.3(15)
C(16)	2036(4)	3468(3)	1545(2)	21.1(10)
C(17)	1043(4)	3923(3)	1227(2)	24.5(10)
C(18)	769(5)	3775(3)	455(3)	31.3(11)
C(19)	1466(5)	3211(4)	-21(3)	35.8(12)
C(20)	2399(5)	2740(3)	283(2)	31.3(11)
C(21)	2697(4)	2841(3)	1057(2)	22.6(10)
C(22)	209(5)	4530(3)	1717(3)	28.0(11)
C(23)	-1135(5)	3819(4)	1847(3)	43.4(13)
C(24)	-153(5)	5442(4)	1401(3)	40.2(13)
C(25)	3652(4)	2200(3)	1315(2)	27.3(11)
C(26)	5006(5)	2347(4)	941(3)	36.5(12)
C(27)	2946(5)	1057(3)	1160(3)	35.7(12)
C(28)	3891(5)	4008(3)	3787(3)	36.0(12)
C(29)	5366(4)	4236(4)	2398(3)	36.5(12)
C(30)	5261(4)	6370(3)	2725(2)	23.4(10)
C(31)	6526(5)	6659(3)	3189(3)	27.8(11)
C(32)	7676(5)	7192(3)	2905(3)	34.3(12)
C(33)	7608(5)	7445(4)	2201(3)	43.2(14)
C(34)	6380(5)	7162(4)	1762(3)	39.4(13)
C(35)	5188(5)	6624(3)	2010(2)	27.0(11)
C(36)	6715(4)	6420(3)	3974(3)	30.5(11)
C(37)	7151(6)	7412(4)	4563(3)	51.2(15)
C(38)	7758(5)	5756(4)	4043(3)	45.9(14)
C(39)	3879(5)	6351(4)	1479(3)	36.4(12)
C(40)	4024(6)	5679(4)	741(3)	53(2)
C(41)	3442(6)	7319(4)	1318(3)	58(2)
C(42)	4165(5)	8019(3)	3597(3)	40.7(13)
C(43)	3217(5)	6407(4)	4570(3)	39.7(13)
C(44)	1432(5)	6627(4)	3234(3)	34.7(12)

Tabelle 4 Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²×10³) für **13**. U(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ii} Tensors definiert

	x	у	Z	U(eq)
Ga	-72.0(13)	4745.6(8)	6081.5(10)	63.3(5)
N	878(9)	3885(5)	6627(7)	61(3)
0	1014(7)	5375(4)	5316(6)	65(2)
Si	1976(4)	3283(2)	6093(3)	79.7(12)
C(1)	-1120(17)	5378(9)	6922(12)	117(6)
C(2)	-2092(28)	5096(12)	7484(21)	241(15)
C(3)	1962(18)	5983(10)	5756(13)	119(6)
C(4)	3357(19)	5957(13)	5654(17)	188(10)
C(5)	697(13)	3750(7)	7683(9)	61(3)
C(6)	1565(15)	4086(8)	8476(11)	81(4)
C(7)	1423(20)	3992(11)	9491(13)	117(6)
C(8)	404(24)	3516(13)	9693(14)	130(7)
C(9)	-491(18)	3139(10)	8920(14)	113(6)
C(10)	-355(14)	3250(8)	7898(11)	78(4)
C(11)	2752(18)	4628(10)	8353(12)	116(6)
C(12)	4231(17)	4284(11)	8722(15)	154(8)
C(13)	2671(20)	5397(9)	8807(15)	147(7)
C(14)	-1324(14)	2827(9)	7081(12)	94(5)
C(15)	-1110(19)	1998(9)	7105(15)	151(8)
C(16)	-2870(14)	2991(12)	7083(14)	154(8)
C(17)	1012(16)	2751(9)	4984(11)	120(6)
C(18)	2794(14)	2584(7)	7070(12)	102(5)
C(19)	3426(15)	3811(8)	5632(13)	118(6)

 Et_2GaCl [20] und $[Me_3SiCH_2]_3Ga$ [9] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. LiN(SiMe_3)R wurden aus Li(H)NR und Trimethylchlorsilan dargestellt.

Diethyl(2,6-diisopropylphenyltrimethylsilylamino)gallan, 9a, Bis[2,6-diisopropylphenyl(trimethylsilyl)amino]di-µund Zu ethoxydiethyldigallan, **13**: 2.02 g (7.89 mmol) dipp(SiMe₃)NLi, suspendiert in 20 ml Hexan, wurden bei -78 °C 1.29 g (7.89 mmol) Et₂GaCl, verdünnt mit 5 ml Hexan, getropft. Nach Rühren über Nacht wurde der Niederschlag durch Zentrifugation abgetrennt und von der Lösung im Vakuum alles Flüchtige abkondensiert. Der zähflüssige Rückstand wurde aus 3 ml Pentan umkristallisiert. Bei -78 °C fielen aus der Lösung 1.38 g 9a (46%) als winzige Kriställchen aus; Schmp. 16-18 °C. Beim Versuch 9a aus Diethylether/Hexan-Lösungsmittelgemisch umzukristallisieren, wurden 0.25 g 13 in Form farbloser Prismen erhalten, Schmp. 230-235 °C.

9 a: NMR-Daten (C₆D₆): δ^{1} H = 7.07 (s, 3 H, CH arom.), 3.45 (sep., 2 H, CH(CH₃)₂), 1.24, 1.10 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.06 (t, 6 H, CH₂CH₃), 0.60 (q, 4 H, CH₂CH₃), 0.19 (s, 9 H, Si(CH₃)₃; δ^{13} C = 144.6 (*i*-C), 140.0 (*o*-C), 123.8 (*p*-C), 123.4 (*m*-C), 28.2 (CH(CH₃)₂), 24.7, 24.4 CH(CH₃)₂, 9.4 (CH₂CH₃), 8.6 (CH₂CH₃), 2.9 (Si(CH₃)₃).

13: $C_{38}H_{72}Ga_2N_2O_2Si_2$ (784.6): ber. C 58.17, H 9.25, N 3.57; gef. C 57.51, H 9.14, N 3.77. – Molmasse: 782 (MS, ⁶⁹Ga). – NMR-Daten (C₆D₆): δ^1 H = 7.12 (s, 3 H, aromat. CH), 4.19, 4.00 (je dq, 2 H, OCH₂CH₃), 3.85 (sep., 2 H, CHMe₂), 1.32 (t, 3 H, OCH₂CH₃), 1.29, 1.27 (d, 6 H, CHMe₂), 0.77 (t, 3 H, GaCH₂CH₃), 0.66 (q, 2 H, GaCH₂CH₃), 0.26 (s, 9 H, SiMe₃); δ^{13} C = 146.4 (*i*-C), 128.5 (*o*-C), 124.2 (*p*-C), 123.8 (*m*-C), 61.9 (OCH₂CH₃), 27.9 (CHMe₂), 25.3, 24.7 (CHMe₂), 19.4 (OCH₂CH₃), 9.8 (GaCH₂CH₃), 5.2 (GaCH₂CH₃), 3.4 (SiMe₃). – MS (70 eV, EI, 69 Ga): m/z (%) = 534(70) [M–N(SiMe₃)dip]⁺, 376(100) [M/2–Me]⁺, 362(26) [M/2–Et]⁺, 346(13) [M/2–OEt]⁺, 257(15)

Tabelle 5 Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²×10³) für **14**. U(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ii} Tensors definiert

	x	у	Z	U(eq)
Ga(1)	9762.9(3)	366.6(3)	5556.8(3)	43.9(2)
Si(1)	8922.8(9)	-697.3(9)	6333.3(9)	54.2(4)
Si(2)	10761.4(9)	1455.9(8)	7041.2(8)	49.2(3)
Si(3)	8072.9(9)	1123.5(9)	3498.6(9)	54.5(4)
O(1)	9492(2)	343(2)	4410(2)	41.8(8)
$\tilde{\mathbf{C}}(1)$	8836(3)	51(3)	5725(3)	57.7(14)
C(2)	8971(4)	-1446(3)	5777(4)	76(2)
C(3)	9862(4)	-655(4)	7320(4)	76(2)
C(4)	8012(4)	-777(4)	6538(4)	84(2)
C(5)	10413(3)	1169(3)	5988(3)	512(13)
C(6)	11484(4)	870(3)	7808(3)	68(2)
C(7)	11325(4)	2249(3)	7190(4)	65(2)
C(8)	9854(4)	1576(3)	7237(4)	632(15)
C(0)	8653(3)	325(3)	3763(3)	51.2(13)
C(10)	8624(4)	1764(4)	3703(5)	94(2)
C(10)	7868(4)	1/0+(+) 1/30(4)	3222(3)	$\frac{97(2)}{82(2)}$
C(11) C(12)	7000(4)	1439(4)	4330(4)	74(2)
C(12)	50410(2)	901(4)	2003(4)	14(2)
Ga(2)	3941.9(3)	421.7(3)	7370.9(3)	43.1(2)
Ga(5)	7101.2(3)	-290.7(3) 1242 6(0)	9032.3(3) 6700.0(10)	47.0(2)
SI(4) S:(5)	4101.3(10)	1245.0(9)	70165(10)	59.5(4)
SI(3)	/135.5(9)	1521.8(8)	/010.3(10)	55.2(4) 56.2(4)
SI(0)	8913.4(9)	-1043.2(9)	9707.8(10)	56.2(4)
SI(7)	59/1.1(10)	-110/.1(9)	9771.6(9)	59.5(4)
S1(8)	5432.5(9)	-1310.8(8)	6588.2(9)	52.6(4)
SI(9)	7343.5(10)	1497.5(9)	10019.8(9)	58.9(4)
O(2)	6249(2)	-485(2)	7961(2)	48.1(8)
O(3)	6/13(2)	616(2)	8700(2)	47.3(8)
C(101)	4809(3)	565(3)	7412(3)	53.3(13)
C(102)	4578(5)	2055(4)	7255(6)	103(3)
C(103)	4093(6)	1220(5)	5761(4)	133(4)
C(104)	3110(4)	1175(4)	6708(5)	104(3)
C(105)	6387(3)	640(3)	6823(3)	54.8(13)
C(106)	6/4/(4)	2106(3)	7238(5)	79(2)
C(107)	8138(3)	1109(3)	7876(4)	67(2)
C(108)	7289(4)	1454(4)	6098(4)	80(2)
C(109)	8162(3)	-436(3)	9031(3)	59.8(15)
C(110)	9606(5)	-1323(4)	9274(5)	96(2)
C(111)	8406(5)	-1785(4)	9870(5)	93(2)
C(112)	9550(4)	-655(4)	10703(4)	85(2)
C(113)	6831(3)	-546(3)	9923(3)	52.1(13)
C(114)	4977(4)	-695(4)	9105(4)	88(2)
C(115)	5977(5)	-1291(4)	10762(4)	92(2)
C(116)	6057(5)	-1901(4)	9310(5)	86(2)
C(117)	6376(3)	-1009(3)	7492(3)	54.4(13)
C(118)	5784(4)	-2032(3)	6213(4)	81(2)
C(119)	5005(4)	-679(4)	5795(4)	76(2)
C(120)	4642(4)	-1558(4)	6898(4)	72(2)
C(121)	6475(3)	1056(3)	9168(3)	54.2(13)
C(122)	8137(4)	910(4)	10688(4)	90(2)
C(123)	7835(5)	2103(4)	9615(4)	89(2)
C(124)	6870(5)	1934(4)	10588(4)	83(2)

 $[EtGa_2(OEt)_2]^+. - IR \quad \tilde{\nu}[cm^{-1}] = \dots, 1432.0 \text{ (s)}, 1312.2 \text{ (s)}, 1245.1 \text{ (s)}, 1177.9 \text{ (s)}, 1103.4 \text{ (m)}, 1091.3 \text{ (m)}, 1053.8 \text{ (s)}, 921.9 \text{ (s)}, 886.0 \text{ (s)}, 857.0 \text{ (s)}, 936.0 \text{ (s)}, 794.8 \text{ (s)}, 745.6 \text{ (m)}, 677.3 \text{ (m)}, 647.1 \text{ (m)}, 541.0 \text{ (m)}, 507.0 \text{ (w)}, 439.2 \text{ (m)}.$

Dimethyl(2,6-diisopropylphenyltrimethylsilylamino)gallan,

9b: Eine Lösung von Me₂GaCl (in situ aus 0.29 g, 1.6 mmol GaCl₃ und 3.2 mmol Methyllithium in Et₂O hergestellt) wurde zu 0.41 g (1.6 mmol) LiN(SiMe₃)dipp, suspendiert in 50 ml Hexan, getropft. Nach Rühren über Nacht und Filtration kristallisierten bei -78 °C 0.30 g **9b** (54%) in Form farbloser Prismen; Schmp. ca. 20 °C. – C₁₇H₃₂GaNSi (348.2): ber. 347.1560; gef. 347.1580 (MS, ⁶⁹Ga). – NMR-Daten (C₆D₆): δ^{1} H = 6.81 (m, 1 H, *p*-CH), 6.78 (m, 2 H, *m*-CH), 3.80 (sep., 2 H, *CH*(CH₃)₂, 1.21, 1.06 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), -0.35(s, 6 H, GaCH₃); δ^{13} C = 148.3 (*i*-C), 141.3 (*o*-C), 124.3 (*p*-C), 123.3 (*m*-C), 28.1 (*C*H(CH₃)₂), 25.3, 24.7 (CH(*C*H₃)₂), 3.3 (Si(CH₃)₃), -1.5 (GaCH₃). – MS (FI, 11 kV): *m/z* (%) = 347(3) [M]⁺⁺, 99 [Me₂Ga]⁺.

(tert-Butyltrimethylsilylamino)diethylgallan, 10: 0.48 g (3.17 mmol) LiN(SiMe₃)tBu, wurden in 20 ml Pentan suspendiert, vorgelegt und 0.52 g (3.17 mmol) Et₂GaCl bei -40 °C mit einer Spritze durch ein Septum zugegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde 12 h weiter gerührt, dann vom Ungelösten abgefrittet. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} Torr blieben 1.00 g einer leicht gelblichen Flüssigkeit zurück. Destillation bei 10^{-2} Torr ergab eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 0.83 g 10 (96%), Sdp. 34 °C/10⁻² Torr. – $C_{11}H_{28}GaNSi$ (272.2): ber. C 48.55, H 10.37, N 5.15 (+O₂: 43.43, 9.27, 4.60); gef. C 43.81, H 9.01, N 4.11. - Molmasse: 264 (kryoskopisch in Cyclohexan). – NMR-Daten (C₆D₆): $\delta^{1}H = 1.22$ (t, ${}^{3}J(HH) = 8$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.18 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 0.66 (q, ${}^{3}J(\text{HH}) = 8 \text{ Hz}, 4 \text{ H}, CH_2CH_3), 0.13 \text{ (s, 9 H, Si(CH_3)_3)}. \delta^{13}C = 53.3 \quad (C(CH_3)_3), \quad 35.5 \quad (C(CH_3)_3), \quad 12.3 \quad (CH_2CH_3),$ 9.6 (CH₂CH₃), 3.9 (Si(CH₃)₃). $-\delta^{14}N = -317.4$. - IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = ..., 866.6 (s), 841.7 (m), 816.3 (w), 758.0 (w), 686.3 (w), 653.7 (m), 563.4 (m), 541.5 (m), 507.9 (m).

Bis(N-trimethylsilyl-2,4,6-trimethylanilino)galliumchlorid, **11**: Zu einer Suspension von 2.30 g (10.8 mmol) Lithium-N-trimethylsilyl-2,4,6-trimethylanilid in 100 ml Hexan wurde eine Lösung von 0.95 g (5.4 mmol) GaCl₃ in 25 ml Diethylether langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 5 ml Pentan aufgenommen. Bei –30 °C kristallisierten 1.49 g **11** (46%) in Form langer Nadeln, Schmp. 37–40 °C. – C₂₄H₄₀N₂Si₂ClGa (517.9): ber. C 55.66, H 7.78, N 5.41; gef. C 54.54, H 7.68, N 5.52. – Molmasse: 509 (kryoskopisch in Hexan). – NMR-Daten (C₆D₆): δ^1 H = 6.46 (s, 2 H, CH arom.), 2.06 (s, 3 H, *p*-CH₃), 1.94 (s, 6 H, *o*-CH₃), 0.20 (s, 9 H, Si(CH₃)₃; δ^{13} C = 142.8 (*i*-C), 134.7 (*o*-C), 132.6 (*p*-C), 129.0 (*m*-C), 20.8 (*p*-CH₃), 20.5 (*o*-CH₃)₂, 2.4 (Si(CH₃)₃).

2-Chlor-1,3,5-tris(2,6-diisopropylphenyl)-4,4-dimethyl-1,5-

bis(trimethylsilyl)-1,3,5-triaza-4-sila-2-gallapentan, **12**: Zu einer Suspension von 1.12 g (4.39 mmol) LiN(SiMe₃)dipp in 20 ml Pentan wurde bei $-50 \,^{\circ}$ C eine Lösung von 0.39 (2.18 mmol) GaCl₃ in 20 ml Diethylether getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde zwei Tage weiter gerührt und dann alles Flüchtige im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde in 10 ml Pentan aufgenommen und der Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat fielen bei $-30 \,^{\circ}\text{C}$ 0.65 g **12** (71%) in farblosen Kristallen. – NMR-Daten (C₆D₆): $\delta^1\text{H} = 7.01$ (m, 3 H, *p*-CH), 6.95 (m, 6 H, *m*-CH), 3.58 (m, 6 H, CH(CH₃)₂, 1.23, 1.22, 1.19, 1.14, 1.11, 1.09 (je d, 36 H, CH(CH₃)₂), 0.35 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.17, 0.12 (je s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.00 (s, 9 H, Si(CH₃)₃). – MS (70 eV, EI, ⁶⁹Ga): *m/z* (%) = 833(0.1) [M]⁺⁺, 818(0.2) [M–CH₃]⁺, 798(0.2) [M–Cl]⁺, 585(2) [M–N(SiMe₃)dipp]⁺, 570(4) [M–(CH₃)N(SiMe₃)dipp]⁺⁺, 73(100) [SiMe₃]⁺.

Bis(trimethylsilylmethoxy)-tetrakis(trimethylsilylmethyl)digaleine Lösung von 1.0 g (3.1 mmol) lan. 14: In (Me₃SiCH₂)₃Ga in 25 ml Pentan wurde bei -78 °C trockener Sauerstoff eingeleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf 10 ml eingeengt. Bei -30 °C kristallisierten 0.8 g 14 (75%) in farblosen Prismen, Schmp. 61-63°C. - C₁₂H₃₃GaOSi₃ (347.4): ber. 331.0860, gef. 331.0862 (MS für M-15 C₁₁H₃₀⁶⁹GaOSi₃). – Molmasse: 707 (kryoskopisch in Benzol, $c_{monomer} = 0.025 \text{ mol/l}, \text{ d. h. } n = 2.03).$ NMR-Daten (C₆D₆): δ^{1} H = 3.56 (s, 2 H, OCH₂), 0.25 (s, 18 H, SiMe₃), 0.08 (s, 9 H, SiMe₃), -0.14 (s, 4 H, CH₂); δ^{13} C = 58.9 (OCH₂), 2.8 (2 Me₃Si), 1.6 (Me₃Si), -2.2 (CH₂). -MS (70 eV, EI, 69 Ga): m/z (%) = 777(0.1) $[M_3-3 CH_2SiMe_3]^+$ 761(0.2) $[M_3-3 CH_2SiMe_3-O]^+$, 677(2) $[M_2-Me]^+$, 605(53) $[M_2-CH_2SiMe_3]^+$, 589(3) $[M_2-OCH_2SiMe_3]$, 331(78) [M- Me_{1}^{+} , 259(11) $[M-CH_{2}SiMe_{3}]^{+}$, 243(50) $[M-CH_{2}SiMe_{3}]^{+}$, 99(100) [Me2Ga]+.

Bis(trimethylsilylmethyl)galliumchlorid, **15**: a) konventionelle Methode: Zu einer Lösung von 0.94 g (5.35 mmol) GaCl₃ in 10 ml Pentan wurde eine Lösung von 3.55 g (10.70 mmol) (Me₃SiCH₂)₃Ga in 10 ml Pentan langsam zugetropft. Die Mischung erwärmte sich leicht und wurde weiter über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum blieb eine graue Flüssigkeit zurück, die bei 85–90 °C/Ölpumpenvakuum destillierte; Ausbeute: 2.66 g **15** (60%). – NMR-Daten (C₆D₆, 200 MHz): δ^1 H = 0.19 (CH₂), 0.14 (CH₃). – δ^{13} C = 9.5 (CH₂), 1.8 (CH₃).

b) Umsetzung von 14 mit Me₃SiCl: 0.6 g (1.73 mmol) 14 wurden mit 1 ml Me₃SiCl versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde alles Flüchtige im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Zurück blieb spektroskopisch reines (Me₃SiCH₂)₂GaCl; Ausbeute: 0.48 g 15 (100%). – C₈H₂₂ClGaSi₂ (279.6): ber. Cl 12.68; gef. Cl 12.93. – NMR-Daten (C₆D₆): δ^{1} H = 0.22 (CH₂), 0.16 (CH₃). – δ^{13} C = 9.6 (CH₂), 1.8 (CH₃).

Literatur

- [1] 9. Mitteilung: G. Linti, R. Frey, W. Köstler, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1997**, im Druck.
- [2] M. F. Lappert, A. R. Sanger, R. C. Srivastra, P. P. Power, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis, Horwood, Chichester, 1980.

- Z. anorg. allg. Chem. 623 (1997)
- [3] G. Linti, R. Frey, K. Polborn, Chem. Ber. 1994, 127, 1387.
- [4] H. Nöth, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 1966, 99, 1049.
- [5] Al: a) M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1135. Ga: b) K. M. Waggoner, K. Ruhlandt-Senge, R. J. Wehmschulte, X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2557; c) P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics* 1994, 13, 2792. In: d) M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, P. P. Power, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1993, 130, 851.
- [6] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H. J. Wismar, J. Organomet. Chem. 1971, 31, 1; Struktur in: P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, Coord. Chem. Rev. 1977, 24, 1.
- [7] a) D. A. Atwood, R. A. Jones, A. H. Cowley, S. G. Bott, J. L. Atwood, J. Organomet. Chem. 1992, 434, 143. – b) J. T. Park, Y. Kim, K. Kim, Y. Kim, Organometallics 1992, 11, 3320.
- [8] a) A. R. Barron, Chem. Soc. Rev. 1993, 93. b)
 W. M. Cleaver, A. R. Barron, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 8966. c) M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Apblett, A. R. Barron, J. W. Ziller, Polyhedron 1992, 11, 477.
- [9] O. T. Beachley, R. G. Simmons, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1021.
- [10] R. Frey, Dissertation, Universität München 1996.
- [11] X. W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, Organometallics 1995, 14, 2109.
- [12] R. Frey, G. Linti, K. Polborn, Chem. Ber. 1994, 127, 101.
- [13] G. Linti, R. Frey, M. Schmidt, Z. Naturforsch. 1994, 49 b, 958.
- [14] A. H. Cowley, J. L. Atwood, W. Hunter, S. Mehratra, Organometallics **1985**, *4*, 1115.
- [15] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Coord. Chem.* **1992**, 26, 285.
- [16] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, Chem. Ber. 1996, 129, 381.
- [17] a) H. Nöth, P. Konrad, Z. Naturforsch. 1975, 30b, 681. –
 b) K. M. Waggoner, M. M. Olmstead, P. P. Power, Polyhedron 1990, 9, 257.
- [18] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, Angew. Chem. 1993, 105, 459; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1993, 32, 425.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Karlsruhe unter Angabe den Hinterlegungsnummern CSD-405904 (12), CSD-405906 (13) und CSD-405905 (14) angefordert werden.
- [20] J. J. Eisch, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 3830.