

- [1] K. O. Stetter in *Frontiers of Life* (Hrsg.: J. Tran Than Van, K. Tran Than Van, J. C. Mounolou, J. Schneider, C. McKay), Editions Frontières, Gif-sur-Yvette, Frankreich, 1992, S. 195–219.
- [2] J. Lacey in *Bergey's Manual of Systematics* (Hrsg.: S. M. E. Williams, S. T. Holt), Williams & Wilkins, Baltimore, USA, 1981, S. 2573–2585.
- [3] E. Stackebrandt, C. R. Woese, *Curr. Microbiol.* 1981, 5, 197–202.
- [4] B. G. Isaac, S. W. Ayer, L. J. Letendre, R. J. Stonard, *J. Antibiot.* 1991, 44, 729–732.
- [5] F. Aragazzini, R. Craveri, E. Maconi, G. S. Ricci, C. Scolastico, *J. Chem. Soc.* 1988, 17, 1865–1867.
- [6] S. Grabley, J. Wink, A. Zeeck in *Jahrbuch Biotechnologie* (Hrsg.: P. Prave), Hanser, München, 1990, S. 379–390.
- [7] L. M. Masinter, N. S. Sridharan, J. Lederberg, D. H. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7702–7723.
- [8] I. P. Bangov, S. Simova, D. Cabrol-Bas, I. Laude, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1994, 34, 546–557.
- [9] Auf Wunsch eines Gutachters, der die Struktur aus den spektroskopischen Daten für offensichtlich zugänglich hält, wird die von uns durchgeführte Deduktion des Strukturvorschlags als ein neuer methodischer Ansatz zur Strukturaufklärung getrennt veröffentlicht werden.
- [10] C. Kashima, Y. Harada, A. Hosomi, *Heterocycles* 1993, 35, 433–440.
- [11] U. Gebert, B. von Kerékjártó, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 644–654.
- [12] a) F. Wingler, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. VII/2a, 1973, S. 618; b) U. Schöllkopf, *ibid.*, Bd. XIII/1, 1970, S. 188.

Neue Cobaltkatalysatoren für Hydroformylierungen im Zweiphasensystem**

Uwe Ritter, Norbert Winkhofer, Hans-Georg Schmidt und Herbert W. Roesky*

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren und der SHOP-Prozeß (SHOP = Shell Higher Olefin Process) der Firma Shell sind Beispiele für großtechnische Katalyseprozesse in Zweiphasensystemen^[1–3]. Die Aktualität dieser Thematik wird auch dadurch dokumentiert, daß kürzlich zwei Publikationen, und zwar von Horváth et al.^[4] und Cornils^[5], erschienen sind, die neue Wege für die Zweiphasenkatalyse aufzeigen.

Die besonderen Vorteile liegen in der leichten Abtrennbarkeit der Katalysatorphase und in der hohen Produktselektivität, die durch die quasi homogene Reaktionsführung erzielt wird. Der somit reduzierte Primärenergieaufwand bei gleichzeitiger Verringerung unerwünschter Nebenprodukte läßt einen wachsenden Bedarf an Zweiphasenkatalysatoren in den nächsten Jahren erwarten. Wasserlösliche Übergangsmetallverbindungen werden dadurch synthetisiert, daß wasserlösliche Phosphane als Donorliganden bei der Synthese des Metallkomplexes verwendet werden. Als wasserlösliche Einheit wird am Phosphanliganden in der Regel ein Sulfonsäurerest eingeführt; die Anwendung von Carboxylat-, Ammonium-, Phosphonium-, Hydroxy- sowie Polyethergruppen ist aber auch beschrieben worden^[3]. Unser Ansatz zielt auf die Synthese von Verbindungen mit stabiler σ -Bindung ab, die für die Zweiphasenkatalyse geeignet sind.

Wir berichten nun über die Synthese eines phosphanfreien methylidinverbrückten Cobaltcarbonylclusters und dessen Verwendung als Hydroformylierungskatalysator in einem Zweiphasensystem. Basisverbindung ist das erstmals von Seyferth et al. anhand spektroskopischer Daten beschriebene [Tris(tri-

carbonylcobaltio)methylidin]silantriol **2**^[6]. Es gelang uns, diese Verbindung zu kristallisieren^[7]. Die bisher bekannten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Silantrirole weisen sowohl über Schichten verbrückte^[8,9] als auch käfigartig über Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Raumnetzstrukturen auf^[10,11]. **2** bildet ebenso wie $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiSi}(\text{OH})_3$ und $(\text{SiMe}_3)_3\text{CSi}(\text{OH})_3$ einen Käfig. Im Unterschied zu den vorgenannten hexameren Strukturen sind in **2** (Abb. 1) acht monomere Einheiten zu einer ovalen Raumnetzstruktur zusammengesetzt (Abb. 2).

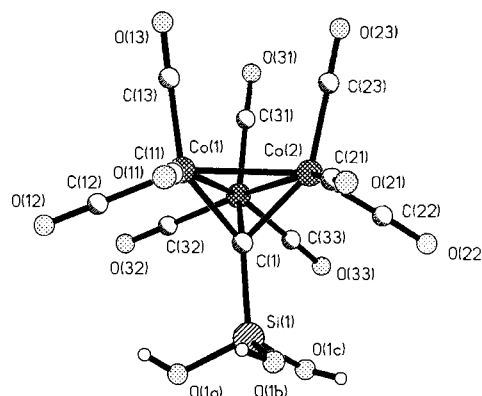


Abb. 1. Die monomere Grundeinheit von **2** im Kristall. Bindungslängen und -winkel siehe Text.

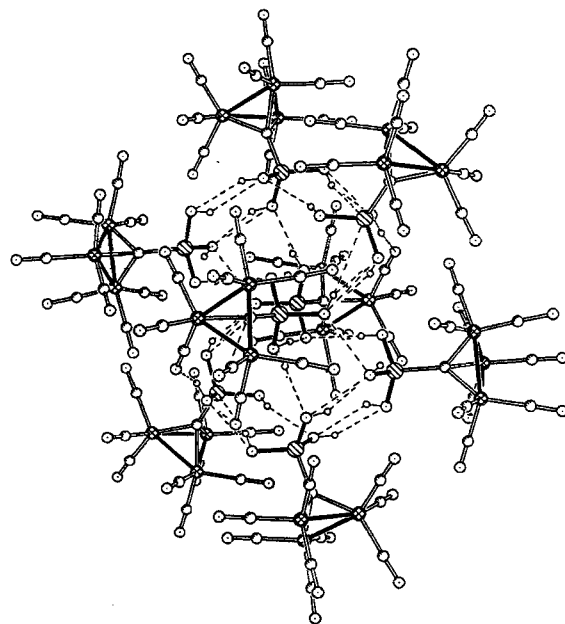


Abb. 2. Im Kristall sind acht Moleküle von **2** über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer käfigartigen Raumnetzstruktur verbunden.

Die Si-O-Bindungslängen (161.0(5)–164.8(7) pm) und die O-Si-O-Winkel (105.9(3)–111.7(3)°) sind im Einklang mit Werten anderer Silantrirole^[8–10]. Die Co-Co-Bindungslängen in den Clusterfragmenten liegen zwischen 245.46(14) und 247.58(12) pm. Der gemittelte Abstand der Co-Atome zu den apicalen C-Atomen beträgt 190.9 pm. Dieser Wert ist denen in anderen Tris(tricarbonylcobaltio)methylidinverbindungen ähnlich^[11].

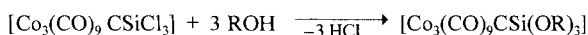
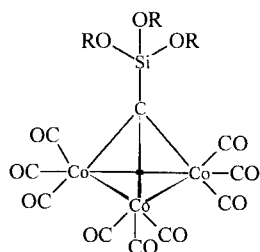
Die acht Cobaltcarbonylfragmente bilden die Oberfläche der käfigartigen Struktur und schirmen die kondensationslabilen

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. U. Ritter, Dr. N. Winkhofer, H.-G. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/393373

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem BMBF, der Volkswagenstiftung und der Hoechst AG unterstützt.

Silantriolgruppen ab. Diese Abschirmung sowie Elektronendonoreigenschaften der hydrophoben Clusterfragmente erklären die außergewöhnliche Stabilität des Silantriols gegen Kondensation sowie seine nahezu vollständige Wasserunlöslichkeit. Das Silanolfragment bietet jedoch die Möglichkeit, durch Reaktionen an den Silanolgruppen die gewünschten Modifizierungen der Verknüpfungseinheit zu erreichen.

Die direkte Einführung von Sulfonsäuregruppen in Tricobalt-nonacarbonylmethylidin-Derivate gelingt nicht^[6, 12]. Statt der beabsichtigten Sulfonierung des apicalen C-Atoms oder der hieran gebundenen organischen Gruppen wird eine Clusterfragmentierung oder die Bildung von $[(\mu^3\text{-CH})\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ beobachtet. Unsere Untersuchungen bestätigen diese Ergebnisse. Eine besonders einfache Derivatisierung von Silanolen erreicht man durch die Kondensation mit Alkoholen. Eine andere Möglichkeit ist die direkte Alkoholyse des Trichlorsilans **1**. Die Verbindungen **3a–c** sind auf diesem Wege zugänglich (Schema 1).


1
2

1
3a–c, 4

3a. $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
3b. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
3c. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$
4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} (n=9)$

Schema 1. Synthese von **2**, **3a–c** und **4**.

Die Verbindungen **3a–c** sind nur wenig wasserlöslich, was ebenso für glykolsubstituierte Phosphane gilt. Diese werden erst bei höheren Polykondensationsgraden (> 16) wasserlöslich^[13]. Vergleichbar der erwähnten Alkoholyse setzten wir Polyethylenglykol 400 mit **1** zu **4** um (Schema 1). Eine Lösung von **4** im Überschuß von Polyethylenglykol ist mit Wasser vollständig mischbar. Die intensiv violettgefärbte Polyethylenglykollösung mischt sich hingegen nicht merklich mit lipophilen Substanzen, wie Hexan, Hexen, Heptanal.

Versuche zur Hydroformylierung mit polymerfixierten Clustereinheiten von $[(\mu^3\text{-CCH}_3)\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ und $[(\mu^3\text{-CC}_6\text{H}_5)\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ sowie mit Phosphanderivaten dieser Verbindungen sind in der Literatur beschrieben^[14–17]. Die Natur der aktiven Species konnte bisher nicht vollständig geklärt werden und ist weiterhin Gegenstand einer kontroversen Diskussion. Seyferth et al.^[17] und Richmond et al.^[18, 19] vermuten aufgrund von IR-Untersuchungen eine Fragmentierung des Clusters, während Pittman, Jr. et al. und Balavoine et al. die gute Rückgewinnung der eingesetzten Verbindung als Hinweis dafür sehen, daß die Methylidinverbrückung während der Katalyse intakt bleibt^[14–16].

Wir haben die katalytische Aktivität von $[(\mu^3\text{-CSi}(\text{OH})_3)\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ **2**, zwei Phosphanderivaten von **2** und der Polyethylenglykolverbindung **4** bei der Hydroformylierung von 1-Hexen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1-Hexen.

Pos.	Katalysator [a]	T [°C]	p [bar] [b]	Co-Gehalt [mg] [c]	Umsatz [%] [d]	Zeit [h]	Verhältnis n/iso [e]
1	2	120	70	10.9	96.8	8	1.4
2	2	120	70	7.8	98.0	8	0.79
3	2	120	126	7.8	97.0	12	3.75
4	2	120	42	7.8	25.0	72	1.81
5	2 [f]	120	70	11.6	98.9	8	3.2
6	2 [g]	120	70	10.2	99.8	8	2.96
7	4	120	70	13.75	96.5	8	0.73
8	4	120	70	20.6	99.5	8	0.75
9	4	120	70	34	99.9	8	0.75
10	4 [h]	120	70	34	72.9	8	0.67
11	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	120	70	22	95.6 [i]	8	0.58

[a] Katalyse mit **2** in Toluol, mit **4** und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Polyethylenglykol. [b] Startdruck. [c] Substrat: 2 mL 1-Hexen. [d] Bezogen auf 1-Hexen. [21]. [e] n/iso -Verhältnis = 1-Heptanal/(2-Methylhexanal + 2-Ethylpentanal). [f] Zusatz Triphenylphosphan (Molverhältnis zum Kat. 1:1). [g] Zusatz Bis(diphenylphosphanyl)methan (Molverhältnis zum Kat. 1:1). [h] Wiederverwendeter Katalysator nach Phasenseparation. [i] Chemo Selektivität: 44% Aldehyde/56% Alkohole.

Mit **2** werden hohe Umsätze und Chemo Selektivitäten erzielt, die den mit **4** erzielten ähneln (Tabelle 1, Pos. 1 und 7). Durch Verringerung der Menge an **2** sinkt die Regio Selektivität bei den Produkten (Tabelle 1, Pos. 1 und 2), während eine Veränderung der Menge an **4** (Tabelle 1, Pos. 7 bis 9) kaum Auswirkungen auf die Regio Selektivität hat. Die Zugabe von Phosphanen führte erwartungsgemäß zu einer Verbesserung der Regio Selektivität (Tabelle 1, Pos. 5 und 6). Die Katalysatorphase kann abgetrennt und mehrmals wiederverwendet werden, zeigt aber einen Rückgang der Aktivität (Tabelle 1, Pos. 10). Die bei technischen Katalysen als Nebenreaktion auftretende Bildung von Alkoholen unterbleibt nahezu vollständig^[20]. Die mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Polyethylenglykol durchgeführten Experimente ergaben einen hohen Gehalt an Alkoholen in der Produktphase, so daß hier ein anderer Mechanismus eine Rolle spielt (Tabelle 1, Pos. 11). Die erzielten Umsätze und Selektivitäten sind vergleichbar mit Ergebnissen, die mit $[(\mu^3\text{-CH}_3\text{C})\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ und $[(\mu^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{C})\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ als Katalysatoren erhalten wurden^[14, 15]. Das zeigt, daß die vom Metallfragment des jeweiligen Moleküls induzierte Aktivität nahezu unabhängig vom Substituenten am Methylidinkohlenstoff ist. Dies spiegelt sich auch in den IR-Schwingungen der CO-Gruppen am Cluster wider, die ihre Lage bei Substitution am Methylidinkohlenstoff kaum ändern^[6].

Verfolgt man die Hydroformylierung von 1-Hexen gaschromatographisch, so erhält man ein genaueres Bild über den zeitlichen Verlauf der Katalysereaktion. In Abbildung 3 ist die Bildung der Aldehyde gegen die Zeit aufgetragen.

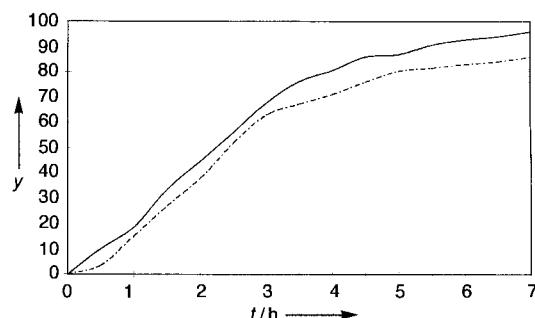


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Hydroformylierung von 1-Hexen mit **2** (durchgezogene Linie) und **4** (gestrichelte Linie); $T = 120^\circ\text{C}$; $p = 80$ bar; $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$; 1-Hexen 20 mL; Katalyse mit **2** in 20 mL Toluol, Co-Gehalt: 110 mg; Katalyse mit **4** in 20 mL Polyethylenglykol 400, Co-Gehalt: 130 mg. Der Umsatz y [%] bezieht sich auf die Summe der gebildeten C7-Aldehyde.

Die katalytische Aktivität der Polyethylenglykolverbindung **4** ähnelt der von **2**. Mit beiden Katalysatoren verlaufen die Reaktionen ohne ausgeprägte Induktionsphase. Der ähnliche Reaktionsverlauf deutet darauf hin, daß sich der Mechanismus der katalytischen Reaktionen nur geringfügig unterscheidet. Die Bildung von Clustereinheiten unter Hydroformylierungsbedingungen kann nicht ausgeschlossen werden.

Die hydrophile Polyethylenglykolverbindung **4** kann nach der Reaktion durch einfache Phasentrennung zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden. Über die aktive Katalysatorkomponente kann keine Aussage gemacht werden. Die dunkelviolette Farbe von **4** verändert sich während der Reaktion zu tiefblau. Diese Farbe ist auch nach mehreren Katalysezyklen stabil. Wahrscheinlich erfolgt eine reversible Koordination von Polyethergruppen an den Cobaltzentren unter teilweiser Verdrängung von CO-Molekülen.

Im Gegensatz zu den bekannten wasserlöslichen Katalysatoren auf Phosphanbasis konnten wir einen Katalysator synthetisieren, der die Eigenschaften eines Zweiphasenkatalysators über σ -gebundene Molekülfragmente enthält. Durch Veränderungen des Katalysators an der Silanoleinheit sollten auch andere gewünschte Eigenschaften modifiziert oder mehrere Eigenschaften miteinander verknüpft werden können. Die Einführung von chiralen Substituenten wird zur Zeit untersucht.

Experimentelles

Reaktion von **1** mit Alkoholen zu **3a–c**: 0.574 g (1 mmol) **1** werden in 10 mL des Alkohols aufgenommen und 48 h unter CO-Atmosphäre bei 25 °C gerührt. Anschließend wird der überschüssige Alkohol im Hochvakuum abdestilliert. Die Verbindungen **3a–c** können in Form violetter Öle isoliert werden und sind nicht mit Wasser mischbar; sie zeigen im IR-Spektrum die für Tris(tricarbonylcobalto)methylidinderbindungen typischen Banden ($\bar{\nu}$: 2025(w), 2037(s), 2055(ss) cm^{-1}).

Reaktion von **1** mit Polyethylenglykol 400 zu **4**: 0.574 g (1 mmol) [Tris(tricarbonylcobalto)methylid]trichlorsilan **1** werden in 10 mL Polyethylenglykol 400 aufgenommen und 24 h lang unter CO-Atmosphäre auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird vom Bodensatz filtriert. Der Co-Gehalt beträgt 13.75 g/L (ermittelt durch Atomabsorptionsspektroskopie).

Hydroformylierung von 1-Hexen: Die Katalysatortests werden in einem 100-mL-Laborautoklaven durchgeführt. Bei einer typischen Reaktion werden unter Stickstoff 2 mL der Verbindung **4**, die in Polyethylenglykol gelöst ist (Co-Gehalt siehe Tabelle 1), vorgelegt und mit 2 mL (16 mmol) 1-Hexen versetzt. Der Autoklav wird dann mit 70 bar eines Gemisches (1/1) aus CO und H_2 befüllt. Der Ansatz wird unter Rühren für 8 h auf 120 °C erwärmt. Nach der Reaktion trennen sich die Phasen innerhalb von etwa 2 h. Durch Zugabe von Pentan kann die Phasentrennung beschleunigt werden. Die Produktphase wird abgetrennt und die Produkte werden gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben und durch GC-MS analysiert. Die Ausbeute an Aldehyden wird gaschromatographisch (DB-5, 30 m) bestimmt, wobei Heptan als interner Standard verwendet wird. Die Polyethylenglykolphase, die den Katalysator enthält, kann für weitere Katalysezyklen eingesetzt werden. Katalysatortests mit **2** werden analog durchgeführt, wobei die in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Eingegangen am 19. Oktober 1995 [Z 8486]

Stichworte: Carbonylkomplexe · Cobaltverbindungen · Hydroformylierungen · Siliciumverbindungen · Zweiphasenkatalyse

- [1] a) E. G. Kuntz, Fr. Patent 2314910 (20. Juni 1975) Rhône Poulenc; b) B. Cornils, EP-B 0107006 (2. Mai 1984), Ruhrchemie AG.
- [2] a) W. Keim, T. M. Shryne, R. S. Bauer, H. Chung, P. W. Glockner, H. van Zwet, DE-P 2054009 (1969), SHELL Int. Res.; b) W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **1984**, 56, 850–853.
- [3] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588–1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524–1544; b) P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 219–284.
- [4] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72.
- [5] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1709–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1574–1577.
- [6] D. Seyferth, C. Nivert Rudie, M. Ozolins Nestle, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 178, 227–247.

- [7] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{80}\text{H}_{24}\text{Co}_{24}\text{O}_{96}\text{Si}_8$, $M_r = 4160.03$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1568.9(3)$, $b = 1585.8(3)$, $c = 1591.8(3)$ pm, $\alpha = 117.960(10)^\circ$, $\beta = 103.050(10)^\circ$, $\gamma = 90.490(10)^\circ$, $V = 3.3775(11)$ nm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.045$ Mg/m³, $F(000) = 2032$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 293(2)$ K, Absorptionskoeffizient = 3.043 mm⁻¹, Kristallabmessungen: $0.50 \times 0.40 \times 0.20$ mm³, gemessener θ -Bereich 2.56 bis 22.51°, von den 17384 Reflexen sind 8820 unabhängig; endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0506$, $wR2 = 0.1333$, R -Werte (sämtliche Daten): $R1 = 0.0582$, $wR2 = 0.1440$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] H. Ishida, J. L. Koenig, K. C. Gardner, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 5748–5751.
- [9] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670–671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 599–601.
- [10] S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, R. I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 287–295.
- [11] P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 240–248.
- [12] N. W. Duffy, B. H. Robinson, K. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2821–2825.
- [13] Y. Amrani, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **1984**, 24, 231–233.
- [14] R. C. Ryan, C. U. Pittman, Jr., J. P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1986–1988.
- [15] G. Balavoine, J. Collin, J. J. Bonnet, G. Lavigne, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, 429–439.
- [16] J. Collin, C. Jossart, G. Balavoine, *Organometallics* **1986**, 5, 203–208.
- [17] H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2931–2936.
- [18] M.-J. Don, H.-Y. Chien, M. G. Richmond, *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 133–140.
- [19] K. Yang, H.-Y. Chien, M. G. Richmond, *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 159–166.
- [20] G. Süß-Fink, G. Meister, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 41–134.
- [21] Als Hauptprodukte wurden 1-Heptanal, 2-Methylhexanal und 2-Ethylpentanal nachgewiesen. Eine Hydrierung von 1-Hexen und den Aldehyden zu Alkoholen war unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu beobachten. Bei längeren Reaktionszeiten konnten geringe Mengen Aldehydkondensationsprodukte und Oxidationsprodukte nachgewiesen werden (< 6%).

Synthese und Struktur eines Digallans mit Tris(trimethylsilyl)silyl- und Chlorsubstituenten**

Gerald Linti* und Wolfgang Köstler

Elementorganische Verbindungen des zweiwertigen Galliums mit Gallium-Gallium-Bindung sind vor allem in Form von Tetraorgano-Derivaten $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Ga}_2\}_2^{[1]}$ und $[\text{Aren}_2\text{Ga}]_2^{[2,3]}$ (Aren = 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl) strukturell untersucht. Bereits länger bekannt sind Gallium(II)-halogenide mit Metall-Metall-Bindung als Donor-Addukte wie $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan^[4] oder als Hexahalogenodigallate $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ^[5]. Bislang wurden noch keine gemischt substituierten Digallane $\text{R}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_2$ isoliert. Diese wären aber, wie ein Blick auf die entsprechenden Borverbindungen^[6] zeigt, ideale Edukte für die Synthese neuartiger Gallium(II)-Derivate. Verbindungen mit Gallium-Silicium-Bindung sind wenig untersucht worden^[7–9]; mit raumfüllenden Silylsubstituenten konnten einige Metall(i)- und -(II)-Derivate von Elementen der 13. Gruppe stabilisiert und isoliert werden: $[\text{MSiR}_3]_4$ ($M = \text{Al}$, $R = t\text{Bu}^{[10]}$; $M = \text{Ga}$, $R = \text{SiMe}_3^{[11]}$), $\{[(\text{SiMe}_3\text{Si})_2\text{Ti}]_2\}^{[12]}$. Wir berichten hier über die Verwendung des Tris(trimethylsilyl)silyl(Hyper-silyl)-Restes zur Darstellung silylsubstituierter Digallane.

[*] Dr. G. Linti, Dipl.-Chem. W. Köstler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/608-4854
E-mail: linti@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Zur Chemie des Galliums, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Schnöckel für seine Unterstützung sowie Prof. Dr. D. Fenske und Prof. Dr. P. Klüfers für die Sammlung der Diffraktometer-Datensätze. – 6. Mitteilung: [11].