

Verbrückende Koordination von Gallium–Gallium-Bindungen durch Chelatliganden – Grenzen der Beständigkeit von Digallium-Verbindungen

Werner Uhl*, Lars Cuypers, Kristiane Schüler und Thomas Spies

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Carsten Strohmann und Klaus Lehmen

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 2000.

Professor Ulrich Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Umsetzungen von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-di(μ -acetato)digallium($Ga-Ga$) (**2**) mit Lithium-2-amido-1-methylbenzimidazol in den molaren Verhältnissen von 1:1 bzw. 1:2 ergeben unter Abscheidung äquivalenter Mengen Lithiumacetat neue Digalliumverbindungen, in denen die $Ga-Ga$ -Bindungen erhalten bleiben und jeweils von zwei Chelatliganden überbrückt werden. Durch Ersatz nur eines Acetatrestes entsteht Verbindung **5** mit zwei unterschiedlichen verbrückenden Liganden, wobei die Benzimidazolgruppe über die terminale Amidfunktion und das nicht an eine Methylgruppe gebundene Stickstoffatom des Heterozyklus koordiniert wird. Werden beide Acetatgruppen durch Benzimidazolreste ersetzt, lassen sich zwei Produkte nachweisen, in denen sich die Chelatliganden entweder durch eine Spiegelebene parallel zur $Ga-Ga$ -Bindung (*cis*, **6**) oder eine zweizählige Achse senkrecht zur Element-Element-

Bindung (*trans*, **7**) ineinander überführen lassen. **7** ist thermodynamisch stabiler und entsteht irreversibel beim Erhitzen des Gemisches. **5** und **7** werden kristallstrukturanalytisch charakterisiert, sie verfügen über Ga -Atome mit chiraler Umgebung. Setzt man schwächere Donoren, wie Diphenyl(lithiomethyl)(piperidinomethyl)silan, ein, das über sein carbanionisches Kohlenstoffatom und über das sterisch abgeschirmte Piperidin-Stickstoffatom an Gallium koordinieren kann, bleibt die $Ga-Ga$ -Bindung nicht erhalten. Wir isolieren die einkernige Verbindung **8**, in der das Galliumatom an eine Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe und zwei (Piperidinomethyl)silyl-Reste gebunden ist. Ferner wird über die Synthese eines Dialkyl-bis(1,3-dionato)digallium-Derivates (**9**) berichtet, in dem die chelatisierenden 1,3-Dionato-Gruppen terminal an jeweils ein Ga -Atom der nicht verbrückten $Ga-Ga$ -Bindung binden.

Bridging Coordination of Gallium–Gallium Bonds by Chelating Ligands – Limitations of the Stability of Digallium Derivatives

Abstract. The reactions of bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-di(μ -acetato)digallium($Ga-Ga$) (**2**) with lithium-2-amido-1-methylbenzimidazole in the molar ratios of 1 to 1 or 1 to 2 yielded by the precipitation of lithium acetate new digallium compounds, in which the intact $Ga-Ga$ bonds were bridged by two chelating ligands. The replacement of only one acetato group gave compound **5**, that possesses two different bridging ligands with the benzimidazole group coordinated by its terminal amido function and that nitrogen atom of the heterocycle which is not attached to a methyl group. If both acetato groups were replaced by imidazole ligands, two products were obtained, in which the chelates are transferred in each other either by a mirror plane parallel to the $Ga-Ga$ bond (*cis*, **6**) or by a twofold rotational axis perpendicular to the element–element bond (*trans*, **7**). **7** is thermodynamically favored and was irreversibly formed by heating

of the mixture. **5** and **7** were characterized by crystal structure determinations and have Ga atoms in a chiral environment. Weaker donor ligands such as diphenyl(lithiomethyl)(piperidinomethyl)silane, which in principal is able to coordinate via its carbanionic carbon atom and more weakly via its sterically shielded piperidino nitrogen atom, led to the cleavage of the $Ga-Ga$ bond. The mononuclear compound **8** was isolated, in which the Ga atom is attached to one bis(trimethylsilyl)methyl group and two (piperidinomethyl)silyl substituents. Furthermore, the synthesis of a dialkyl-bis(1,3-dionato)digallium derivative (**9**) is reported, in which the chelating 1,3-dionato groups are terminally coordinated to the Ga atoms of the unsupported $Ga-Ga$ bond.

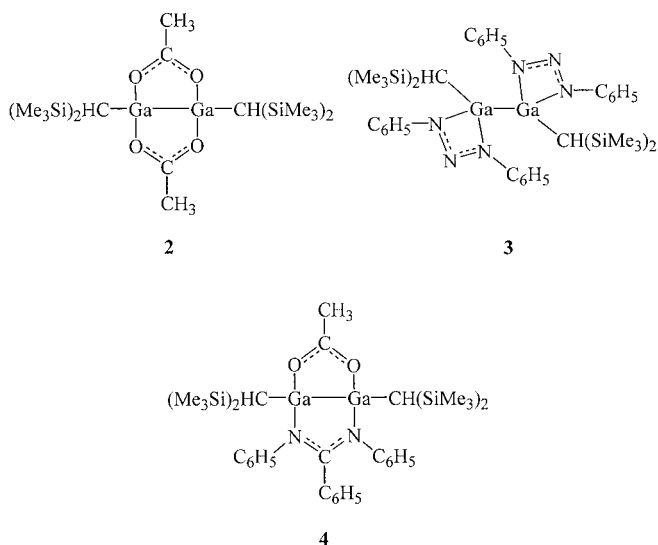
Keywords: Gallium; $Ga-Ga$ bonds; Chelates; Low valent compounds

* Prof. Dr. W. Uhl
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
D-35032 Marburg

Einleitung

Vor etwas mehr als zehn Jahren gelang in unserer Arbeitsgruppe die einfache Synthese der ersten vollständig charakterisierten elementorganischen Verbindungen mit $Al-Al$ - [**1**], $Ga-Ga$ - (**1**) [**2**] und $In-In$ -Ein-

fachbindungen [3], die ihre Beständigkeit weitgehend der hohen sterischen Abschirmung durch vier voluminöse Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen verdanken. Aufgrund der Zweiwertigkeit der Zentralatome, ihrer niedrigen Koordinationszahlen und der E–E-Bindungen verfügen sie über eine einzigartige Reaktivität, die bisher zur Beobachtung von sechs unterschiedlichen Reaktionsweisen führte [4]. Unser besonderes Interesse gilt gegenwärtig dem Substituentenaustausch, der durch Umsetzung der Tetraalkyldielement-Verbindungen mit Protonendonoren unter Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)methan und Erhalt der E–E-Bindungen gelingen sollte. Erfolgreiche Reaktionen wurden allerdings bisher nur mit der Digalliumverbindung **1** bei Verwendung chelatisierender Säurereste beobachtet [5–11], während die beiden übrigen Derivate mit Protonendonoren prinzipiell unter Spaltung ihrer Al–Al- bzw. In–In-Bindungen reagierten [7, 12]. So führt die Umsetzung von **1** mit Essigsäure unter Austausch zweier Alkylgruppen in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem Diacetato-Derivat **2**, in dem die Acetato-Liganden chelatartig die Ga–Ga-Bindung verbrücken [9] (Schema 1). Die verbrückende Koordination wurde ebenfalls mit Benzamidinato- [9] oder Imidotetraphenyldiphosphinato-Liganden [10] beobachtet. Im Gegensatz dazu binden Diphenyltriazenid- (**3**) [6, 9] (Schema 1), 1,3-Diphenyl-1,3-dionat- [7] oder Imidotetraphenyldithiodiphosphinat-Ionen [10] terminal an jeweils nur ein Ga-Atom der Ga–Ga-Bindung. Die unterschiedlichen Koordinationsformen lassen sich, wie an anderer Stelle ausführlich diskutiert [9, 10], leicht durch den Biß der Liganden, den Winkel an den Zentralatomen der Liganden sowie den zu seiner Deformation notwendigen Energieaufwand und die unterschiedlichen Ga–X-Abstände erklären.



Schema 1

Sehr schwache Protonendonoren mit chelatisierenden Resten führen mehr oder weniger vollständig zur Spal-

tung selbst der Ga–Ga-Bindung, so daß viele der beschriebenen Derivate nicht oder nur in sehr geringer Ausbeute durch direkte Umsetzung von **1** mit den freien Säuren zugänglich sind. Wir fanden kürzlich einen weiteren, sehr effektiven Zugang zu derartigen Verbindungen, indem wir das oben beschriebene Diacetatoderivat **2** mit entsprechenden Lithiumreagenzien unter Abscheidung von Lithiumacetat umsetzten [9, 10]. Wir berichten hier über weitere Reaktionen von **2**, die wir vor allem in Hinblick auf die Erzeugung von Verbindungen mit chiral koordinierten Ga-Atomen durchführten. Zwei Beispiele dafür wurden bereits zuvor in unserer Arbeitsgruppe erhalten, in denen neben einer Acetato-Gruppe ein Diphenyltriazenido- [9] oder ein Triphenylbenzamidinato-Ligand (**4**) (Schema 1) [9] an die Ga–Ga-Bindung gebunden ist. In beiden Fällen liegt eine *meso*-Struktur vor. Ferner wollten wir Kriterien für die Stabilität solcher Verbindungen finden, indem wir schwächere chelatisierende Lewis-Basen einführten.

Umsetzung von Di(μ -acetato)digallium (**2**) mit Lithium-2-amido-1-methylbenzimidazol im Verhältnis 1:1

Die Lithiumverbindung wurde jeweils durch Umsetzung von 2-Amino-1-methylbenzimidazol mit *n*-Butyllithium dargestellt. Diese Suspension wurde bei -75°C mit der Lösung einer äquivalenten Menge von Di(μ -acetato)digallium **2** in *n*-Pentan versetzt, das entsprechend früherer Untersuchungen leicht und quantitativ aus dem Tetraalkyldigallan(**4**) **1** und Essigsäure zugänglich ist [9]. **2** fällt dabei aufgrund der NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle in so großer Reinheit an, daß es direkt ohne weitere Reinigung für die Folgereaktionen eingesetzt wurde. Der aus **2** und der Lithiumverbindung erhaltene Niederschlag von Lithiumacetat wurde abfiltriert, das Lösungsmittel anschließend vollständig abdestilliert und der Rückstand sorgfältig im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Cyclopentan wurden farblose Kristalle der Verbindung **5** in einer Ausbeute von 87% isoliert (Gl. (1)).

Für eine Kristallstrukturbestimmung (Tabelle 1) geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **5** in Cyclopentan auf -30°C erhalten. Die Molekülstruktur (Abb. 1) zeigt eine intakte Ga–Ga-Bindung, die durch einen Acetato- und einen Benzimidazolat-Liganden überbrückt wird. Aufgrund der Molekülsymmetrie liegen zwei chemisch nicht äquivalente Galliumatome vor, die jeweils an vier unterschiedliche Substituenten binden und somit chiral umgeben sind. In der Abbildung kommt dem Atom Ga1 S-Konfiguration und dem Atom Ga2 R-Konfiguration zu. Aufgrund der zentrosymmetrischen Raumgruppe ($P\bar{1}$) hat sich insgesamt ein Racemat gebildet. Im Vergleich zu den durch zwei Dicarboxylato-Gruppen verbrückten Digallium-Verbindungen weicht der zwischen den Chelatliganden ein-

geschlossene Winkel mit im Mittel $96,6^\circ$ deutlicher von den für eine senkrechte Anordnung erwarteten Wert von 90° ab. Die Ga–Ga–C-Gruppen nähern sich mit Winkeln von $152,2^\circ$ der Linearität, so daß sich die Bindungssituation dem klassischen Bild sp-hybridisierter Ga-Atome annähert, das bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurde [9].

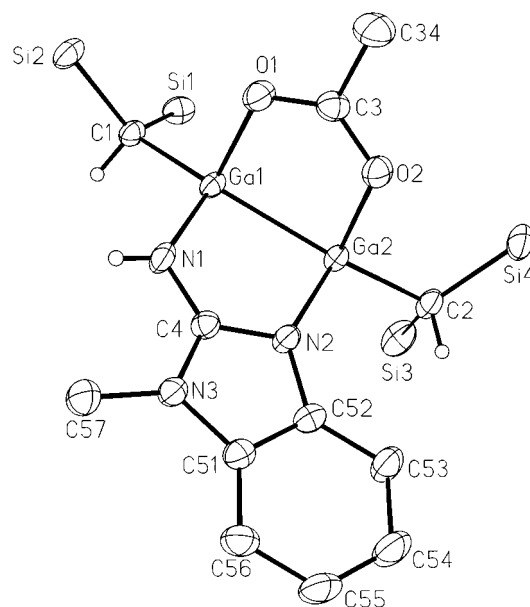
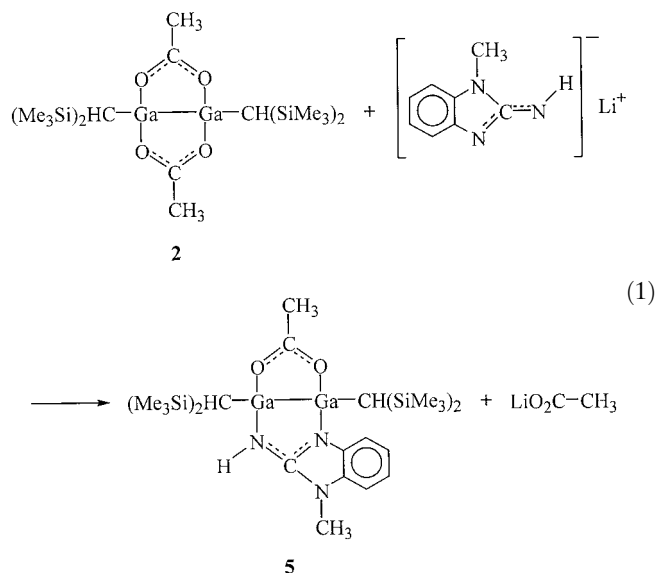


Abb. 1 Molekülstruktur von **5**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen mit Ausnahme von Acetat- und Imidazol-Rest sowie Phenylwasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Tabelle 1 Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **5**, **7**, **7 · Toluol**, **8** und **9**

	5	7	7 · Toluol	8	9
Formel	$C_{24}H_{49}Ga_2N_3O_2Si_4$	$C_{30}H_{54}Ga_2N_6Si_4$	$C_{30}H_{54}Ga_2N_6Si_4C_7H_8$	$C_{45}H_{67}GaN_2Si_4 \cdot 0,5 C_5H_{12}$	$C_{36}H_{76}Ga_2O_4Si_4$
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe [13]	P $\bar{1}$, No. 2	P $\bar{1}$, No. 2	P $\bar{1}$, No. 2	P $\bar{1}$, No. 2	P $\bar{1}$, No. 2
Z	2	2	4	2	3
T/K	193	193	193	193	193
Dichte (g/cm ³)	1,259	1,303	1,228	1,134	1,157
a/pm	871,59(6)	1105,28(8)	1344,2(2)	987,82(9)	1170,7(2)
b/pm	1160,26(7)	1156,75(8)	1682,2(2)	1154,37(6)	1204,5(2)
c/pm	1856,30(10)	1618,60(10)	2211,9(3)	2275,4(2)	2589,5(4)
$\alpha/^\circ$	75,302(8)	85,211(8)	109,31(2)	81,379(8)	101,69(2)
$\beta/^\circ$	80,141(8)	86,735(8)	102,99(2)	84,387(10)	95,98(2)
$\gamma/^\circ$	75,987(7)	68,122(8)	92,28(2)	76,035(9)	91,38(2)
V (10 ⁻³⁰ m ³)	1749,7(2)	1912,9(2)	4557,1(11)	2484,4(3)	3552,2(10)
μ/mm^{-1}	1,700	1,562	1,319	0,682	1,210
Kristallabmessungen (mm)	1,0 × 0,51 × 0,15	0,80 × 0,51 × 0,47	0,41 × 0,39 × 0,35	0,55 × 0,48 × 0,35	0,55 × 0,50 × 0,50
Diffraktometer	IPDS	IPDS	IPDS	IPDS	IPDS
Strahlung	Mo–K α ; Graphitmonochromator				
Meßbereich	$4,6 \leq 2\theta \leq 51,8^\circ$	$4,3 \leq 2\theta \leq 51,8^\circ$	$4,2 \leq 2\theta \leq 51,8^\circ$	$4,2 \leq 2\theta \leq 52,0^\circ$	$4,0 \leq 2\theta \leq 52,0^\circ$
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 22$	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-19 \leq l \leq 19$	$-16 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-26 \leq l \leq 27$	$-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-27 \leq l \leq 27$	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-31 \leq l \leq 31$
Belichtungen; $\Delta\phi$	258; 1,2°	258; 1,2°	282; 1,1°	310; 1,0°	258; 1,2°
symmetrieunabhängige Reflexe	6321 [R(int) = 0,0526]	6855 [R(int) = 0,0528]	16385 [R(int) = 0,0933]	9081 [R(int) = 0,0416]	13003 [R(int) = 0,0454]
Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$	5058	5753	9046	7635	9817
Zahl der verfeinerten Parameter	334	401	913	508	658
Programm SHELXTL PLUS, SHELXL-93 [14]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren					
R ($F > 4\sigma(F)$)	0,0300	0,0347	0,0415	0,0353	0,0338
wR ₂ (alle Daten)	0,0920	0,0963	0,0758	0,1149	0,0643
Max. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	0,385	0,559	0,950	0,301	0,929
Min. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	–0,310	–0,983	–0,364	–0,265	–0,356
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ $wR_2 = \{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)\}^{1/2}$					

¹⁾ Die kristallographischen Daten der hier beschriebenen Verbindungen wurden als „supplementary publication no. CCDC-139462 (**5**), –139463 (**7**), –139464 (**7 · Toluol**), –139460 (**8**) und –139461 (**9**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° der Verbindungen **5**, **7**, **7** (unter Einschluß von Toluol), **8** und **9**

Verbindung 5			
Ga1–Ga2	240,11(4)		
Ga1–C1	198,2(2)	Ga2–C2	197,8(3)
Ga1–N1	197,0(2)	Ga2–N2	202,3(2)
Ga1–O1	202,5(2)	Ga2–O2	202,3(2)
C3–O1	126,9(3)	C4–N1	133,1(3)
C3–O2	125,7(3)	C4–N2	134,8(3)
C1–Ga1–Ga2	151,68(7)	C2–Ga2–Ga1	152,63(7)
N1–Ga1–Ga2	89,38(7)	N2–Ga2–Ga1	89,55(6)
O1–Ga1–Ga2	88,26(5)	O2–Ga2–Ga1	87,21(5)
O1–Ga1–N1	97,26(9)	O2–Ga2–N2	95,97(8)
Verbindung 7			
Ga1–Ga2	241,90(4)		
Ga1–C1	199,2(2)	Ga2–C2	199,5(2)
Ga1–N1	198,2(2)	Ga2–N2	207,4(2)
Ga1–N3	203,9(2)	Ga2–N4	199,0(2)
C3–N1	132,6(3)	C4–N3	134,5(3)
C3–N2	135,7(3)	C4–N4	132,8(3)
C1–Ga1–Ga2	147,28(7)	C2–Ga2–Ga1	152,03(7)
N1–Ga1–Ga2	90,82(7)	N2–Ga2–Ga1	87,87(6)
N3–Ga1–Ga2	88,59(6)	N4–Ga2–Ga1	89,63(7)
N1–Ga1–N3	98,10(8)	N2–Ga2–N4	101,71(8)
Verbindung 7 · Toluol			
Ga1–Ga2	245,2(1)	Ga2–C2	199,6(4)
Ga1–C1	198,1(4)	Ga2–N2	201,9(3)
Ga1–N1	198,4(3)	Ga2–N3	196,3(3)
Ga1–N4	205,8(3)		
Ga3–Ga4	244,4(1)	Ga4–C4	197,6(4)
Ga3–C3	198,9(4)	Ga4–N8	203,6(3)
Ga3–N7	198,6(3)	Ga4–N9	198,2(3)
Ga3–N10	203,3(3)		
C1–Ga1–Ga2	149,7(1)	C2–Ga2–Ga1	149,5(1)
N1–Ga1–Ga2	90,9(1)	N2–Ga2–Ga1	85,65(9)
N4–Ga1–Ga2	85,58(9)	N3–Ga2–Ga1	91,8(1)
N1–Ga1–N4	98,2(1)	N2–Ga2–N3	95,8(1)
C3–Ga3–Ga4	148,6(1)	C4–Ga4–Ga3	146,4(1)
N7–Ga3–Ga4	89,9(1)	N8–Ga4–Ga3	87,86(9)
N10–Ga3–Ga4	87,64(9)	N9–Ga4–Ga3	90,3(1)
N7–Ga3–N10	96,9(1)	N8–Ga4–N9	96,7(1)
Verbindung 8			
Ga1–C1	204,1(2)	Ga1–C4	201,5(2)
Ga1–C2	201,8(2)	Ga1–N1	219,8(2)
C1–Ga1–C2	118,31(9)	C2–Ga1–C4	115,90(9)
C1–Ga1–C4	114,18(9)	C2–Ga1–N1	95,18(8)
C1–Ga1–N1	106,08(8)	C4–Ga1–N1	103,27(9)
Verbindung 9			
Ga1–Ga2	244,62(6)		
Ga1–C1	199,2(2)	Ga2–C2	199,7(2)
Ga1–O1	195,8(2)	Ga2–O3	195,6(2)
Ga1–O2	194,3(2)	Ga2–O4	194,8(2)
Ga3–Ga3'	246,13(7)	Ga3–O5	194,4(2)
Ga3–C3	199,5(3)	Ga3–O6	196,7(2)
C1–Ga1–Ga2	129,37(8)	C2–Ga2–Ga1	130,35(8)
O1–Ga1–Ga2	108,22(6)	O3–Ga2–Ga1	107,75(5)
O2–Ga1–Ga2	111,20(6)	O4–Ga2–Ga1	111,60(6)
O1–Ga1–O2	91,28(7)	O3–Ga2–O4	91,19(7)
C3–Ga3–Ga3'	131,56(8)	O6–Ga3–Ga3'	108,46(6)
O5–Ga3–Ga3'	109,26(6)	O5–Ga3–O6	91,24(7)

Der Ga–Ga-Abstand ist mit 240,11(4) pm (Tabelle 2) länger als in den durch zwei Carboxylato-Gruppen verbrückten Digallium-Verbindungen [5, 7–9, 11], wie beispielsweise in **2** mit 237,85(3) pm. Dies ist mög-

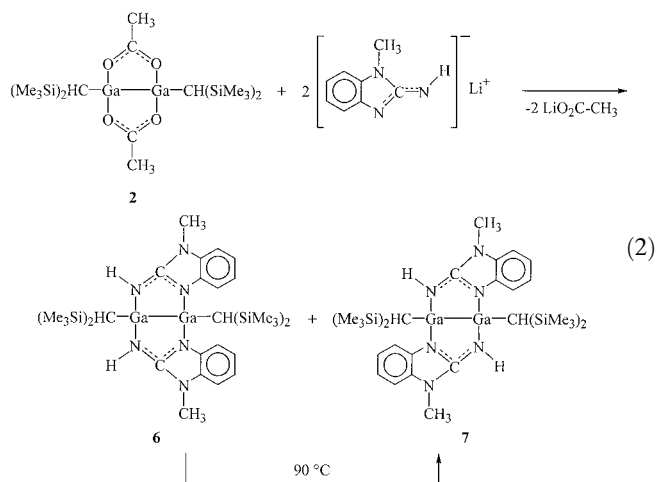
licherweise auf den größeren Biß im Benzimidazol-liganden von 236,6 pm gegenüber durchschnittlich 224 pm (**5**: 224,5 pm) für die Carboxylato-Brücken zurückzuführen. Gegenüber der Tetraalkyldigallium-Verbindung **1** (Ga–Ga 254,1 pm) [2] tritt aber vermutlich wegen der chelatartigen Verbrückung und der Koordination durch elektronegative Substituenten eine starke Verkürzung ein. Die Ga–O-Bindungslängen (202,4 pm) entsprechen den üblicherweise in Acetat-Verbindungen beobachteten Werten [5, 7–11]. Die Ga–N-Abstände unterscheiden sich deutlich. Zu dem Atom N1 der Amido-Gruppe ergibt sich ein Wert von 197,0(2) pm, während zu dem Atom N2 des Benzimidazol-Ringes 202,3(2) pm beobachtet werden. Möglicherweise ist diese Verlängerung auf eine nur schwache Delokalisierung der Ladung oder eine sterische Überladung in diesem Molekülteil zurückzuführen.

Entsprechend der oben beschriebenen Molekülsymmetrie von **5** mit zwei chemisch nicht äquivalenten, chiral umgebenen Ga-Atomen erhält man zwei unterschiedliche Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen mit jeweils diastereotopen SiMe₃-Resten, so daß sich in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vier Resonanzen gleicher Intensität für die Trimethylsilyl-Gruppen beobachten lassen. Die Resonanzen der beiden Methinprotonen in Nachbarschaft zu Gallium besitzen signifikant unterschiedliche chemische Verschiebungen von $\delta = 0,56$ und $-0,37$, von denen die erste eher in den Bereich dreifach koordinierter, die zweite in den Bereich vierfach koordinierter Ga-Atome fällt [4–12, 15]. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Methinresonanzen von der Koordinationszahl und der Art der Liganden an den Galliumatomen läßt sich unter Vorbehalt das nach tiefem Feld verschobene Signal der Methingruppe an Ga2 zuordnen, das mit recht langem Abstand an das Stickstoffatom des Benzimidazolheterozyklus bindet.

Umsetzung von Di(μ -acetato)digallium (**2**) mit Lithium-2-amido-1-methylbenzimidazol im Verhältnis 1:2

Werden Verbindung **2** und Lithium-2-amido-1-methylbenzimidazol im Verhältnis 1:2 umgesetzt, lassen sich beide Acetatreste von **2** innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur vollständig gegen Benzimidazolreste substituieren. Dabei entsteht eine Mischung aus zwei Verbindungen im Verhältnis von ungefähr 3 (**6**):2 (**7**) (Gl. (2)). Beide zeigen außerordentlich ähnliche NMR-Spektren mit einer identischen Zahl von Resonanzen und einem identischen Integrationsverhältnis, so daß wahrscheinlich Isomere vorliegen. Durch Erhitzen des nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbleibenden Rückstandes auf 90 °C für 12 bis 27 Stunden und anschließendes Umkristallisieren aus Toluol ändert sich das Verhältnis der Komponenten irreversibel auf un-

gefähr 10 (**7**):1 (**6**). Eine weitere Anreicherung gelang auch nach mehrtägigem Erhitzen nicht.



Die Konstitution von **7** wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung ermittelt (Abb. 2). Einkristalle erhielten wir aus Diethylether oder Toluol, sie besitzen jeweils die triklin zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$, sind aber nicht isotyp (Tabelle 1). Die aus Ether gewonnenen Kristalle schließen kein Lösungsmittel ein und enthalten zwei Moleküle von **7** in der Elementarzelle. Vier Formeleinheiten von **7** und vier Toluolmoleküle je Elementarzelle wurden dagegen mit der zweiten Kristallform beobachtet. Beide Molekülstrukturen sind sehr ähnlich, so daß sie zusammen besprochen werden.

Die Ga–Ga-Bindung von **7** wird durch zwei Benzimidazol-Liganden überbrückt, wobei jedes Ga-Atom

an ein Amido- und ein Imidazol-Stickstoffatom bindet. Damit ergibt sich eine Kopf-Schwanz-Anordnung der chelatisierenden Gruppen, und dem Molekül läßt sich annähernd eine zweizählige Drehachse senkrecht zur Ga–Ga-Bindung zuordnen. Die Ga-Atome sind wiederum chiral umgeben. Die N–Ga–N-Winkel von im Mittel ungefähr 98° (Tabelle 2) zeigen, daß die Chelatliganden anders als in den durch zwei Carboxylatgruppen überbrückten Verbindungen nicht mehr ideal senkrecht zueinander stehen. Auch die C–Ga–Ga-Winkel belegen mit im Durchschnitt $148,9^\circ$ eine merkliche Abweichung von der für die Dicarboxylato-Verbindungen beschriebenen Bindungssituation [9]. Wie in Verbindung **5** sind die Ga–Ga-Bindungen mit 241,90 bzw. 244,8 pm im Vergleich zu **1** stark verkürzt. Die von einem Ga-Atom ausgehenden Ga–N-Bindungen sind unterschiedlich lang (im Mittel 198,1 und 204,3 pm), die um 5 bis 8 pm kürzeren Abstände werden zu den Amidostickstoffatomen beobachtet.

Die für Verbindung **7** erhaltenen NMR-Spektren entsprechen den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmung. Aufgrund der chiralen Umgebung der Ga-Atome werden die Trimethylsilylgruppen der chemisch äquivalenten Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten diastereotop, und man erhält jeweils zwei Singulets gleicher Intensität in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die direkt an Gallium gebundenen Methingruppen ergeben dagegen erwartungsgemäß jeweils nur ein Signal. Ihre Protonenresonanz besitzt eine chemische Verschiebung von $\delta = 0,42$ und liegt damit eher in dem für Verbindungen mit dreifach koordinierten Ga-Atomen charakteristischen Bereich. Dies spiegelt möglicherweise eine nur schwache Bindung zwischen den Benzimidazol-Stickstoffatomen und den Ga-Atomen wider und bestätigt die zuvor getroffene Zuordnung der unterschiedlichen Methinresonanzen für die gemischt substituierte Acetato–Benzimidazol-Verbindung **5** (siehe oben). Die spektroskopischen Befunde der zweiten in dieser Umsetzung gebildeten Verbindung **6** ähneln sehr stark denjenigen von **7**, so daß wir vom Auftreten eines isomeren Produktes ausgehen und die in Gleichung (2) angegebene Struktur mit Kopf-Kopf- bzw. Schwanz-Schwanz-Anordnung der verbrückenden Liganden vorschlagen. Diese Struktur steht im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten. Die Ga-Atome sind chemisch nicht äquivalent, und man erhält jeweils zwei Resonanzen gleicher Intensität für die Methin- bzw. Trimethylsilylprotonen. Die Resonanzen der den Ga-Atomen benachbarten CH-Gruppen weisen mit $\delta = 0,84$ und $-0,50$ eine sehr starke Differenz ihrer chemischen Verschiebungen auf. Das zu tiefem Feld verschobene Signal ist sehr ähnlich zu demjenigen der Ausgangsverbindung **1** ($\delta = 1,09$) [2] und wird dem an zwei Imidazol-Stickstoffatome gebundenen Ga-Atom zugeordnet. Die zweite Resonanz ist selbst gegenüber

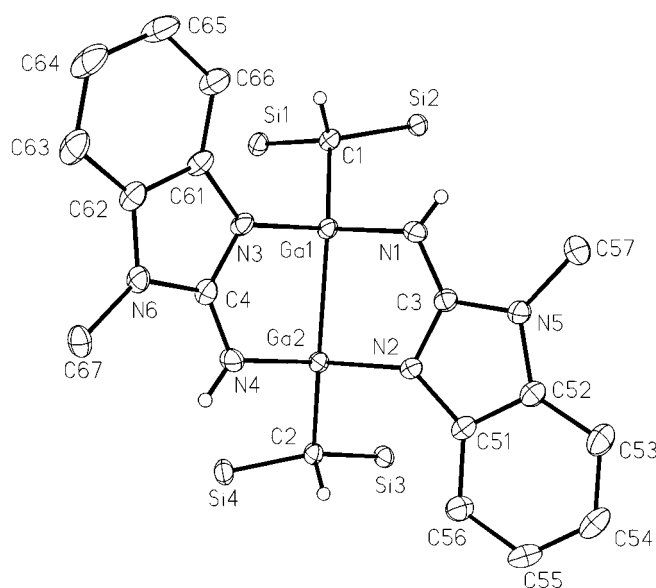


Abb. 2 Molekülstruktur von **7**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen mit Ausnahme von Imidazol-Rest und Phenylwasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

der Diacetato-Verbindung **2** ($\delta = -0,29$) nach hohem Feld verschoben [9]. Dies bestätigt die Zuordnung zu dem an zwei Amido-Stickstoffatome gebundenen Ga-Atom und belegt, daß die negative Ladung des Chelatliganden im wesentlichen an diesen Donoratomen lokalisiert ist.

Umsetzung von Di(μ -acetato)digallium (**2**) mit Diphenyl(lithiomethyl)(piperidinomethyl)silan

Im folgenden setzten wir **2** mit Diphenyl(lithiomethyl)(piperidinomethyl)silan um, das über sein carbanionisches Kohlenstoffatom und sein Stickstoffatom als chelatisierender Ligand wirken kann [16]. Allerdings verfügt es nicht über ein delokalisiertes elektronisches System und das Stickstoffatom ist sterisch hoch abgeschirmt. Es ist damit sehr gut geeignet, den Einfluß der Chelatbildner und der koordinativen Sättigung der Ga-Atome auf die Stabilität solcher Digalliumverbindungen zu untersuchen. Die Komponenten wurden bei -50°C vereinigt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur tritt eine Farbänderung nach rotbraun ein. Nach dem üblichen Aufarbeiten und Umkristallisieren aus *n*-Pentan werden farblose Kristalle des Produktes **8** in 53% Ausbeute isoliert. In der Mutterlauge läßt sich NMR-spektroskopisch eine Vielzahl unbekannter Verbindungen nachweisen, von denen sich trotz intensiver Bemühungen keine anreichern ließ. Elementares Gallium wurde nicht abgeschieden.

Das Integrationsverhältnis des ^1H -NMR-Spektrums zeigt, daß in **8** neben einer Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe zwei Chelatliganden enthalten sind. Die chemische Verschiebung der Methinprotonen ($\delta = -0,93$ ppm) deutet auf eine einkernige Verbindung mit dreiwertigen, koordinativ gesättigten Zentralatomen [15] hin (Gl. (3)). Dies wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung bestätigt (Abb. 3), die Einkristalle erhielten wir durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan. Verbindung **8** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten und einem fehlgeordneten Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle, für das keine Wasserstoffatome berechnet wurden (Tabelle 1). Das Ga-Atom hat Koordinationszahl vier in verzerrt tetraedrischer Umgebung und bindet an eine Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe, jeweils ein Kohlenstoffatom von zwei Liganden und ein Stickstoffatom eines Piperidin-Ringes. Somit wirkt nur einer der Liganden chelatisierend, während der zweite terminal nur über sein carbanionisches Kohlenstoffatom bindet. Durch die Wechselwirkung zwischen Gallium und Stickstoff entsteht ein fünfgliedriger, nicht planarer Heterozyklus, der ein Gallium, ein Stickstoff- und ein Siliziumatom sowie zwei Kohlenstoffatome umfaßt. Während die Ga–C-Bindungen mit 201,5 bis 204,1 pm in einem erwarteten Bereich liegen (Tabelle 2), ist die

Ga–N-Bindung mit 219,8 pm sehr lang [17] und zeigt eine nur schwache Wechselwirkung zwischen dem Gallium- und dem durch drei Alkylreste sterisch abgeschirmten, ungeladenen Stickstoffatom an. Dies steht im Einklang mit den oben beschriebenen NMR-spektroskopischen Befunden, die auf einen schnellen Austauschprozess in Lösung hinweisen. Bei -50°C in Toluol beobachtet man die Aufspaltung der SiMe_3 -Resonanz in zwei Signale, wie sie aufgrund der chiralen Umgebung der Ga-Atome und der Diastereotopie der Trimethylsilylgruppen im festen Zustand erwartet wird.

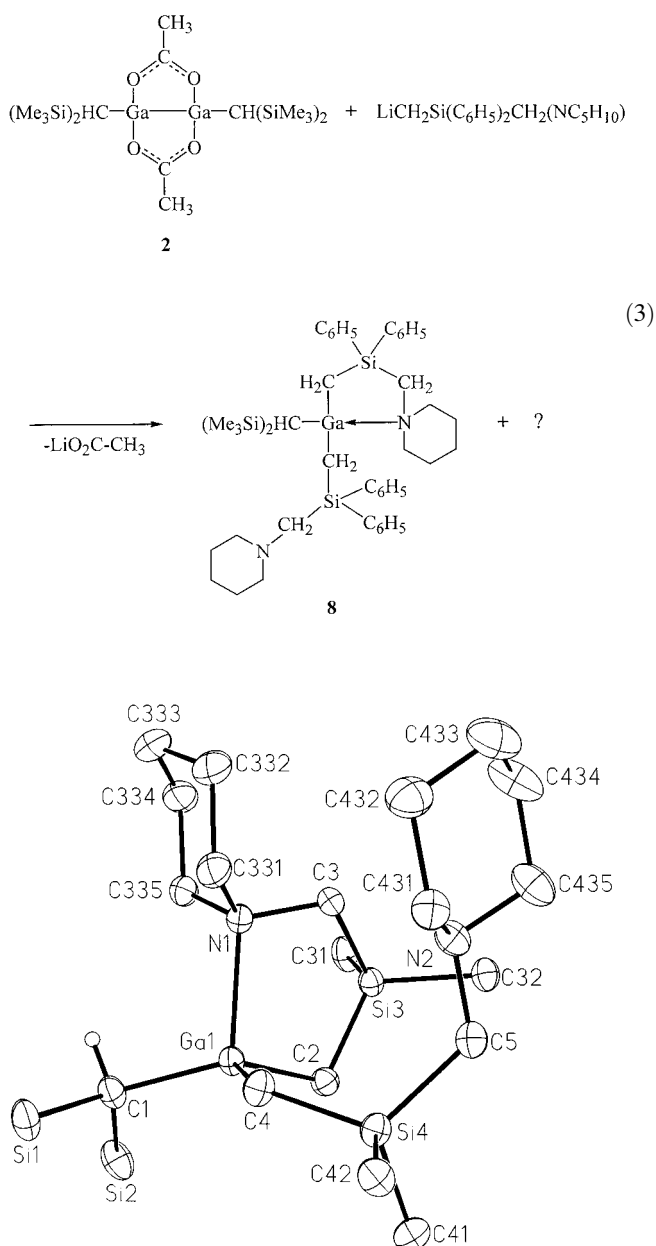


Abb. 3 Molekülstruktur von **8**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen sind nicht, Phenylgruppen nur mit ihrem ipso-Kohlenstoffatom eingezeichnet.

Offensichtlich ist der hier untersuchte Chelatligand nicht in der Lage, die Ga–Ga-Bindung gegen einen Zerfall zu schützen. Stattdessen tritt Disproportionierung unter Bildung einer Verbindung mit dreiwertigem Gallium und weiterer unbekannter Produkte ein, die sich möglicherweise von einem Derivat mit einwertigem Gallium ableiten lassen. Für dieses Verhalten läßt sich der Biß im Liganden nicht verantwortlich machen, der mit 311,5 pm in einem bereits mit beständigen Digalliumverbindungen beobachteten Bereich liegt. Die Ursache für die eintretende Disproportionierung ist vielmehr in der mangelhaften koordinativen Sättigung der Ga-Atome und der schwachen Wechselwirkung zwischen Gallium und Stickstoff zu suchen, die zum einen auf die hohe sterische Abschirmung des N-Atoms, zum anderen auf die im Vergleich zu erfolgreich eingesetzten Liganden fehlende negative Ladung zurückgeht. Der Einfluß der Ladung an den Donoratomen auf die Stärke der Ga–N-Bindung wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt diskutiert. Für eine Sicherung der Ga–Ga-Bindung allein durch sterische Abschirmung wie in **1** ist der Ligand nach unserer Erfahrung eindeutig zu klein.

Synthese von

1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-1,2-bis(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)digallium (**9**)

Die Umsetzung von Tetraalkyldigallan(4) (**1**) mit Dibenzoylmethan wurde bereits zuvor von unserer Arbeitsgruppe publiziert [7]. Sie führt in hoher Ausbeute unter Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)methan zu einem Digalliumdiacetylacetonato-Derivat, in dem die Ga–Ga-Bindung terminal durch die Chelatliganden koordiniert wird. Im Zuge unserer systematischen Un-

tersuchungen zur verbrückenden bzw. terminalen Koordination von Ga–Ga-Bindungen setzten wir jetzt auch aliphatisches 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion mit **1** um (Gl. (4)). Das Produkt der zweifachen Substitution von Alkylgruppen (**9**) wurde in einer Ausbeute von 75% in Form von gelben Kristallen isoliert. Im Gegensatz zum gelben Digallan(4) **1** sind die Digalliumverbindungen mit Chelatliganden und vielfach koordinierten Ga-Atomen üblicherweise farblos, so daß die Farbe von **9** vermutlich auf das delokalisierte π -Elektronensystem des Liganden zurückgeht. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden die Resonanzen der Methinwasserstoff- bzw. -kohlenstoffatome im Vergleich zu denjenigen der Ausgangsverbindung **1** ($\delta = 1,09$ bzw. 25,9) stark nach hohem Feld verschoben ($\delta = -0,39$ bzw. 10,5), was charakteristisch auf eine Erhöhung der Koordinationszahl an den Ga-Atomen hinweist [4–11, 15].

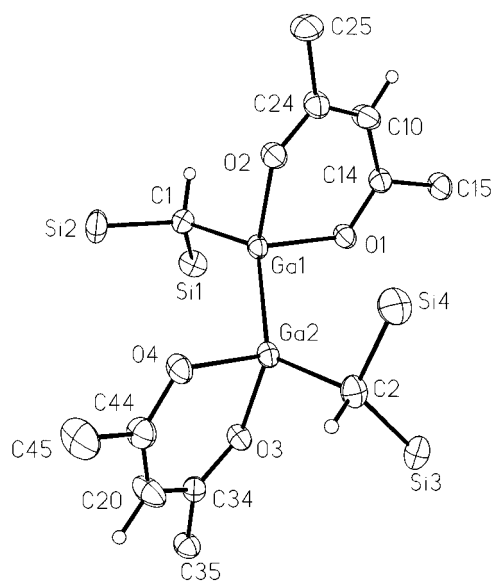
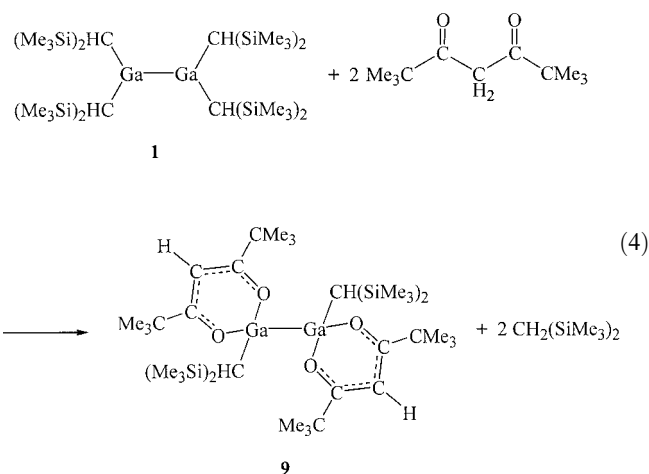


Abb. 4 Molekülstruktur von **9**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen sind nicht eingezeichnet.

Die Molekülstruktur von **9** (Abb. 4) ähnelt weitgehend derjenigen der analogen Dibenzoylmethan-Verbindung [7], so daß die Art der Substituenten an den Liganden, wie erwartet, keinen entscheidenden Einfluß besitzt und eine ausführliche Diskussion hier unterbleiben kann. Einkristalle von **9** wurden durch Umkristallisieren aus Diisopropylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Sie besitzen die zentrosymmetrische triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei Molekülen in der Elementarzelle, von denen eines auf einem kristallographischen Inversionszentrum sitzt (Tabelle 1). Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen besetzen die Chelatliganden in **9** keine verbrückende Position über der Ga–Ga-Bindung (245,38 pm, Tabelle 2), sondern binden terminal an jeweils nur ein Ga-Atom. Die C–Ga–Ga–C-Gruppe weicht mit Ga–Ga–C-Winkeln von im Durchschnitt $130,4^{\circ}$ deutlich von der Linearität ab. Der Biß der Chelatliganden ist erwartungsgemäß mit 279,0 pm größer als in den zuvor diskutierten Digallium-Derivaten, er ist aber, wie bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben [10], in Verbindung mit den kurzen Ga–O-Abständen optimal für eine terminale Koordination. Die Ga–O-Bindungs-

längen sind mit im Durchschnitt 195,4 pm deutlich kürzer als in den Acetat-verbrückten Verbindungen, was auf eine beträchtliche Ringspannung in den Acetatodigallium-Derivaten hinweist.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in auf üblichem Weg getrockneten Lösungsmitteln (*n*-Pentan und Cyclopentan über LiAlH₄; Toluol, Diisopropylether und Diethylether über Na/Benzophenon) durchgeführt. Käufliches 2-Amino-1-methylbenzimidazol, 2,2,6,6-Tetramethylheptandion und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Synthese der Dielementverbindung **1** erfolgte nach Literaturvorschrift [2].

Synthese von (μ -Acetato-O,O')(μ -2-amido-1-methylbenzimidazol)-1,2-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallium (5**):** 0,237 g (0,306 mmol) Digallan(4) **1** werden nach [9] zu dem Digalliumdiacetat **2** umgesetzt. Die Lösung von **2** in *n*-Pentan wird anschließend rasch zu einer auf –75 °C gekühlten Suspension von Lithium-2-amido-1-methylbenzimidazol in *n*-Pentan getropft, das durch Umsetzung des entsprechenden Benzimidazols (0,045 g; 0,306 mmol) mit einer äquivalenten Menge von *n*-Butyllithium bei –10 °C und Rühren bei Raumtemperatur für zwei Stunden erhalten wurde. Das Reaktionsgemisch wird langsam von –75 °C auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der feste farblose Rückstand wird sorgfältig evakuiert und aus Cyclopentan umkristallisiert. Ausbeute: 0,176 g (87%). – Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 144 °C. – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 610, ber. 663,46 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 298 K): δ = 7,68 (1 H, d, ³J_{HH} = 7,7 Hz, Phenyl); 7,03 (1 H, pseudo-t, Linienabstand = 7,7 Hz, Phenyl); 6,91 (1 H, pseudo-t, Linienabstand = 7,7 Hz, Phenyl); 6,42 (1 H, d, ³J_{HH} = 7,7 Hz, Phenyl); 4,21 (1 H, s, NH); 2,12 (3 H, s, NCH₃); 1,77 (3 H, s, CH₃ der Acetatgruppe); 0,47; 0,40; 0,38 und 0,25 (je 9 H, s, SiMe₃); 0,56 und –0,37 (je 1 H, s, GaCH). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 125,8 MHz, 298 K): δ = 183,2 (CO₂); 161,3 (CN₃); 137,7; 133,8; 122,3; 120,2; 113,0 und 107,6 (Phenyl); 26,6 (NCH₃); 23,2 (CH₃ der Acetatgruppe); 3,76; 3,70; 3,67 und 3,09 (SiMe₃); 3,2 und 2,8 (GaCH). – IR (cm^{–1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1617 m, 1602 m, 1566 s ν CO₂, ν CN; 1528 m Phenyl; 1459 vs, 1377 vs Nujol; 1318 w, 1301 w Oberton: $\nu_{as} + \nu_s$ SiC₃; 1259 m, 1244 m δ_s CH₃; 1171 vw, 1151 w, 1131 vw, 1103 vw, 1080 vw, 1052 w ν CC, ν CN; 1015 m, 930 m δ_s CH; 865 sh, 845 vs, 779 m, 750 w, 741 m ρ CH₃; 728 m, 673 w ν_{as} -SiC₃ und ν CSi₂; 624 w, 617 w, ν_s SiC₃; 577 w, 535 w, 514 m, 483 w, 469 w, 434 vw ν GaC, ν GaO, ν GaN; 348 vw δ SiC.

Synthese von Bis(μ -2-amido-1-methylbenzimidazol)-1,2-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallium (7**):** 0,077 g (0,524 mmol) 2-Amino-1-methylbenzimidazol werden mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium deprotoniert. Zu einer Suspension der Lithiumverbindung in *n*-Pentan wird bei –75 °C eine Lösung des Digalliumdiacetats **2** in *n*-Pentan getropft, das nach [9] aus 0,204 g (0,263 mmol) Digallan(4) **1** und Essigsäure hergestellt wurde. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch zwei Stunden gerührt. Die farblose Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 25 ml Toluol aufgenommen und für 16 Stunden auf 90 °C erwärmt. Nach Aufkonzentrieren der Lösung im Vakuum und Abkühlen auf –30 °C erhält man farblose Kristalle der Verbindung **7**, die noch zu etwa 10% eine Verunreinigung durch das intermediär auftretende Pro-

dukt **6** aufweisen. Ausbeute: 0,077 g (39%). – Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 254 °C. – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 720; ber. 750,58 g/mol.

Charakterisierung von **7**:

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 298 K): δ = 7,69 (2 H, d, ³J_{HH} = 7,7 Hz, Phenyl); 7,12 (2 H, pseudo-t, Linienabstand = 7,8 Hz, Phenyl); 6,92 (2 H, pseudo-t, Linienabstand = 7,8 Hz, Phenyl); 6,41 (2 H, d, ³J_{HH} = 7,7 Hz, Phenyl); 4,40 (2 H, s, NH); 2,13 (6 H, s, NCH₃); 0,49 und 0,31 (je 18 H, s, SiMe₃); 0,42 (2 H, s, GaCH). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 125,8 MHz, 298 K): δ = 162,0 (CN₃); 138,5; 134,4; 121,7; 119,6; 112,4 und 107,5 (Phenyl); 26,5 (NCH₃); 4,4 und 3,2 (SiMe₃); 1,0 (GaCH). – IR (cm^{–1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1614 w, 1604 w, 1562 m, 1546 m Phenyl, ν CN; 1459 vs Nujol; 1416 m; 1377 vs Nujol; 1300 m Oberton: $\nu_{as} + \nu_s$ SiC₃; 1245 m δ_s CH₃; 1151 m, 1124 w, 1093 vw ν CC, ν CN; 1004 m, 919 m δ_s CH; 864 sh, 838 vs, 824 sh, 751 m, 738 m ρ CH₃; 725 s, 669 m ν_{as} SiC₃ und ν CSi₂; 649 w, 614 w ν_s SiC₃; 572 w, 526 m, 505 w, 478 vw, 433 vw ν GaC, ν GaN; 374 vw δ SiC.

Spektroskopische Charakterisierung von Verbindung **6:** Verbindung **6** liegt im Rohprodukt der Reaktion zu etwa 60% vor. Die NMR-Spektren wurden mit solchen Gemischen aufgenommen.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 298 K): δ = 7,66 (2 H, d, ³J_{HH} = 7,8 Hz, Phenyl); 7,04 (2 H, pseudo-t, Linienabstand = 7,7 Hz, Phenyl); 6,82 (2 H, pseudo-t, Linienabstand = 7,7 Hz, Phenyl); 6,28 (2 H, d, ³J_{HH} = 7,8 Hz, Phenyl); 4,18 (2 H, s, NH); 2,20 (6 H, s, NCH₃); 0,84 (1 H, s, GaCH, Ga gebunden an Imidazol-N); 0,47 und 0,34 (je 18 H, s, SiMe₃); –0,50 (1 H, s, GaCH, Ga gebunden an Amid-N).

Synthese von Bis(trimethylsilyl)methyl-bis[(diphenyl-N-piperidinomethylsilyl)methyl]gallium (8**):** Aus 0,519 g (0,69 mmol) Digallan(4) **1** und 76 μ l Essigsäure wird in 50 ml *n*-Pentan, wie in [9] beschrieben, Digalliumdiacetat **2** hergestellt. Bis(trimethylsilyl)methan und das Lösungsmittel werden im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wird sorgfältig im Vakuum getrocknet und erneut in 50 ml *n*-Pentan gelöst. Zu der auf –50 °C gekühlten Lösung gibt man portionsweise festes Diphenyl(lithiomethyl)(piperidinomethyl)silan (0,403 g; 1,34 mmol). Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man einen Farbwechsel von grün über orange (0 °C) nach braun. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand sorgfältig evakuiert. Anschließend wird in 25 ml *n*-Pentan gelöst, Lithiumacetat wird abfiltriert, das Filtrat eingengt und auf –30 °C gekühlt. Man erhält farblose Kristalle der Verbindung **8**. Ausbeute: 0,292 g (53% bezogen auf **1**). – Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 128 °C. – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 765; ber. 818,10 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 298 K): δ = 7,67 (8 H, pseudo-d, ortho-H von Phenyl); 7,20 und 7,18 (Phenyl teilweise überdeckt durch Benzolresonanz); 2,59 (4 H, s, SiCH₂N); 2,50 (8 H, br, NCH₂ aus Piperidinring); 1,23 (12 H, br, CH₂CH₂CH₂ des Piperidin-Restes); 0,32 (18 H, s, SiMe₃); 0,22 (4 H, s, GaCH₂Si); –0,93 (1 H, s, GaCHSi₂). – ¹H-NMR (D₈-Toluol, 300 MHz, 223 K): (nur CH(SiMe₃)₂-Bereich) = 0,52 und 0,32 (je 9 H, s, SiMe₃); –0,87 (GaCHSi₂). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 75,5 MHz, 298 K): δ = 140,0 (ipso-C von Phenyl); 135,1 (ortho-C von Phenyl); 129,1 (meta- oder para-C von Phenyl); eine weitere Resonanz vermutlich vom Signal des Lösungsmittels verdeckt; 56,9 (NCH₂ im Piperidin-Ring); 45,2 (SiCH₂N); 24,0 und 22,8 (Piperidin); 5,3 (SiMe₃); 3,7 (GaCH₂Si); –5,9 (GaCHSi₂). – IR (cm^{–1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1588 w Phenyl; 1464 vs, 1377 vs Nujol; 1300 m Oberton: $\nu_{as} + \nu_s$ SiC₃; 1285 w, 1268 w, 1250 m, 1242 m δ_s CH₃; 1181 vw, 1167 w, 1154 m, 1107 s, 1068 vw, 1057 w, 1036 w ν CC, ν CN; 1020 m, 978 m, 968 m, 930 w δ_s CH; 866 m, 843 vs, 779 m, 760 m, 735 vs ρ CH₃; 721 vs, 700 m, 665 w δ CC, ν_{as} SiC₃ und ν CSi₂; 608 m, 600 w ν_s SiC₃; 548 w, 536 vw, 494 m, 465 w, 424 vw ν GaC, ν GaN; 402 vw, 334 vw δ SiC.

Synthese von 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-1,2-bis-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato-O,O')digallium (9): 0,447 g (0,576 mmol) Digallan(4) **1** werden in 50 ml *n*-Pentan gelöst, auf -60°C gekühlt und mit 240 μl (0,212 g; 1,15 mmol) Tetramethylheptandion versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere zwölf Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand sorgfältig evakuiert und in 10 ml Diisopropylether gelöst. Nach Filtration und Einengen der Lösung erhält man bei -50°C gelbe Kristalle der Verbindung **9**. Ausbeute: 0,357 g (75%). – Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 266°C . – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 820; ber. 824,78 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 5,69$ (2 H, s, OCCHCO), 1,15 (36 H, s, CMe_3); 0,35 (36 H, s, SiMe_3); $-0,39$ (2 H, s, GaCHSi_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75,5 MHz, 298 K): $\delta = 202,6$ (CO); 91,7 (OCCHCO); 41,3 (CMe_3); 28,4 (CMe_3); 10,5 (GaCHSi_2); 3,9 (SiMe_3). – IR (cm^{-1} ; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1593 w, 1566 s, 1551 s, 1535 m, 1505 s Dionato-Ligand; 1462 vs, 1377 vs Nujol; 1366 s, 1358 s δCH_3 ; 1302 w Oberton: $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$; 1244 s $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; 1221 w, 1198 vw, 1179 w, 1144 m, 1115 vw, 1078 w νCC ; 1020 s, 959 m, 941 w $\delta_{\text{C}}\text{CH}$; 918 w, 872 s, 864 s, 843 vs, 795 m, 774 w, 756 m ρCH_3 ; 721 m, 687 w, 669 m $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ und νCSi_2 ; 625 w, 592 vw $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$; 502 m, 476 m, 467 m νGaC , νGaO ; 341 vw δSiC . – UV/vis (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\text{lg}\epsilon) = 205$ (4,4); 230 (4,3), 280 (4,3), 349 (4,5).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43 b, 1113.
- [2] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 289.
- [3] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 139.
- [4] W. Uhl, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 1.
- [5] W. Uhl, I. Hahn, H. Reuter, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1425.
- [6] W. Uhl, I. Hahn, R. Wartchow, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 417.
- [7] W. Uhl, R. Graupner, I. Hahn, T. Spies, W. Frank, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 355.
- [8] W. Uhl, T. Spies, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1661.
- [9] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2385.
- [10] W. Uhl, T. Spies, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1059.
- [11] W. Uhl, T. Spies, D. Haase, R. Winter, W. Kaim, *Organometallics* **2000**, 19, 1128.
- [12] W. Uhl, R. Graupner, S. Pohl, W. Saak, W. Hiller, M. Neumayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 883.
- [13] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–London 1989, vol. A.
- [14] *SHELXTL-Plus REL. 4.1*, Siemens Analytical X-RAY Instruments Inc., Madison, USA, **1990**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Structures*, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] W. Uhl, I. Hahn, M. Koch, M. Layh, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 249, 33; W. Uhl, R. Gerding, F. Hannemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 937; W. Uhl, F. Hannemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 201; W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 771.
- [16] B. C. Abele, C. Strohmann, *Organosilicon Chemistry III* (Ed.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim 1998, S. 206.
- [17] A. Haaland, in *Coordination Chemistry of Aluminum* (Ed.: G. H. Robinson), VCH, Weinheim 1993.