

# Synthese und Charakterisierung von Gallium-Phosphor-Heterocubanen

Katharina Niediek und Bernhard Neumüller\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

Eingegangen am 17. August 1993

**Key Words:** Gallium compounds / Heterocubanes, gallium-phosphorus

## Synthesis and Characterization of Gallium-Phosphorus Heterocubanes

The reaction of  $i\text{PrGaCl}_2$  with  $t\text{BuPLi}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  at  $-78^\circ\text{C}$  gives the heterocubane  $[i\text{PrGaP}(t\text{Bu})_4]_4$  (**1**) by using the "dilution principle".  $\{(\text{MesGa})_3[\text{GaP}(\text{H})t\text{Bu}][\text{P}(t\text{Bu})_4]\}$  (**2**) was formed, when three equivalents of  $\text{MesGaCl}_2$  and one equivalent of  $\text{GaCl}_3$  in THF at  $-78^\circ\text{C}$  were treated with 5 equivalents of  $t\text{BuPLi}_2$ . Compounds **1** and **2** were characterized by NMR, IR, and MS techniques as well as by X-ray structure determi-

nation. The heterocubane molecules of **1** are disordered in the crystal; every atom site of the central cubical frame work is occupied by gallium and phosphorus atoms (occupation factor 0.5). The structure of **2** contains two crystallographically unique molecules, which are not disordered because of the additional  $\text{P}(\text{H})t\text{Bu}$  groups.

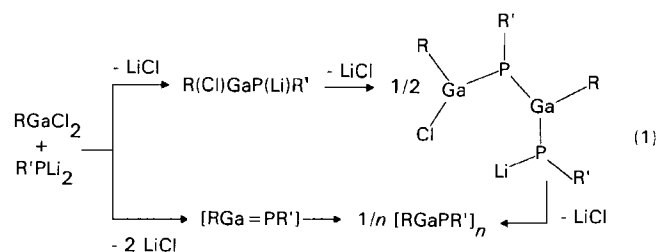
Neuartige Ring- und Käfigmoleküle, deren Grundkörper aus Metallatomen (Gallium, Indium) und Phosphoratomen besteht, finden seit einiger Zeit vermehrt Interesse<sup>[1–8]</sup>. Unsere früheren Versuche, ähnliche Metall-Stickstoff- und Metall-Kohlenstoff-Verbindungen aufzubauen, waren erfolglos geblieben. Wir wollten von Ausgangssubstanzen wie  $[t\text{Bu}(\text{Cl})\text{InN}(\text{H})t\text{Bu}]_2$ <sup>[9]</sup>,  $[\text{Mes}(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[9,10]</sup> und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(i\text{Pr})\text{InCl}]_2$ <sup>[11]</sup> durch starke Basen formal Halogenwasserstoff abstrahieren oder thermisch Chlortrimethylsilan eliminieren. Dieser Syntheseansatz führte in den von uns und anderen untersuchten Fällen<sup>[12]</sup> nicht zum Ziel. Neueste Ergebnisse von Roesky et al. zeigten, daß die Verwendung des relativ aciden  $\text{F}_5\text{C}_6\text{NH}_2$  es möglich macht, bei der Reaktion mit  $\text{MMe}_3$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) durch Methan-Eliminierung die Heterocubane  $[\text{MeMNC}_6\text{F}_5]_4$  zu gewinnen<sup>[13]</sup>.

Unabhängig von anderen Arbeitsgruppen entwickelten wir einen neuen Syntheseweg, der auf den isolierbaren Dilitiumphosphiden  $\text{RPLi}_2$  ( $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$ )<sup>[14]</sup> beruht. Über die Ergebnisse der Reaktionen von Organogalliumdichloriden mit  $t\text{BuPLi}_2$  wird hier berichtet.

### Synthese und Eigenschaften von $[i\text{PrGaP}(t\text{Bu})_4]_4$ (**1**) und $\{(\text{MesGa})_3[\text{GaP}(\text{H})t\text{Bu}][\text{P}(t\text{Bu})_4]\}$

Wird ein Organogalliumdichlorid  $\text{RGaCl}_2$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{Mes}$ ) mit einem Organodilitiumphosphid  $\text{RPLi}_2$  ( $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$ ;  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder THF bei  $-78^\circ\text{C}$  umgesetzt, erhält man unabhängig davon, von welchem Edukt ausgegangen wird, immer gelbe polymere Produkte. Die Polymere lösen sich in organischen Lösungsmitteln und enthalten nach den Elementaranalysen noch Chlor und Lithium.

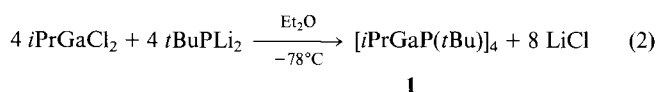
Wenn  $\text{RGaCl}_2$  mit  $\text{RPLi}_2$  reagiert, kann die Bildung von Oligomeren des Typs  $[\text{RGaPR}']_n$  auf zwei verschiedenen



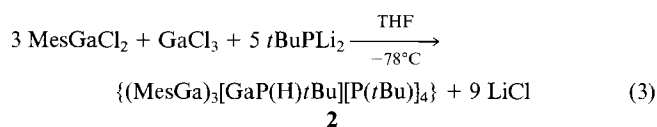
Wegen verlaufen: Das Oligomere wird durch schrittweise Salzabspaltung aufgebaut, oder es erfolgt die Ausbildung einer instabilen Ga–P-Doppelbindung (wir fanden allerdings keinen spektroskopischen Hinweis auf eine Ga=P-Bindung), welche durch Oligomerisierung zu Ga–P-Ring und -Käfigmolekülen reagiert [Gleichung (1)].

Die erste Variante würde als letzten Salz-Eliminierungsschritt einen Ringschluß bedingen. Die Konkurrenzreaktion wäre eine intermolekulare Bindungsknüpfung und damit der Aufbau von polymeren Strukturen. Wenn diese Überlegungen zutreffen, müßte die Verwendung des „Verdünnungsprinzips“ zu einer deutlichen Begünstigung der Bildung von Ga–P-Molekülstrukturen führen und die Bildung von polymeren Produkten zurückgedrängt werden.

Das ist in der Tat der Fall. Die Vorgehensweise ist so, daß die Lösungen der beiden Edukte  $\text{RGaCl}_2$  und  $\text{RPLi}_2$  parallel bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam in ein größeres Volumen Lösungsmittel getropft werden. Die Reaktion erfolgt langsam, ersichtlich am Farbwechsel der Lösung von gelborange (Lösungen von  $t\text{BuPLi}_2$  und  $\text{MesPLi}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder THF sind intensiv gelborange) nach elfenbeifarben. Auf diese Weise läßt sich **1** mit 42% Ausbeute nach Gleichung (2) gewinnen.

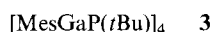


Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei **1** um ein Ga-P-Heterocuban mit Fehlordnungsverhalten. Um die Fehlordnung zu vermeiden, führten wir eine „Störstelle“ an eine Ecke des würfelförmigen Moleküls ein und verwendeten verschiedenartige Substituenten für die Ga- und P-Atome. Die „Störstelle“ sollte durch einen deutlichen Größenunterschied zu den anderen Substituenten eine Verzerrung des Heterocubangerüsts bewirken. Das ließ sich durch Umsetzung von drei Äquivalenten  $\text{RGaCl}_2$  mit einem Äquivalent  $\text{GaCl}_3$  und 5 Äquivalenten  $\text{RPLi}_2$  nach Gleichung (3) realisieren.



Das Proton der P–H-Bindung in **2** wird vom Lösungsmittel geliefert, was aufgrund des stark basischen Charakters von Organodilithiumphosphiden nicht ungewöhnlich ist<sup>[3,14]</sup>. Die Reaktion (3) läßt sich nach unseren letzten Ergebnissen auch mit  $\text{MesPLi}_2$  durchführen, wobei  $\{(\text{MesGa})_3[\text{GaP}(\text{H})\text{Mes}](\text{PMes})_4\}$  gebildet wird.

**2** fällt mit 33% Ausbeute an. Bei den Reaktionen nach (2) und (3) werden immer auch polymere Anteile gebildet, die durch Herauslösen oder Umkristallisieren abgetrennt werden können. Neben **2** kann auch die Bildung einer kleinen Menge des „regulären“ Heterocubans,  $[\text{MesGaP}(t\text{Bu})_4]_4$  (**3**), beobachtet werden. Eine Isolierung von reinem **3** gelang aber nicht. **1** und **2** sind hydrolyse- und oxidationsempfindliche elfenbeinfarbene Festkörper, die in organischen Solvenzien wie Toluol und THF löslich sind.



Sehr hilfreich für eine schnelle Zuordnung sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Im allgemeinen kann rasch entschieden werden, ob Phosphoratome terminale,  $\mu_2$ - oder  $\mu_3$ -verbrückende Funktionen ausüben (nur Bindungen zu Metallatomen gezählt), da jedes zusätzliche an ein P-Atom gebundene Metallzentrum einen Tieffeldshift verursacht (vgl. Tab. 1). **2** weist drei Arten von Phosphoratomen auf (Abb. 1), die ein  $\text{A}_3\text{MX}$ -Spinsystem im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ausbilden. Dabei sind die Kopplungen von  $\text{P}_X$  mit den benachbarten P-Atomen  $\text{P}_A$  unterhalb der Nachweisgrenze. Das läßt vermuten, daß die  $^2J(\text{P}_A\text{P}_M)$ -Kopplung von 213 Hz eigentlich eine „through-space“-Kopplung darstellt, da sich im Kubus die P-Atome auf den kristallographisch bestimmten Abstand von 339 pm (Mittelwert) nähern, was zwischen  $\text{P}_X$  und  $\text{P}_A$  nicht möglich ist (kürzester Wert: 382 pm). Ähnliche Verhältnisse wurden in  $[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})t\text{Bu}]_2$ ,  $[t\text{Bu}_2\text{AlP}(\text{H})t\text{Bu}]_2$ <sup>[15,27]</sup> und  $[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_9]_2$ <sup>[16]</sup> gefunden. Das protonengekoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt jeweils ein  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem ( $\text{P}_A\text{P}_A'\text{H}_X\text{H}_X'$ ) für die zen-

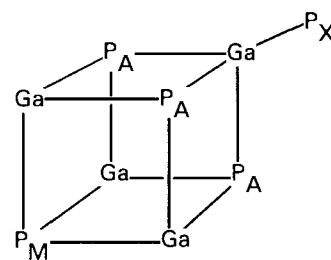


Abb. 1. Schematische Darstellung des Ga-P-Grundgerüsts von **2**

Tab. 1. Vergleich von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) in Ga-P- und In-P-Verbindungen

Verbindung	verbrückendes P-Atom <sup>[a]</sup>			Lit.
	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	
<b>1</b>	-	-	-12.8	[m]
<b>2</b>	-64.3 <sup>[b]</sup>	-	3.5	[m]
			-9.0 <sup>[b]</sup>	
<b>3</b>	-	-	1.5	[m]
$[t\text{BuGaPSiPh}_3]_4$	-	-	-185.0	[1]
$[\text{Ph}^*\text{GaPC}_6\text{H}_{11}]_3$ <sup>[c]</sup>	-	-61.0	-	[2]
$\{\text{Trip}_3\text{Ga}_4(\text{PAd})_4[\text{P}(\text{H})\text{Ad}]\}$ <sup>[d]</sup>	-	-67.8	46.0	[3]
			-80.3	31.4
$t\text{BuGa}[\text{P}(\text{H})\text{Mes}^*]_2$ <sup>[e]</sup>	-113.05 <sup>[f]</sup>	-	-	[4]
$[t\text{BuGaPMes}^*]_2$ <sup>[e]</sup>	-	-70.0	-	[4]
$[(t\text{BuGa})_2(t\text{BuP})_4(t\text{BuGaCl}_2)]$	-63.2 <sup>[g]</sup>	-	-21.3	[5]
$[(t\text{Bu}_2\text{GaPGa}t\text{Bu}_3)(t\text{BuP})(\text{P}_2)]$	-50.73 <sup>[h]</sup>	-226.81	-	[6]
$[t\text{PrInPSiPh}_3]_4$	-	-	-168.0	[7]
$\{[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Li}-(t\text{BuGa})(t\text{BuP})_2(\text{Ga}t\text{Bu}_2)]\}$	-	-	-77.0	[8]
$\{(t\text{Bu}_2\text{Ga})_2(t\text{BuGa})(t\text{BuP})_2\}$	-	-	-80.0	[8]
$[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})t\text{Bu}]_2$ anti	-	-68.30 <sup>[i]</sup>	-	[15]
			-74.42 <sup>[k]</sup>	-
$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ <sup>[d]</sup>	-	-82.6 <sup>[l]</sup>	-	[17]

<sup>[a]</sup> Nur Metallatome. – <sup>[b]</sup>  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\text{A}_3\text{MX}$ -Spinsystem,  $^2J(\text{PP}) = 213$ ,  $^1J(\text{PH}) = 186$  Hz. – <sup>[c]</sup>  $\text{Ph}^* = 2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2$ . – <sup>[d]</sup>  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{Ad} = \text{Adamantyl}$ . – <sup>[e]</sup>  $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ . – <sup>[f]</sup>  $^1J(\text{PH}) = 203$  Hz. – <sup>[g]</sup>  $^1J(\text{PP}) = 284$  Hz. – <sup>[h]</sup> Metallfreie P-Atome:  $\delta = -327.43$ ,  $^1J(\text{PP}) = 207.52$ ,  $209.74$  Hz;  $\mu_1\text{-P}$ :  $^1J(\text{PP}) = 212.45$ ;  $\mu_2\text{-P}$ :  $^1J(\text{PP}) = 205.71$  Hz. – <sup>[i]</sup>  $^1J(\text{PH}) = 86$ ,  $^2J(\text{PP}) = 168$  Hz<sup>[27]</sup>. – <sup>[k]</sup>  $^1J(\text{PH}) = 91$ ,  $^2J(\text{PP}) = 172$  Hz<sup>[27]</sup>. – <sup>[l]</sup>  $^1J(\text{PH}) = 188$  Hz. – <sup>[m]</sup> Diese Arbeit.

tralen  $\text{M}_2[\text{P}(\text{H})_2]$ -Einheiten, mit „ $^1J(\text{PH})$ -Kopplungen“ von ca. 170 Hz und „ $^2J(\text{PP})$ -Kopplungen“ von ca. 90 Hz. Im In–P-Viererringssystem von  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ <sup>[17]</sup> wurde wahrscheinlich aufgrund der größeren P...P-Kontakte keine  $^2J(\text{PP})$ -Kopplung gemessen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** ergibt erwartungsgemäß nur ein Singulett bei  $\delta = -12.8$ .

Die P–H-Valenzschwingung von **2** wird bei  $2287\text{ cm}^{-1}$  mit schwacher Intensität im IR-Spektrum beobachtet. Die Banden bei  $369$  (**1**) und  $367\text{ cm}^{-1}$  (**2**) werden von uns der  $\text{GaP}_3$ -Gerüstschwingung zugeordnet.

Das EI-Massenspektrum von **1** und **2** zeigt, daß **1** aufgrund der geringeren Molmasse eine höhere Flüchtigkeit besitzt. Für **1** kann der Molekülpeak gefunden werden,

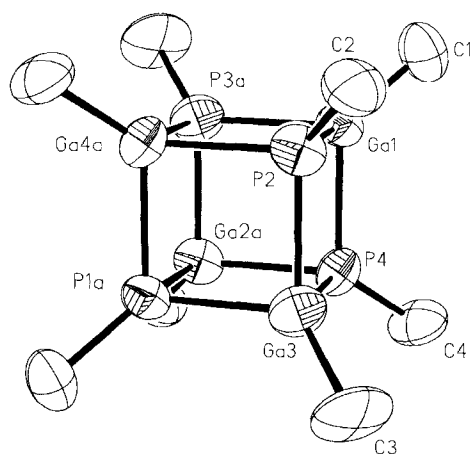


Abb. 2. Darstellung eines Moleküls von **1**<sup>[21]</sup> (ohne H-Atome; es ist eine Besetzung der Atompositionen herausgegriffen); aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die direkt an das Ga–P-Gerüst gebundenen C-Atome gezeichnet

während von **2** nur Bruchstücke mit niedrigen *m/z*-Werten zu erhalten sind.

#### Kristallstrukturanalysen von $[iPrGaP(tBu)_4]_4$ (**1**) und $\{(MesGa)_3[GaP(H)tBu][P(tBu)]_4\}$ (**2**)

Die ähnliche Raumerfüllung der *iPr*- und *tBu*-Gruppen hat eine Fehlordnung von **1** zur Folge. Das Heterocubangerüst ordnet sich so um ein Inversionszentrum an, daß jede Atomposition des zentralen Ga–P-Würfels zur Hälfte mit Ga-Atomen und zur Hälfte mit P-Atomen besetzt ist. Die Alkylsubstituentenpositionen sind in analoger Weise mit *iPr*- und *tBu*-Gruppen besetzt; es resultiert daher ein Besetzungsfaktor von 5/6 für jede Methylposition (vgl. Abb. 2). Das Ga–P-Gerüst ist einem ungestörten Würfel sehr weit angenähert. Die sich stark unterscheidenden Substituenten in **2** und die zusätzlich eingeführte „Störstelle“ P(H)*tBu* an einer Ecke des Heterocubans verhindern hier eine Fehlordnung (vgl. Abb. 3). Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von **2**, die sich hauptsächlich in der Stellung der *tBu*-Gruppen an P9 und P10 unterscheiden. Ein Wechsel der Raumgruppe von *Pna*2<sub>1</sub> nach *Pnma* ist daher aufgrund der fehlenden Spiegelsymmetrie in der Molekülpackung nicht möglich.

Die Variation der Ga–P-Bindungslängen in **1** und **2** ist beträchtlich. In **1** liegen die Ga–P-Atomabstände in einem engen Bereich von 241.4(2) (Ga4a–P2) bis 242.5(3) pm (Ga–P3). Dagegen differieren in **2** durch Einführung des Substituenten P(H)*tBu* und der daraus resultierenden Verzerrung des Würfelgerüsts die Ga–P-Bindungslängen innerhalb des zentralen Ga–P-Käfigs viel stärker (vgl. Exp. Teil). Abstände von 238(1) (Ga5–P5) bis 249.7(7) pm (Ga2–P1) werden beobachtet. Ga–P-Bindungslängen von 240–250 pm sind typisch für  $\mu_3$ -verbrückende P-Atome und wurden auch in  $\{Trip_3Ga_4(PAd)_4[P(H)Ad]\}$  (Mittelwert 242.3 pm)<sup>[3]</sup> und in  $\{(tBu)_2Ga_2(tBuGa)[P(tBu)]_2\}$  (Mittelwert 244.1 pm)<sup>[8]</sup> gefunden. Die beiden terminalen Ga–P-Bindungen [Ga1–P9 234(1); Ga5–P10 236(1) pm] müssen kürzer sein; die Werte bewegen sich im Bereich von Ga–P–Ga-Brückenbindungen {229.7 pm (jeweils Mittel-

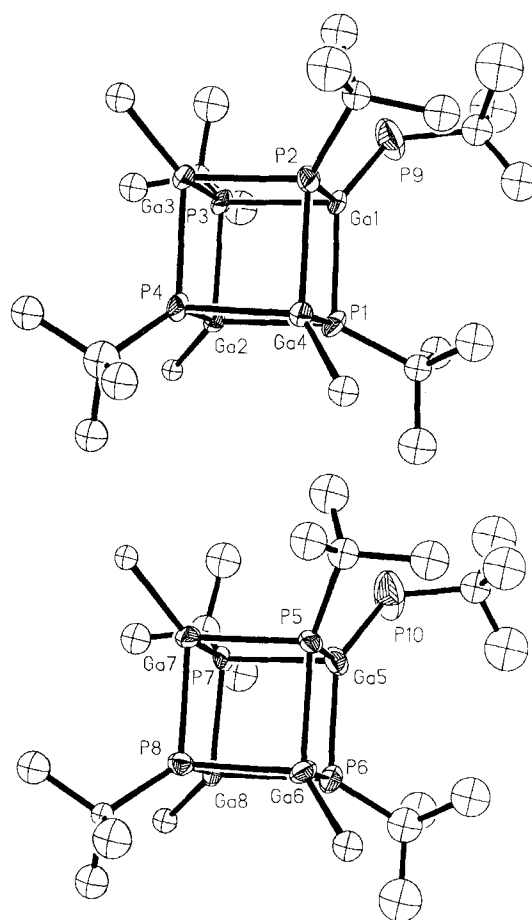


Abb. 3. Darstellung der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in **2**<sup>[21]</sup> (ohne H-Atome); aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die *ipso*-C-Atome der Mesitylsubstituenten gezeichnet

werte) in  $[Ph^*GaP(C_6H_{11})_3]_3$ <sup>[2]</sup>; 232.4 pm in  $[tBuGaPMes^*]_2$ <sup>[4]</sup>; 234.4 pm in  $\{Trip_3Ga_4(PAd)_4[P(H)Ad]\}$ <sup>[3]</sup> oder terminalen Ga–P-Abständen (232.8(2) pm in  $[tBu(Cl)GaP(H)Mes^*]_2$ <sup>[12]</sup>).

**1** besitzt mit 190(1) und 192(1) pm (Ga1–C1 und Ga3–C3) Ga–C-Abstände, die aufgrund des Fehlordnungsverhaltens zu kurz sind, da sie eine Überlagerung von P–C- und Ga–C-Bindungslängen darstellen. Im Vergleich dazu werden in **2** Ga–C-Abstände [201(1)–203(2) pm] beobachtet, wie sie auch in anderen Ga–P-Verbindungen vorliegen<sup>[1–8]</sup>. Der nahezu ideale Ga–P-Würfel in **1** führt zu P–Ga–P- und Ga–P–Ga-Winkeln, die zwischen 90.26(8) und 89.78(8)° liegen. Im stärker verzerrten **2** werden Werte von 86.5(3)–93.1(3)° gemessen. Die durch die Cubangeometrie erzwungenen Ga···Ga-Kontakte betragen in **1** im Mittel 342 pm und in **2** durchschnittlich 345 pm, sind also ca. 35 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 380 pm<sup>[18]</sup>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung.

#### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR: Bruker AC-300 (<sup>1</sup>H: 300.134, <sup>13</sup>C: 75.469 MHz) und Bruker AM-400 (<sup>13</sup>C: 100.614, <sup>31</sup>P: 161.977

MHz). – IR: Bruker IFS-88 (CsI- und Polyethylenscheiben). – RE: Varian Cary 82 mit Ar-Ionenlaser (Coherent model 52, 514.5 nm). – Schmelzpunkte: Bestimmungsgerät nach Dr. Tottoli (alle Proben wurden unter Argon in Schmelzpunktröhrchen eingeschmolzen; die Werte sind unkorrigiert). – EI-MS: Varian CH 7a. – Röntgenstrukturanalysen<sup>[19]</sup>: Zur Sammlung der Reflexintensitäten wurde ein Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf Nonius [Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung (1) bzw. Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung (2) mit Graphitmonochromator] verwendet. Die Darstellung der Bindungslängen und -winkel, Berechnung von  $U_{\text{eq}}$  und Zeichnung der Molekülstrukturen erfolgten mit Hilfe der Programme PLATON<sup>[20]</sup> und SHELXTL-Plus<sup>[21]</sup>.

Alle Geräte wurden unter Evakuieren ausgeheizt. Der Druckausgleich erfolgte mit Reinst-Argon. Zur Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurden gängige Methoden angewendet<sup>[22]</sup>.  $\text{GaCl}_3$ <sup>[23]</sup>,  $i\text{Pr}_3\text{Ga}$ <sup>[24]</sup>,  $\text{MesGaCl}_2$ <sup>[25]</sup> und  $t\text{BuPLi}_2$ <sup>[14]</sup> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

**Darstellung von  $i\text{PrGaCl}_2$ :** Im Gegensatz zu dem in Lit.<sup>[24]</sup> beschriebenen Öl handelt es sich bei  $i\text{PrGaCl}_2$  um einen farblosen, kristallinen Festkörper: 10.15 g (0.0509 mol)  $i\text{Pr}_3\text{Ga}$  werden mit 17.93 g (0.102 mol)  $\text{GaCl}_3$  in 50 ml Toluol 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird auf 20 ml eingeeengt, mit 10 ml *n*-Pentan versetzt und das Produkt bei  $-20^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden mittels einer Fritte abgetrennt und i. Vak. getrocknet: 25.27 g (90%), Schmp.  $61^\circ\text{C}$ . – NMR- und IR-Spektrum in Lit.<sup>[24]</sup>. –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2\text{Ga}$  (183.7): ber. Cl 38.6; gef. 39.07.

**Darstellung von  $[i\text{PrGaP}(t\text{Bu})_4]_4$  (1):** Eine Lösung von 2.79 g  $i\text{PrGaCl}_2$  (0.0152 mol) in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und eine Suspension von 1.55 g  $t\text{BuPLi}_2$  (0.0152 mol) in 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden simultan bei  $-78^\circ\text{C}$  in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und 10stdg. Nachrühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der hellgelbe Rückstand in Toluol aufgenommen und das  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt und **1** bei  $20^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht: 1.3 g (42%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 1.64$  [d,  $^3J(\text{PH}) = 14.6$  Hz, 9H, C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 1.44 [m, 7H, HC( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 20.9$  ( $\text{HCC}_2$ ), 23.2 ( $\text{HCC}_2$ ), 34.1 [ $^2J(\text{PC}) = 6.4$  Hz, d,  $\text{CC}_3$ ], 38.0 ( $\text{CC}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -12.8$ . – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1270$  m, 1215 s-m, 1176 s, 1161 s, 1082 m, 1022 m, 995 m, 937 w, 921 w, 809 m, 699 vw, 580 m ( $\nu_{\text{GaC}}$ ), 510 m, 420 m, 369 m ( $\nu_{\text{GaP}}$ ), 350–190 m, br. – RE (kristallin,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2916$  vs, br, 2891 vs, br, 2821 vs, 1446 w, 1363 vw, 1195 m, 1160 w, 933 vw, 871 w, 816 w, 600 w, 521 m ( $\nu_{\text{GaC}}$ ), 420 w, 356 w ( $\nu_{\text{GaP}}$ ), 316 vw, 278 vw, 183 m. – EI-MS (70 eV),  $m/z$  (%): 800 (4) [ $\text{M}^+$ ], 785 (6) [( $\text{M} - \text{Me}$ )<sup>+</sup>], 757 (11) [( $\text{M} - i\text{Pr}$ )<sup>+</sup>], 631 (8) [( $\text{M} - \text{Ga}i\text{Pr} - t\text{Bu}$ )<sup>+</sup>], 543 (8) [( $i\text{Pr}_3\text{Ga}_3\text{P}_3t\text{Bu}_2$ )<sup>+</sup>], 469 (11) [( $i\text{Pr}_2\text{Ga}_3\text{P}_2t\text{Bu}_2$ )<sup>+</sup>], 401 (10) [( $i\text{Pr}_2\text{Ga}_3\text{P}_2t\text{Bu}_2\text{H}$ )<sup>+</sup>], 357 (11) [( $i\text{PrGa}_2\text{P}_2t\text{Bu}_2$ )<sup>+</sup>], 300 (10) [( $i\text{Pr}_2\text{Ga}_2\text{P}_2t\text{Bu}$ )<sup>+</sup>], 255 (11) [( $i\text{Pr}_2\text{Ga}_2\text{P}$ )<sup>+</sup>], 158 (16) [( $\text{HGaP}(t\text{Bu})$ )<sup>+</sup>], 112 (27) [( $i\text{PrGa}$ )<sup>+</sup>], 90 (43) [( $t\text{BuGaH}_2$ )<sup>+</sup>], 69 (44) [ $\text{Ga}^+$ ], 57 (56) [( $t\text{Bu}$ )<sup>+</sup>], 43 (54) [( $i\text{Pr}$ )<sup>+</sup>]. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Ga}_4\text{P}_4$  (803.6): ber. C 41.85, H 8.03, Ga 34.70; gef. C 40.93, H 8.12, Ga 34.49.

**Darstellung von  $\{(MesGa)_3[Ga(H)tBu][P(tBu)]_4\}$  (2):** 1.24 g (0.007 mol)  $\text{GaCl}_3$  und 5.48 g (0.021 mol)  $\text{MesGaCl}_2$  werden zusammen in 60 ml THF unter Eiskühlung gelöst und simultan mit einer Suspension von 3.59 g (0.035 mol)  $t\text{BuPLi}_2$  in 50 ml THF langsam zu einer bei  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Vorlage von 50 ml THF getropft. Die Lösung wird dann unter Rühren innerhalb von 12 h auf Raumtemp. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der gelbe Rückstand mit 50 ml Toluol aufgenommen und die Mischung filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Feststoff in 25 ml *n*-Pentan aufgenommen. Es wird erneut filtriert, der Filterkuchen mit wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und das nun fast farb-

lose Pulver aus Toluol umkristallisiert: 2.45 g (33%, bezogen auf  $\text{GaCl}_3$ ), Schmp.  $>230^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 2.07$  (s, 9H,  $\text{C}^4\text{CH}_3$ ), 2.70 (s, 18H,  $\text{C}^{2/6}\text{CH}_3$ ), 6.75 (s, 6H,  $^{3/5}\text{CH}$ ), 3.51 [dq, 1H,  $^1J(\text{PH}) = 186$ ,  $^3J(\text{PH}) = 3.5$  Hz,  $\text{P}_\text{X}\text{H}$ ], 1.18 [d, 9H,  $^3J(\text{PH}) = 14.6$  Hz,  $\text{P}_\text{X}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.26 [m, 9H,  $\text{P}_\text{M}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.38 [m, 27H,  $\text{P}_\text{A}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 21.1$  ( $\text{CH}_3\text{C}^4$ ), 27.7 ( $\text{CH}_3\text{C}^{2/6}$ ), 128.1 ( $\text{C}^{3/5}$ ), 138.0 ( $\text{C}^4$ ), 143.4 ( $\text{C}^1$ ), 143.8 ( $\text{C}^{2/6}$ ), 38.5 [d,  $^1J(\text{CP}_\text{X}) = 17.1$ , (H)PC], 36.2 [d,  $^2J(\text{PC})$ , (H) $\text{P}_\text{X}\text{CC}_3$ ], 37.3 [dq,  $^1J(\text{P}_\text{M}\text{C}) = 23.3$ ,  $^3J(\text{P}_\text{M}\text{C}) = 11.1$  Hz,  $\text{P}_\text{M}\text{C}$ ], 33.7 [d,  $^2J(\text{P}_\text{M}\text{C}) = 5.1$  Hz,  $\text{P}_\text{M}\text{CC}_3$ ], 38.7 [dq,  $^1J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 22.0$ ,  $^3J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 12.2$  Hz,  $\text{P}_\text{A}\text{C}$ ], 32.8 ( $\text{P}_\text{A}\text{CC}_3$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 3.5$  [d, 3 P,  $^2J(\text{PP}) = 213$  Hz,  $\text{P}_\text{A}$ ],  $-9.0$  [q, 1 P,  $^2J(\text{PP}) = 213$  Hz,  $\text{P}_\text{M}$ ],  $-64.3$  (s, 1 P,  $\text{P}_\text{X}$  [ $^1J(\text{PH}) = 186$  Hz]). – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2727$  vw, 2287 w ( $\nu_{\text{PH}}$ ), 1600 m, 1550 w, 1407, 1360 m, 1290 w, 1261 vw, 1236 vw, 1157 s, 1070 w, 1026 m, 846 s, 818 w, 707 w, 664 vw, 584 m ( $\nu_{\text{GaC}}$ ), 558 m, 540, 448 w, 440 w, 403 w, 383 sh, 367 m ( $\nu_{\text{GaP}}$ ), 329 w, 260 m, br, 222 w, 186 vw, 142 w. – EI-MS (70 eV),  $m/z$  (%): 307 (4) [( $\text{MesGaP}_2t\text{Bu}$ )<sup>+</sup>], 207 (3) [( $\text{MesP}(t\text{Bu})$ )<sup>+</sup>], 120 (60) [( $\text{MesH}$ )<sup>+</sup>], 105 (100) [( $\text{MesH} - \text{Me}$ )<sup>+</sup>], 57 (14) [( $t\text{Bu}$ )<sup>+</sup>]. –  $\text{C}_{47}\text{H}_{79}\text{Ga}_4\text{P}_4$  (1077.9): ber. C 52.37, H 7.38, Ga 25.87; gef. C 52.46, H 7.16, Ga 25.53.

**NMR-Daten von  $[\text{MesGaP}(t\text{Bu})_4]_4$  (3):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 2.08$  (s, 3H,  $\text{C}^4\text{CH}_3$ ), 2.80 (s, 6H,  $\text{C}^{2/6}\text{CH}_3$ ), 6.76 (s, 2H,  $\text{C}^{3/5}\text{H}$ ), 1.46 [d,  $^3J(\text{PH}) = 12.0$  Hz, 36H,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 21.1$  ( $\text{CH}_3\text{C}^4$ ), 28.3 ( $\text{CH}_3\text{C}^{2/6}$ ), 128.1 ( $\text{C}^{3/5}$ ), 137.8 ( $\text{C}^4$ ), 143.4 ( $\text{C}^1$ ), 143.9 ( $\text{C}^{2/6}$ ), 33.0 (s,  $\text{PCC}_3$ ), 38.6 (teilweise verdeckt, PC). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 1.5$ .

**Kristallstrukturanalyse von 1:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Ga}_4\text{P}_4$  (803.59);  $0.5 \times 0.5 \times 0.55$  mm,  $a = 2078.0(3)$ ,  $b = 1200.1(1)$ ,  $c = 1764.5(2)$  pm,  $\beta = 113.29(1)^\circ$ ;  $V = 4041.9(9) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; monokline Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15<sup>[26]</sup>);  $Z = 4$ ;  $d_{\text{rönt.}} = 1.667$  g/cm<sup>3</sup>; Meßtemperatur: 193 K; numerische Absorptionskorrektur,  $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 28.0$  cm<sup>-1</sup>; Scanmodus:  $\omega$ -Scan; Scanbreite:  $(1.2 + 0.35\text{tg}\theta)^\circ$ ; Meßbereich:  $4^\circ < 2\theta < 52^\circ$ ; symmetrieunabhängige Reflexe: 3969; Meßwerte mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ : 2266; Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden, SHELXTL-Plus. Restriktionen: Besetzungsfaktor Ga, P: 0.5, Besetzungsfaktor der Methylgruppen: 0.83333, die Positionen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert, auf die Methin-H-Atome wurde verzichtet.  $R = 0.081$ ;  $R_w$  mit  $w = 1/\sigma^2(F_o) = 0.065$ ; max. Restelektronendichte ( $e/\text{pm}^3 \cdot 10^6$ ): 1.3. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] in **1**: Ga1–P2 241.5(2), Ga1–P4 241.5(2), Ga1–P3a 241.9(2), Ga3–P2 242.5(3), Ga4a–P2 241.4(2), Ga3–P4 242.0(3), Ga1–C1 190(1), P2–C2 188(1), Ga3–C3 192(1), P4–C4 189(1); P2–Ga1–P4 90.21(8), P2–Ga1–P3a 89.86(8), P4–Ga1–P3a 90.10(9), P2–Ga3–P4 89.86(8), P2–Ga3–P1a 89.78(8), P4–Ga3–P1a 90.01(8), Ga1–P2–Ga3 89.91(8), Ga1–P2–Ga4a 90.26(8), Ga3–P2–Ga4a 89.99(8), Ga1–P4–Ga3 90.02(8), Ga1–P4–Ga2a 90.13(8), Ga3–P4–Ga2a 89.86(8).

**Kristallstrukturanalyse von 2:**  $\text{C}_{47}\text{H}_{79}\text{Ga}_4\text{P}_5$  (1077.89);  $0.3 \times 0.3 \times 0.2$  mm;  $a = 2206.7(2)$ ,  $b = 2152.3(4)$ ,  $c = 2238.3(4)$  pm;  $V = 10631(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; orthorhombische Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33<sup>[26]</sup>);  $d_{\text{rönt.}} = 1.347$  g/cm<sup>3</sup>; Meßtemperatur 203 K; empirische Absorptionskorrektur,  $\mu(\text{Cu-}K_{\alpha}) = 39.5$  cm<sup>-1</sup>; Scanmodus:  $(\omega - 2\theta)$ -Scan; Scanbreite:  $(0.83 + 0.36\text{tg}\theta)^\circ$ ; Meßbereich:  $5.6^\circ < 2\theta < 114.6^\circ$ ; symmetrieunabhängige Reflexe: 5495; Meßwerte mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ : 3874; Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden, SHELXTL-Plus. Restriktionen: die Phenylringe wurden als starre Gruppen verfeinert; Berechnung der Positionen der H-Atome für eine ideale Geometrie und Verfeinerung mit gemeinsamem Auslenkungsparameter; auf die phosphorgebundenen H-

Atome wurde verzichtet.  $R = 0.082$ ;  $R_w$  mit  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.0005F_o^2]$ : 0.069; Restelektronendichte ( $e/\text{pm}^3 \cdot 10^6$ ): 1.5. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **2**: Ga1–P1 239.0(7), Ga1–P9 234(1), Ga2–P1 249.7(7), Ga2–P3 238.9(7), Ga3–P2 241.5(7), Ga3–P3 249(1), Ga4–P2 247.2(7), Ga4–P4 240.9(7), Ga5–P5 238(1), Ga5–P10 236(1), Ga6–P5 245.6(7), Ga6–P8 240.6(7), Ga7–P5 240.3(7), Ga7–P7 249(1), Ga8–P6 249.5(7), Ga8–P7 240.8(7); P1–Ga1–P2 89.7(3), P1–Ga1–P9 133.3(3), P3–Ga1–P9 106.7(3), P1–Ga2–P3 89.0(2), P1–Ga2–P4 87.1(3), P3–Ga3–P4 86.5(3), P1–Ga4–P2 87.8(3), P5–Ga5–P6 89.4(3), P5–Ga5–P10 130.4(3), P7–Ga5–P10 107.9(4), P5–Ga6–P6 87.9(3), P5–Ga7–P8 89.4(2), P6–Ga8–P7 88.1(2), Ga1–P1–Ga2 88.9(2), Ga1–P2–Ga3 91.3(3), Ga2–P4–Ga3 93.1(3), Ga5–P6–Ga6 92.0(3), Ga6–P8–Ga7 91.5(2).

- [1] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1409.  
 [2] H. Hope, D. C. Pestana, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 691.  
 [3] K. M. Waggoner, S. Parkin, D. C. Pestana, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3597.  
 [4] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7050.  
 [5] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1141.  
 [6] M. B. Power, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1353.  
 [7] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, C1.  
 [8] M. A. Petrie, P. P. Power, *Organomet.* **1993**, *12*, 1592.  
 [9] B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1559.  
 [10] B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 753.

- [11] B. Neumüller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1539.  
 [12] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 11.  
 [13] T. Belgardt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1056.  
 [14] K. Niediek, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 885.  
 [15] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 61.  
 [16] D. E. Heaton, R. A. Jones, K. B. Kidd, A. H. Cowley, C. M. Nunn, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1901.  
 [17] U. Dembrowski, H. W. Roesky, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 92.  
 [18] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1988**.  
 [19] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57758, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [20] A. L. Spek, *PLATON-92*, Utrecht, **1992**.  
 [21] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (Wisconsin), **1990**.  
 [22] 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**.  
 [23] H. Schmidbaur in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Hrsg.: G. Brauer), 3. Aufl., Bd. II, Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 852.  
 [24] G. G. Hoffmann, R. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *590*, 181.  
 [25] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Pazik, J. W. Ziller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2088.  
 [26] *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**.  
 [27] Wahrscheinlich Zuordnung von  $^1J(\text{PH})$  und  $^2J(\text{PP})$  vertauscht. [277193]