

Benzylgalliumverbindungen. Koordination von Benzyliganden in Cs[(PhCH₂)₂GaF₂]

Bernhard Neumüller* und Frank Gahlmann

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Eingegangen am 12. Februar 1993

Key Words: Gallium compounds / Gallane, tribenzyl- / Gallane, dibenzyl(benzyloxy)- / Gallate, dibenzyldifluoro-

Benzylgallium Compounds. Coordination of Benzyl Ligands in Cs[(PhCH₂)₂GaF₂]

Dissolving (PhCH₂)₃Ga (**1**) in THF yields the complex [(PhCH₂)₃Ga · THF] (**2**). Reaction of **1** with dry oxygen in toluene at -78°C leads to [(PhCH₂)₂GaOCH₂Ph]₂ (**3**), which is also formed from **1** and PhCH₂OH. The salts K[(PhCH₂)₂GaF₂] (**5**) and Cs[(PhCH₂)₂GaF₂] (**6**) were obtained from (PhCH₂)₂GaCl (**4**) and KF or CsF, respectively, in acetonitrile. Crystal structures were determined for **2**, **3**, **6** and {[(PhCH₂)₂GaCl]₂ · toluene} (**7**). Gallane **2** is a chiral monomeric complex in the solid state.

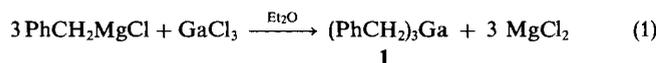
The benzyl substituents create a propeller-shaped molecule with a counterclock-wise orientation of the ligands. **3** and **7** are crystallizing as centrosymmetrical dimers with Ga₂X₂ rings (X = O, Cl). **6** consists in infinite chains of {Cs[(PhCH₂)₂GaF₂]}₂ units with Cs-F contacts. In addition to the Cs-F interaction, the coordination of each Cs⁺ ion by two phenyl rings in a η⁶-fashion is observed.

Die Verwendung von Benzyliganden in der organometallischen Chemie von Gallium und Indium führte zu einer Reihe sehr interessanter Ergebnisse^[1-3,7]. So konnte der Nachweis einer Kettenbildung in festem (PhCH₂)₃In durch zusätzliche η²-Koordination von Phenylkohlenstoffatomen erbracht werden^[1].

In dieser Arbeit berichten wir über die Rolle von Benzylsubstituenten, speziell, welchen Einfluß sie auf Struktur und Reaktionen in Organogalliumfluoriden ausüben.

Synthese und Eigenschaften von (PhCH₂)₃Ga (**1**), [(PhCH₂)₃Ga · THF] (**2**), [(PhCH₂)₂GaOCH₂Ph]₂ (**3**) und M[(PhCH₂)₂GaF₂] [M = K (**5**), Cs (**6**)]

Über die Darstellung von **1** durch Zersetzung von Organogallium-Dioxan-Komplexen wurde erstmals 1967 berichtet^[5,6]. Wir haben nun ein vereinfachtes Verfahren entwickelt, das zu höheren Ausbeuten führt [Gleichung (1)].

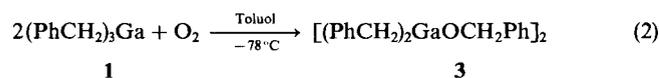


1 wird nach Aufarbeitung mit 79% Ausbeute erhalten und ist ein äußerst hydrolyseempfindlicher, in Toluol löslicher Feststoff.

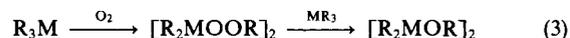
Lösen von **1** in THF ergibt [(PhCH₂)₃Ga · THF] (**2**), das in großen farblosen Kristallen isoliert wird.



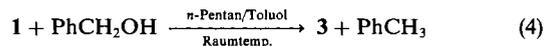
Mit Sauerstoff reagiert **1** augenblicklich. Wird die Reaktion bei -78°C in Toluol geführt, erhält man das dimere Diorganogalliumalkoxid **3** nach Gleichung (2).



Es ist bekannt, daß die Oxidation mit molekularem Sauerstoff in mehreren Schritten abläuft, wobei als Zwischenstufen Peroxide der Form [R₂MOOR]₂ (M = Ga, In) gemäß Bruttogleichung (3) gebildet werden^[8-11].



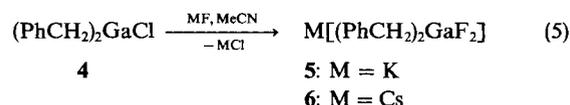
Das intermediäre Peroxid ist von uns selbst nach Variation der Reaktionsbedingungen nicht gefunden worden; bei tiefen Temperaturen wird sofort **3** gebildet. **3**, ein in Toluol löslicher farbloser Feststoff, kann nach Aufarbeitung in 97% Ausbeute isoliert werden. Mit 90% Ausbeute entsteht **3** durch Umsetzung von **1** mit Benzylalkohol nach Gleichung (4).



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewinnt man durch langsames Kristallisieren von **3** aus Toluol. Nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol liegt **3** in Lösung als Dimer vor.

Bei Fluoridierungen von *i*Pr₂InCl mit Alkalimetallfluoriden beobachteten wir, daß mit KF in glatter Reaktion *i*Pr₂InF entsteht, während mit CsF das Polymer [(*i*Pr₂InF)₃(CsF · 2 MeCN)] isoliert wird^[4,12].

Wird **4** mit KF bzw. CsF in Acetonitril zur Reaktion gebracht, erhält man in beiden Fällen direkt die Difluorodibenzylgallate **5** und **6** in guter Ausbeute nach Gleichung (5).



5 und **6** sind farblose, hydrolyseempfindliche, in MeCN lösliche Feststoffe.

3, 5 und 6 zeigen sehr ähnliche chemische Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die Werte der Methylenprotonensignale von $\delta = 1.77$ (3, C_6D_6), 1.70 (5, CD_3CN) und 1.64 (6, CD_3CN) liegen im gleichen Bereich wie der Wert von 1 ($\delta = 1.68$, CD_3CN). Die Signale sind für 1 und 2 in C_6D_6 nach tiefem Feld verschoben ($\delta = 2.04$ und 1.96). Diese Tendenz ist ebenfalls für das ^{13}C -NMR-Signal des Methylenkohlenstoffatoms von 1 zu beobachten [1 (C_6D_6): $\delta = 25.1$, 1 (CD_3CN): 22.4, 2 (C_6D_6): 22.8, 3 (C_6D_6): 22.8, 5 (CD_3CN): 22.1, 6 (CD_3CN): 22.3]. Die ^{19}F -NMR-Spektren von 5 und 6 in CD_3CN zeigen die auch für Organogallium-(indium)fluoride charakteristischen Werte von $\delta = -177.6$ und -171.1 [2–4, 12].

Die Lage der asymmetrischen und der symmetrischen Ga–C-Valenzschwingung in den IR-Spektren von 1, 2, 3, 5 und 6 ist nur wenig von den Substituenten beeinflusst (1: 552; 2: 544; 3: 546, 540; 5: 558, 548; 6: 555, 545 cm^{-1}). Den Ga–O-Ringschwingungen [6, 13] in 3 kann man die Banden bei 508 und 483 cm^{-1} zuordnen. Da die Ga-Atome in 5 und 6 tetraedrisch koordiniert sind, müßten jeweils zwei Banden für die asymmetrische und die symmetrische Ga–F-Valenzschwingung zu beobachten sein. In 5 und 6 werden zwei

Absorptionen bei 513 und 485 bzw. 519 und 483 cm^{-1} gefunden.

Interessant sind die Ergebnisse der EI-Massenspektren. Sowohl bei 5 als auch bei 6 wird das Fragment $[(\text{PhCH}_2)_2\text{GaF}_2\text{M}_2]^+$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) als höchste Masse beobachtet, das man als Ausschnitt der polymeren Ketten, in denen die Metallgallate kristallisieren, betrachten kann.

Kristallstrukturanalysen von $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ga} \cdot \text{THF}]$ (2), $[(\text{PhCH}_2)_2\text{GaOCH}_2\text{Ph}]_2$ (3) und $\{[(\text{PhCH}_2)_2\text{GaCl}]_2 \cdot \text{Toluol}\}$ (7)

Die kristallographischen Daten von 2, 3, 6 und 7 sind in Tab. 1 aufgeführt. Tab. 2 zeigt ausgewählte Bindungsparameter von 7.

2 liegt als chirales Molekül im Festkörper vor und kristallisiert in der Raumgruppe R3. Die THF-Moleküle sind aufgrund der dreizähligen Achse, auf der die Ga- und O-Atome liegen, stark fehlgeordnet, während die Geometrie der PhCH_2 -Liganden eindeutig ist. Die Benzylgruppen sind so um eine dreizählige Drehachse angeordnet, daß ein propellerartiger Aufbau eines Moleküls von 2 resultiert (vgl.

Tab. 1. Kristallographische Daten der Verbindungen 2, 3, 6 und 7

	2	3	6	7
Kristall-Parameter				
Empirische Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{GaO}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Ga}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cs}_2\text{F}_4\text{Ga}_2$	$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Ga}_2$
Formelgewicht [g/mol]	415.22	718.23	845.78	667.02
Kristalldimensionen [mm]	$0.55 \times 0.7 \times 0.6$	$0.5 \times 0.25 \times 0.15$	$0.4 \times 0.75 \times 0.1$	$0.7 \times 0.3 \times 0.15$
Meßtemperatur [K]	203	203	203	203
Raumgruppe	trigonal, R3 (Nr. 146 [34])	triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2)	orthorhombisch, Pca2 $\bar{1}$ (Nr. 29)	triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	1055.5 (3)	966.98 (9)	1951.0 (1)	604.6 (2)
b [pm]		980.3 (2)	609.5 (4)	1651.2 (3)
c [pm]	1684.8 (2)	1041.1 (2)	2426.6 (5)	1656.6 (3)
α [°]		70.20 (2)		105.42 (3)
β [°]		73.73 (1)		97.82 (3)
γ [°]		77.53 (1)		93.30 (3)
V [pm $^3 \cdot 10^6$]	1625.5 (7)	883.3 (3)	2886 (2)	1571.8 (7)
Z	3	1	4	2
$d_{\text{rönt}}$ [g/cm 3]	1.228	1.35	1.946	1.409
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [cm $^{-1}$]	12.8	15.6	44.0	19.1
Meßparameter				
Scan-Methode	ω	ω	ω	ω
Scan-Breite [°]	$1.38 + 0.8 \text{tg}\theta$	$2.0 + 0.35 \text{tg}\theta$	1.0	$1.7 + 0.35 \text{tg}\theta$
Meßbereich [°]	$5.56 \leq 2\theta \leq 52.6$	$4 \leq 2\theta \leq 50$	$2 \leq 2\theta \leq 50$	$4 \leq 2\theta \leq 50$
unabhängige Reflexe	765	2818	3211	5507
Meßwerte mit $F_0 >$	$3\sigma(F_0)$: 762	$3\sigma(F_0)$: 2248	$4\sigma(F_0)$: 3137	$4\sigma(F_0)$: 3778
Strukturrechnung				
Strukturlösung	dir. Methoden	dir. Methoden	dir. Methoden	dir. Methoden
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	numerisch	numerisch
H-Atome	die Lagen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert			
Restriktionen	keine H-Atome von THF-Molekülen		C15, C21, C31, C36, C41, C44 isotrop	
R	0.033	0.043	0.077	0.069
R_w mit $w = 1/\sigma^2(F_0)$	0.032	0.029	0.076	0.054

Abb. 1). Dabei stehen die Ebenen der Phenylringe senkrecht zur Ebene A, gebildet aus C1, C1a und C1b. Das zentrale Metallatom liegt 39 pm über der Ebene A auf der dreizähligen Achse. Alle Phenylgruppen sind gegen den Uhrzeigersinn gestellt; wir erwarten, daß die von uns gemessene chirale Anordnung durch spontane „Enantiomerentrennung“ bei der Kristallisation entstanden ist. Aufgrund der Beweglichkeit der Benzylgruppen von **2** in Lösung wird im Kristallkuchen auch die andere Form vorliegen.

7 existiert in zwei kristallographisch unabhängigen zentrosymmetrischen dimeren Einheiten, die sich hauptsächlich in der räumlichen Anordnung der Benzylgruppen unterscheiden (Abb. 2). Die Ga–Cl-Abstände der planaren Vierringe sind mit 239.7(3) (Ga1–Cl1), 238.7(2) (Ga1–Cl1a), 238.6(2) (Ga2–Cl2) und 239.5(3) pm (Ga2–Cl2a) als typisch für μ_2 -verbrückende Cl-Liganden in Ga–Cl-Verbindungen

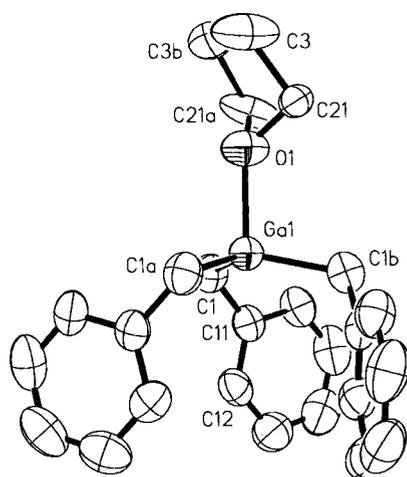


Abb. 1. Darstellung eines Moleküls von **2** (ohne H-Atome, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm]: Ga1–O1 206.9(7), Ga1–Cl1 198.1(6), C1–C11 149.3(7), C11–C12 138.3(7), C11–C16 137.9(8), C12–C13 138.4(8), C13–C14 137.7(9), C14–C15 138(1), C15–C16 136.5(9); ausgewählte Winkel [°]: O1–Ga1–Cl1 101.3(1), C1–Ga1–Cl1a 116.2(2), Ga1–Cl1–C11 111.3(4), C1–C11–C12 120.9(5), C1–C11–C16 120.5(5)

zu bezeichnen. So werden ähnliche Werte in den vergleichbaren Ga–Cl-Vierringkomplexen [Me₂GaCl]₂ [237.8(4) pm, Gasphasenelektronenbeugung]^[14], [tBuGaCl₂]₂ [233.8(2), 234.6(2) pm]^[11], [tBuGa(Cl)P(H)(2,4,6-tBu₃C₆H₂)₂]₂ [239.7(2) pm]^[15], [(Me₅C₅)₂GaCl]₂ [243.2(7), 249.9(8) pm]^[16], [Me₅C₅GaCl₂]₂ [235.2(3), 237.3(3) pm]^[16] und im polymeren [(2,4,6-Me₃C₆H₂)GaCl₂]_n [236.3(3) pm]^[17] gemessen. Die Ga–Cl-Vierringe sind leicht rautenförmig verzerrt, wobei der größere Winkel immer am Cl-Atom [Ga1–Cl1–Ga1a 90.57(9), Ga2–Cl2–Ga2a 91.28(8)°] und der kleinere Winkel am Ga-Atom [Cl1–Ga1–Cl1a 89.43(9), Cl2–Ga2–Cl2a 88.72(8)°] beobachtet wird^[11,15,16].

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **7**

Ga1–Cl1	239.7(3)	Cl1–Ga1–Cl1a	89.43(9)
Ga1–Cl1a	238.7(2)	Ga1–Cl1–Ga1a	90.57(9)
Ga1–Cl	192.1(9)	Cl1–Ga1–Cl	102.8(3)
Ga1–C2	196.9(8)	Cl1–Ga1–C2	108.8(3)
C1–C11	150(1)	C1–Ga1–C2	135.1(4)
C2–C21	149(1)	C1–Ga1–Cl1a	106.6(3)
Ga2–Cl2	238.6(2)	C2–Ga1–Cl1a	104.8(2)
Ga2–Cl2a	239.5(3)	Ga1–Cl–Cl1	116.0(6)
Ga2–C3	195.3(8)	Ga1–C2–C21	114.8(6)
Ga2–C4	193.0(8)	Cl2–Ga2–Cl2a	88.72(8)
C3–C31	150(1)	Ga2–Cl2–Ga2a	91.28(8)
C4–C41	148(1)	Cl2–Ga2–C3	106.9(2)
		Cl2–Ga2–C4	105.1(3)
		C3–Ga2–C4	135.2(4)
		C3–Ga2–Cl2a	103.0(3)
		C4–Ga2–Cl2a	108.1(3)
		Ga2–C3–C31	114.8(6)
		Ga2–C4–C41	116.9(6)

Auch in anderen Gallium-Heteroatom-Vierringverbindungen liegen die größeren Winkel immer am elektronegativeren Heteroatom, z. B. Lit.^[11,18–20]. In **3** wurde der Wert für Ga1–O1–Ga1a zu 100.1(1)° bestimmt [O1–Ga1–O1a 79.9(1)°]. Die vier Ringatome in **3** bilden hier ebenfalls einen

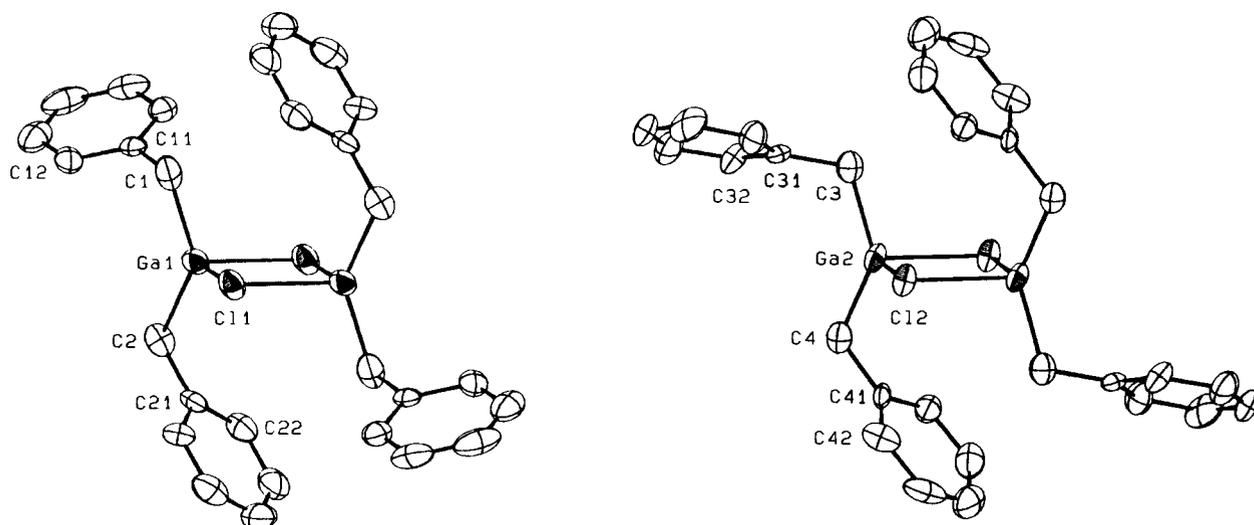


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **7** (ohne H-Atome, 50% Wahrscheinlichkeit)

planaren, rautenförmig verzerrten und zentrosymmetrischen Ring, bei welchem die Benzylsubstituenten windradartig um das Inversionszentrum angeordnet sind (vgl. Abb. 3)^[1,3].

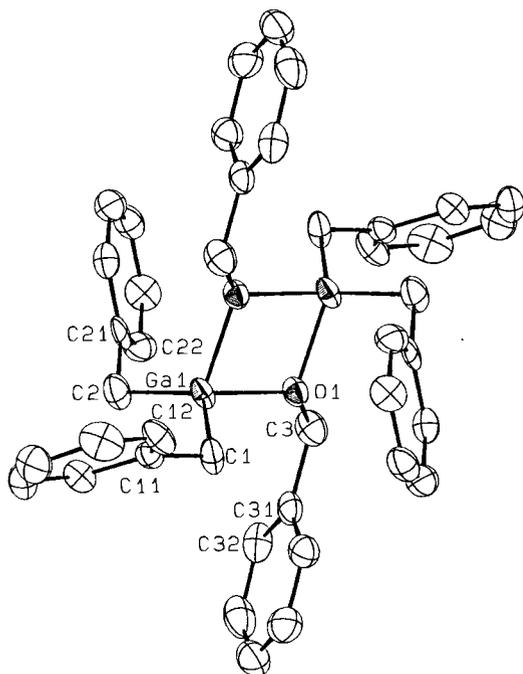


Abb. 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** (ohne H-Atome, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm]: Ga1...Ga1a 299.1(1), O1–Ga1 195.0(2), Ga1–O1a 195.1(2), Ga1–C1 196.5(4), Ga1–C2 198.5(4), O1–C3 142.6(5), C1–C11 149.4(6), C2–C21 149.4(6); ausgewählte Winkel [°]: O1–Ga1–O1a 79.9(1), Ga1–O1–Ga1a 100.1(1), O1–Ga1–C1 109.7(2), O1–Ga1–C2 111.8(2), O1a–Ga1–C1 110.6(2), O1a–Ga1–C2 110.5(2), C1–Ga1–C2 125.2(2), Ga1–O1–C3 126.8(2), Ga1a–O1–C3 123.3(2), Ga1–C1–C11 116.7(3), Ga1–C2–C21 113.8(3), O1–C3–C31 111.8(3)

Die verglichen mit **7** stärkere Verzerrung des Rings in **3** ist aufgrund des härteren Donoratoms Sauerstoff zu erwarten. In Verbindungen wie $(t\text{Bu}_2\text{GaOtBu})_2$ [Ga1–O1–Ga1a 103.9(1), O1–Ga1–O1a 76.1(1)°]^[11] und $(\text{Cp}_2\text{GaOEt})_2$ [Ga1–O1–Ga1a 100.5(2), O1–Ga1–O1a 79.5(2)°]^[20] sind die Verhältnisse sehr ähnlich. Die nichtplanare Koordinationsgeometrie des Atoms O3 (Winkelsumme an O3 350.2°) kommt durch das Herausdrängen des OCH_2Ph -Fragments aus der zentralen Ebene zustande; der Abstand von C3 von der Ringebene beträgt 64 pm. Die Ga–O-Bindungslängen in **3** von 195.0(2) und 196.5(4) pm sind gut vergleichbar mit bisher publizierten Abständen in Verbindungen, die μ_2 -verbrückende O-Atome^[11,20] enthalten. Der Ga1–O1-Abstand von 206.9(7) in **2** ist nur etwa 10 pm länger, was auf eine starke Gallan-Solvens-Bindung hindeutet. Wie bei Gallium- und Indium-organischen Verbindungen oft beobachtet wird, bedingt ein kleiner Ringinnenwinkel am Metallatom einen stark aufgeweiteten exocyclischen C–M–C-Winkel^[11,20–23], bei **3** beträgt der Wert C1–Ga1–C2 125.2(2)°. Noch größere Abweichungen vom Tetraederwinkel liegen in **7** vor, nämlich 135.1(4) (C1–Ga1–C2) und 135.2(4)° (C3–Ga2–C4). Die in **2**, **3** und **7** gefundenen Ga–C-Bindungslängen [**2**: 198.1(6), **3**: 196.5(4), 198.5(4), **7**: 192.1(9)–196.9(8) pm] sind charak-

teristisch für Ga-Verbindungen mit KZ 4 und 5 des Metallatoms^[6]. Durch die Vierringgeometrie in **3** wird ein kurzer Ga1...Ga1a-Abstand von 299.1(1) pm erzwungen, der zwischen einer Ga–Ga-Einfachbindung mit 240–250 pm^[24,25] und der Summe der van-der-Waals-Radien von 380 pm liegt. Eine bindende Gallium-Gallium-Wechselwirkung ist aber nicht zu erwarten^[26].

Kristallstrukturanalyse von $\text{Cs}[(\text{PhCH}_2)_2\text{GaF}_2]$ (**6**)

In einer topologischen Betrachtungsweise wird das Grundgerüst von **6** aus zwei 180° zueinander angeordneten Einheiten $\text{Cs}[(\text{PhCH}_2)_2\text{GaF}_2]$ aufgebaut. Der Zusammenhalt der so gebildeten Struktur wird durch Cs–F-Wechselwirkungen gewährleistet. Es erfolgt eine Aneinanderreihung der annähernd planaren $\{\text{Cs}[(\text{PhCH}_2)_2\text{GaF}_2]\}_2$ -Strukturelemente unter Ausbildung zusätzlicher größerer Cs–F-Vierlinge. An der Schnittlinie zweier Vierringe wird ein Winkel von 40° gemessen, so daß gewellte Schichten von CsF resultieren. Die viergliedrigen Cs–F-Ringe sind annähernd zentrosymmetrisch, doch läßt die Packung der Stränge in **6** ein zentrosymmetrisches Modell in der Raumgruppe *Pbcm* nicht zu. Innerhalb des kleineren Vierrings (Cs1, F1, Cs2, F3) betragen die Cs–F-Abstände zwischen 293(1) und 310(1) pm. Im kristallinen CsF wurde ein Wert von 300.5 pm gefunden^[27]. Die „Seitenführungen“ im Bereich der größeren Cs–F-Vierringe betragen 357(1) (Cs1–F1a) und 346(1) pm (Cs2–F3b), sind also ca. 60 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von ca. 410 pm. Zusätzlich wird der größere Vierring durch Wechselwirkungen von Cs1 mit F2a bzw. F4 [293(1) bzw. 349(1) pm] und von Cs2a mit F4 bzw. F2a [291(1) bzw. 343(1) pm] fixiert. Damit erreichen Cs1 und Cs2 die Koordinationszahl sieben (vgl. Abb. 4).

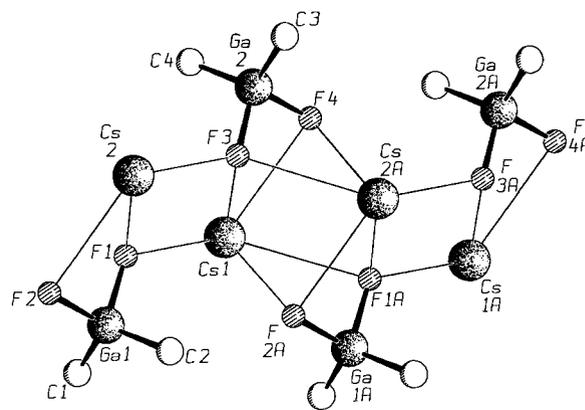


Abb. 4. SCHAKAL-Darstellung eines Kettenausschnittes von **6** (ohne Phenylringe)

Die Koordinationssphäre von Cs1 und Cs2 ist damit aber noch unvollständig. Für eine zusätzliche Abschirmung der Caesium-Ionen nach außen sorgen η^6 -koordinierende Phenylgruppen der Benzylgruppen. Cs1 wird von C41–C46 (Mittelwert 361 pm) bzw. C11a–C16a (Mittelwert 376 pm) und Cs2 von C21–C26 (Mittelwert 365 pm) bzw. C31b–C36b (Mittelwert 378 pm) koordiniert (vgl. Abb. 5).

Damit sind die Cs–C-Abstände ca. 40–55 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 417 pm. In CsCH₃ liegen die Cs–C-Abstände bei 353 pm^[28], während *N*-Caesiocarbazol · (*N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin) Mittelwerte von 341–351 pm aufweist^[29]. Die Phenylringe sind an den Metallzentren 72 (Cs1) bzw. 76° (Cs2) gegeneinander geneigt. Der Zusammenhalt durch die hauptsächlich elektrostatischen Wechselwirkungen der Cs–F- und Cs–C-Kontakte ist so stark, daß Cs···Cs- [Cs1···Cs2a 428.5(3), Cs1···Cs2 482.9(3) pm] und Cs···Ga-Abstände [Cs1···Ga1a 397.1(4), Cs1···Ga2 393.2(5), Cs2···Ga1 390.1(4), Cs2···Ga2b 395.3(4) pm] ausgebildet werden, die z.T. viel kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (Cs···Cs 494, Cs···Ga 437 pm) sind. Das Cs–F-Grundgerüst wird von den organischen Liganden so abgeschirmt, daß eine Kettenbildung nur in Richtung [010] möglich ist (vgl. Abb. 6). Signifikante Kontakte zwischen den einzelnen Ketten werden nicht beobachtet. Für die Ga–F-Bindungslängen von 183(1)–186(1) pm liegen noch keine Vergleichsdaten aus dem Bereich der Gallium-organischen Chemie vor, sie sind jedoch in Übereinstimmung mit Abständen, die in gänzlich anderen Systemen (z.B. Na₂CuGaF₇) gefunden worden sind^[27,37].

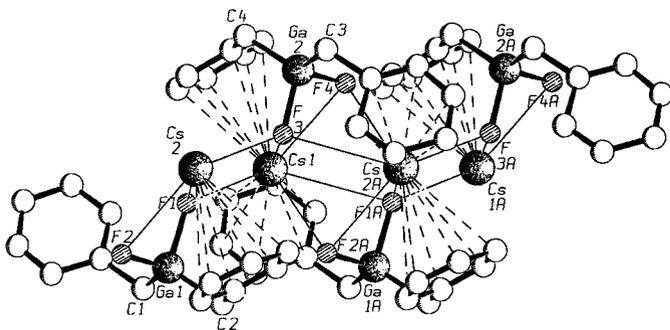


Abb. 5. Kettenausschnitt von **6** mit Koordination der Cs⁺-Ionen durch die Phenylringe

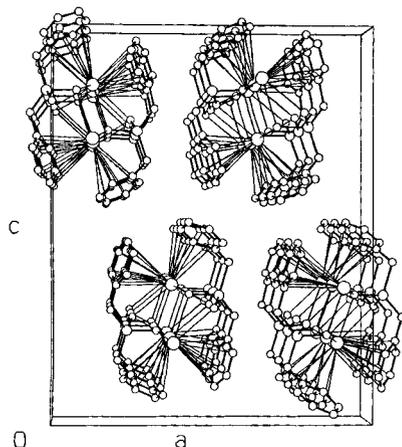


Abb. 6. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **6** (Blick entlang der Kettenbildungsrichtung [010])

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige finanzielle Un-

terstützung. Der Firma *Hoechst/Knapsack* sei für Chemikalien-spenden gedankt.

Experimenteller Teil

¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR: Bruker AC-300 (¹H: 300.134, ¹³C: 75.469, ¹⁹F: 282.409 MHz). – IR: Bruker IFS-88 (CsI- und Polyethylen-Scheiben). – Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli (alle Proben wurden unter Argon in Schmelzpunktröhrchen eingeschmolzen; die Werte sind unkorrigiert). – EI-MS: Varian CH 7a. – Röntgenstrukturanalysen^[35]: Zur Sammlung der Reflexintensitäten wurden die Vierkreisdiffraktometer CAD4 (2, 3 und 7) und P4 (6) der Firmen Enraf-Nonius bzw. Siemens verwendet (Mo-K_α-Strahlung mit Graphitmonochromator). Die Darstellung der Bindungslängen und -winkel, Berechnung von U_{eq} und Zeichnung der Molekül- und Kristallstruktur erfolgten mit Hilfe der Programme PLATON^[30], ORTEP^[31], SHELXTL-PLUS^[32] und SCHAKAL^[33]. Die Lösungen (Direkte Methoden) und Verfeinerung der Strukturen wurden mit dem Programmpaket SHELXTL-PLUS durchgeführt.

Alle Geräte wurden unter Evakuieren ausgeheizt. Der Druckausgleich erfolgte mit Reinstargon. Zur Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurden gängige Methoden angewendet^[36]. (PhCH₂)₂GaCl^[3] wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.

Darstellung von (PhCH₂)₃Ga (1): Eine aus 3.28 g Mg (0.135 mol) und 15.5 ml (0.135 mol) PhCH₂Cl hergestellte Grignard-Reagenz-Lösung in 100 ml Et₂O wird während 60 min bei Raumtemp. zu einer Lösung von 7.92 g (0.045 mol) GaCl₃ in 100 ml Et₂O getropft. Die Reaktion bewirkt ein heftiges Sieden des Ethers. Es wird 2 h nachgerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 70 ml Toluol aufgenommen und die Mischung filtriert. Das Toluol wird i. Vak. entfernt und der Feststoff in *n*-Pentan/Toluol gelöst. Nach Abkühlen der Lösung fällt **1** in farblosen, blättchenartigen Kristallen aus: 12.2 g (79%), Schmp. 104–105°C. – Kryoskopische Molmassebestimmung (Benzol, *c* = 0.0218 M): 360 g/mol, *n* = 0.95. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.04 (s, 2H, –CH₂–), 6.76–7.04 (m, 5H, Ph). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 25.1 (–CH₂–), 123.1 (C-4), 127.9 (C-2, –6), 128.8 (C-3, –5), 143.7 (C-1). – IR (Nujol, cm^{–1}): ν̄ = 2732 m, 2671 m, 2631 m, 2591 m, 2412 m, 2395 m, 2309 m, 2282 m, 2205 w, 2093 w, 2005 m, 1988 w, 1960 m, 1927 vw, 1877 m, 1807 m, 1877 m, 1807 m, 1756 w, 1786 w, 1660 m, 1597 s, 1549 m, 1256 s, 1207 vs, 1179 vs, 1085 vs, 1030 vs, 997 vs, 896 vs, 819 s, 801 vs, 755 vs, 698 vs, 663 s, 620 m, 589 s, 552 s (ν_{Ga–C}), 455 vs, 395 s, 336 m, 237 s, 200 m, 174 s, 133 s, 111 m. – EI-MS (70 eV), *m/z* (%): 342 (1.78) [M⁺], 251 (38.70) [(M – CH₂Ph)⁺], 160 (15.84) [(M – 2 CH₂Ph)⁺], 91 (97.56) [(CH₂Ph)⁺], 69 (100) [Ga⁺]. – C₂₁H₂₁Ga (343.1): ber. C 73.51, H 6.17; gef. C 71.31, H 6.33.

Darstellung von [(PhCH₂)₃Ga · THF] (2): **1** wird in THF gelöst, die Lösung eingengt und **2** bei Raumtemp. zur Kristallisation gebracht, wobei es nahezu quantitativ gewonnen werden kann. Schmp. 112–113°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.96 (s, 2H, –CH₂–), 6.86–7.11 (m, 5H, Ph), 2.88, 0.79 (8H, THF). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 22.8 (–CH₂–), 122.4 (C-4), 127.7 (C-2, –6), 128.5 (C-3, –5), 145.9 (C-1), 24.9, 70.4 (THF). – IR (Nujol, cm^{–1}): ν̄ = 3058 m, 2726 w, 2677 w, 2628 vw, 2406 w, 2362 vw, 2334 vw, 2285 w, 2148 vw, 1999 w, 1954 w, 1940 w, 1873 w, 1862 w, 1808 w, 1742 w, 1716 vw, 1668 w, 1596 s, 1574 m, 1539 w, 1460 w, 1349 m, 1313 m, 1285 m, 1255 m, 1205 vs, 1180 m, 1074 vs, 1044 s, 1030 s, 1012 s, 997 s, 966 m, 918 m, 897 m, 861 m, 819 w, 797 m, 755 vs, 697 vs, 636 m, 620 m, 582 m, 544 m (ν_{Ga–C}), 462 s, 420 w, 323 w, 291 w, 284 w, 253 m, 225 m, 192 w, 185 w, 152 w, 145 w, 122 w, 106 vw. – C₂₅H₂₉GaO (415.2): ber. C 72.32, H 7.04; gef. C 71.95, H 7.29.

Tab. 3. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **6**

Cs1-F1	293 (1)	Ga1-F1	185 (1)
Cs1-F3	310 (1)	Ga1-F1	185 (1)
Cs1-F4	349 (1)	Ga1-F2	186 (1)
Cs1-F1a	357 (1)	Ga1-C1	189 (2)
Cs1-F2a	293 (1)	Ga1-C2	197 (2)
Cs2-F1	302 (1)	Ga2-F3	183 (1)
Cs2-F2	343 (1)	Ga2-F4	183 (2)
Cs2-F3	299 (2)	Ga2-C3	207 (2)
Cs2-F3b	346 (2)	Ga2-C4	193 (2)
Cs2-F4a	291 (1)	Cs1-C41	352 (2)
Cs1-C42	356 (2)	Cs1-C43	372 (3)
Cs1-C44	377 (3)	Cs1-C45	359 (3)
Cs1-C46	349 (2)	Cs1-C11a	373 (2)
Cs1-C12a	366 (2)	Cs1-C13a	373 (3)
Cs1-C14a	380 (2)	Cs1-C15a	382 (3)
Cs1-C16a	382 (3)	Cs2-C21	356 (2)
Cs2-C22	353 (2)	Cs2-C23	364 (3)
Cs2-C24	375 (2)	Cs2-C25	375 (3)
Cs2-C26	366 (2)	Cs2-C31b	372 (2)
Cs2-C32b	385 (2)	Cs2-C33b	387 (3)
Cs2-C34b	389 (3)	Cs2-C35b	370 (3)
Cs2-C36b	366 (3)		
F1-Cs1-F1a	139.4 (4)	C3-Ga2-C4	120.9 (8)
F1-Cs1-F3	73.1 (4)	Cs1-F1-Cs1b	139.4 (4)
F1-Cs1-F2a	91.6 (3)	Cs1-F1-Cs2	108.6 (4)
F1a-Cs1-F3	97.1 (3)	Cs1-F3-Cs2	104.8 (4)
F1-Cs2-F3	73.5 (4)	Cs1-F3-Cs2a	81.2 (4)
F1-Cs2-F3b	101.0 (4)	Cs2-F3-Cs2a	141.4 (4)
F3-Cs2-F3b	141.4 (4)	F1-Ga1-F2	93.5 (5)
F1-Ga1-C1	108.0 (8)	F1-Ga1-C2	108.0 (7)
F2-Ga1-C1	114 (1)	F2-Ga1-C2	110.3 (8)
C1-Ga1-C2	120 (1)	F3-Ga2-F4	92.7 (7)
F3-Ga2-C3	105.0 (7)	F3-Ga2-C4	111.0 (8)
F4-Ga2-C3	112.5 (7)	F4-Ga2-C4	110.9 (9)

Darstellung von [(PhCH₂)₂GaOCH₂Ph]₂ (3)

a) Eine Lösung von 1.32 g (3.8 mmol) **1** in 40 ml Toluol wird auf -78°C abgekühlt und 15 min über P₄O₁₀ getrockneter Sauerstoff durch die Mischung geleitet. Danach wird überschüssiger Sauerstoff i. Vak. entfernt und die zurückbleibende Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt; dabei kristallisiert das zurückbleibende farblose Öl spontan. Der Feststoff wird in *n*-Pentan/Toluol gelöst und die Lösung filtriert, wonach beim Abkühlen auf 5°C aus dem Filtrat farblose quaderförmige Kristalle wachsen: 1.34 g (97%).

b) Zu einer Lösung von 0.79 g (2.3 mmol) **1** in 30 ml *n*-Pentan/Toluol (2:1) werden während 30 min 0.24 ml (2.3 mmol) PhCH₂OH in 10 ml Toluol getropft. Es wird 20 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Beim Abkühlen kristallisiert **3** aus dem Filtrat in gut ausgebildeten Kristallen: 0.74 g (90%), Schmp. $90-91^{\circ}\text{C}$. – Kryoskopische Molmassebestimmung (Benzol, $c = 0.0134\text{ M}$) 831 g/mol, $n = 2.3$. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.77$ (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.02 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.76–7.12 (m, 15H, Ph). – ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 22.8$ ($-\text{CH}_2-$), 68.5 ($-\text{OCH}_2-$), 123.4 (C-4), 128.6 (C-4, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 128.1 (C-2, -6), 129.2 (C-2, -6, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 128.7 (C-3, -5), 128.9 (C-3, -5, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 142.9 (C-1), 139.7 (C-1, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$). – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3073\text{ m}$, 3013 s, 2861 vs, 2726 m, 1957 vw, 1933 vw, 1886 vw, 1875 vw, 1853 vw, 1820 vw, 1795 vw, 1764 vw, 1750 vw, 1596 s, 1457 vs, 1315 vw, 1263

vw, 1177 s, 1176 w, 1159 w, 1149 vw, 1107 s, 1097 vs, 1047 m, 1032 m, 1012 vs, 987 s, 920 w, 899 w, 830 w, 813 vw, 796 m, 753 vs, 727 m, 698 vs, 670 w, 636 s, 546 w ($\nu_{\text{Ga}-\text{C}}$), 540 w ($\nu_{\text{Ga}-\text{C}}$), 508 m ($\nu_{\text{Ga}-\text{O}}$), 483 m ($\nu_{\text{Ga}-\text{O}}$), 468 s, 405 m, 321 w, 294 w, 253 m, 219 m, 141 w. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 625 (8.26) [(M – PhCH₂)⁺], 443 (1.0) [(M – 3 PhCH₂)⁺], 427 (0.8) [(PhCH₂)₂Ga₂OCH₂Ph]⁺, 267 (1.82) [(PhCH₂GaOCH₂Ph)⁺], 251 (28.06) [(PhCH₂Ga)⁺], 160 (10.06) [(PhCH₂Ga)⁺], 91 (100) [(PhCH₂)⁺], 69 (39.63) [(Ga)⁺]. – C₄₂H₄₂Ga₂O₂ (718.2): ber. C 70.23, H 5.89; gef. C 69.93, H 5.91.

Darstellung von K[(PhCH₂)₂GaF₂] (5): Zu einer -15°C kalten Suspension von 0.76 g (13.1 mmol) KF in 30 ml MeCN wird eine Lösung von 1.5 g (5.2 mmol) **4** in 20 ml MeCN gegeben. Es wird 4 h bei -15°C und dann 30 h bei Raumtemp. gerührt. Im Verlauf fällt **5** als voluminöser weißer Niederschlag aus. Es wird filtriert und der Filterkuchen mit MeCN ausgelaugt. Aus dem Filtrat kristallisiert **5** in farblosen, sehr feinen Nadeln: 1.02 g (60%), Schmp. 191°C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 1.70$ (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.78–7.03 (m, 5H, Ph). – ¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 22.1$ ($-\text{CH}_2-$), 122.5 (C-4), 128.1 (C-2, -6), 128.7 (C-3, -5), 146.6 (C-1). – ¹⁹F-NMR (CD₃CN): $\delta = -177.6$. – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3074\text{ s}$, 3054 s, 3020 vs, 2725 w, 2692 w, 2412 w, 2307 w, 2195 w, 2007 w, 1849 m, 1875 w, 1817 w, 1755 w, 1664 w, 1593 vs, 1556 m, 1456 vs, 1315 m, 1286 m, 1261 m, 1207 vs, 1182 m, 1153 m, 1108 vs, 1052 vs, 1027 s, 998 m, 982 m, 969 m, 905 m, 850 w, 828 m, 802 vs, 757 vs, 703 vs, 675 vs, 620 m, 604 m, 558 m ($\nu_{\text{Ga}-\text{C}}$), 548 m ($\nu_{\text{Ga}-\text{C}}$), 513 vs ($\nu_{\text{Ga}-\text{F}}$), 485 vs ($\nu_{\text{Ga}-\text{F}}$), 463 vs, 326 vw, 256 s, 241 m, 207 m, 143 m. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 367 (1.00) [(PhCH₂)₂GaF₂K₂]⁺, 309 (0.40) [(PhCH₂)₂GaFK]⁺, 270 (1.32) [(PhCH₂)₂GaF]⁺, 251 (55.50) [(PhCH₂)₂Ga]⁺, 237 (0.90) [(PhCH₂GaF₂K)⁺], 179 (0.90) [(PhCH₂GaF)⁺], 160 (31.18) [(PhCH₂Ga)⁺], 91 (100) [(PhCH₂)⁺], 69 (10.79) [(Ga)⁺]. – C₁₄H₁₄F₂GaK (329.1): ber. C 51.10, H 4.29, F 11.55, K 11.88; gef. C 50.89, H 4.20, F 11.55, K 12.18.

Darstellung von Cs[(PhCH₂)₂GaF₂] (6): Zu einer Lösung von 1.05 g (3.7 mmol) **4** in 50 ml MeCN werden 1.55 g (10.2 mmol) CsF gegeben, und die Reaktionsmischung wird 40 h bei Raumtemp. gerührt. Im Laufe der Reaktion fällt **6** als weißer voluminöser Niederschlag aus. Die Suspension wird heiß filtriert, wonach aus dem Filtrat beim Erkalten nadelförmige farblose Kristalle fallen: 1.24 g (78%), Schmp. $202-203^{\circ}\text{C}$. Kristalle von **6**, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, bestanden aus vielen parallel gewachsenen dünnen Nadeln und konnten aus Acetonitril innerhalb von ca. 2 Monaten gezüchtet werden. – ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 1.64$ (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.77–7.03 (m, 5H, Ph). – ¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 22.3$ ($-\text{CH}_2-$), 122.3 (C-4), 128.2 (C-2, -6), 128.7 (C-3, -5), 147.4 (C-1). – ¹⁹F (CD₃CN): $\delta = -171.1$. – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3053\text{ m}$, 2723 w, 2413 w, 2302 w, 1943 w, 1876 w, 1812 w, 1750 w, 1668 vw, 1614 vw, 1594 s, 1553 w, 1456 vs, 1313 w, 1286 w, 1207 s, 1183 w, 1156 vw, 1117 w, 1094 s, 1056 m, 1030 m, 997 m, 975 w, 903 m, 855 vw, 798 m, 757 s, 719 s, 698 s, 621 w, 593 w, 555 m ($\nu_{\text{Ga}-\text{C}}$), 545 m ($\nu_{\text{Ga}-\text{C}}$), 519 s ($\nu_{\text{Ga}-\text{F}}$), 483 s ($\nu_{\text{Ga}-\text{F}}$), 460 m, 449 m, 334 w, 269 m, 235 m, 205 w, 165 vw, 115 vw. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 555 (0.30) [(PhCH₂)₂GaF₂Cs₂]⁺, 483 (0.80) [(PhCH₂GaF₃Cs₂)⁺], 331 (1.38) [(PhCH₂GaF₂Cs)⁺], 286 (1.99) [(PhCH₂Ga₂F₃)⁺], 270 (0.90) [(PhCH₂)₂GaF]⁺, 251 (14.12) [(PhCH₂)₂Ga]⁺, 160 (16.70) [(PhCH₂Ga)⁺], 133 (53.67) [(Cs)⁺], 91 (100) [(PhCH₂)⁺], 69 (71.58) [(Ga)⁺]. – C₁₄H₁₄CsF₂Ga (422.9): ber. C 39.76, H 3.34, Cs 31.43, F 8.99, Ga 16.49; gef. C 39.41, H 3.31, Cs 30.63, F 9.54, Ga 16.78.

¹¹ B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 42.

¹² B. Neumüller, F. Gahlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 271.

- [³] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 123.
- [⁴] B. Neumüller, F. Gahlmann, M. Schäfer, S. Magull, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 263.
- [⁵] I. M. Viktorova, N. I. Sheverdina, K. A. Kocheshov, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, *37*, 2676; *J. Gen. Chem. USSR* **1967**, *37*, 2547.
- [⁶] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Gallium, Organogallium Compounds*, Part 1, Springer Verlag, Berlin, New York, **1987**.
- [⁷] A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 42.
- [⁸] Y. A. Alexandrov, N. V. Chikinova, G. I. Makin, N. V. Kovnilova, V. I. Bregadze, *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, *48*, 467; *J. Gen. Chem. USSR* **1978**, *48*, 417.
- [⁹] Y. A. Alexandrov, N. V. Chikinova, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 1, und dort zitierte Literatur.
- [¹⁰] W. M. Cleaver, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8966.
- [¹¹] M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Apblett, A. R. Barron, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1992**, *11*, 477.
- [¹²] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 718.
- [¹³] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1981**.
- [¹⁴] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2873.
- [¹⁵] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 11.
- [¹⁶] O. T. Beachley, Jr., R. B. Hallock, H. M. Zhang, J. L. Atwood, *Organomet.* **1985**, *4*, 1675.
- [¹⁷] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Pazik, J. W. Ziller, *Organomet.* **1987**, *6*, 2088.
- [¹⁸] S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 58.
- [¹⁹] S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1278.
- [²⁰] A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organomet.* **1985**, *4*, 1115.
- [²¹] B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1539.
- [²²] B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 753.
- [²³] J. Weidlein in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Indium, Organoinidium Compounds*, Part 1, Springer Verlag, Berlin, New York, **1991**, und dort zitierte Literatur.
- [²⁴] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 1289, und dort zitierte Literatur.
- [²⁵] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [²⁶] P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4266.
- [²⁷] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford Science Publications, **1984**.
- [²⁸] E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 717.
- [²⁹] K. Gregory, M. Bremer, P. v. R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1224.
- [³⁰] A. L. Spek, *PLATON-92*, Utrecht, **1992**.
- [³¹] C. K. Johnson, *ORTEP*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, **1965**.
- [³²] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (Wisconsin), **1989**.
- [³³] E. Keller, *SCHAKAL-92*, Freiburg, **1992**.
- [³⁴] *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**.
- [³⁵] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57137, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [³⁶] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, **1980**.
- [³⁷] N. Ruchaud, J. Grannec, P. Graverau, P. Nunez, A. Tressaud, W. Massa, G. Frenzen, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 67.

[54/93]