

Journal of Organometallic Chemistry, 441 (1992) 7–14
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22960

Bis(diisopropylgalliumdiisopropylphosphid) und -arsenid. Kristallstruktur des Phosphidderivats— ein “angedeuteter” butterfly

Gerhard G. Hoffmann¹, Roland Fischer, Ulrich Schubert und Brigitte Hirle
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)
 (Eingegangen den 15. Mai 1992)

Abstract

The smallest folding angle yet to be found of a four membered gallium-heteroatom ring system with butterfly geometry is in the title compound [¹Pr₂GaP(¹Pr₂)₂] (II). The synthesis of this compound and of its arsenide homologue (III) *via* the reaction of ¹Pr₃Ga with the H-acidic compounds ¹Pr₂EH (E = P, As) is reported. Both compounds react below the decomposition temperature of 400°C, splitting off propene and propane, respectively. They may be suitable organometallic precursors for III/V-layer compounds. On the other hand, the reaction of ¹Pr₃Ga with ¹Bu₂AsH leads only to the formation of the corresponding Lewis acid-base adduct ¹Pr₃Ga·As(H)¹Bu₂ (IV). Spectra and some physical and chemical properties of the new compounds II–IV are reported.

Zusammenfassung

Der bislang kleinste Faltwinkel eines Gallium-Heteroatom-Vierlings mit “butterfly“-Struktur wird bei der Titelverbindung [¹Pr₂GaP(¹Pr₂)₂] (II) gefunden. Die Synthese dieser Verbindung sowie des entsprechenden Arsenid-Homologen (III) erfolgt über die Umsetzung von ¹Pr₃Ga mit ¹Pr₂EH (E = P, As). Beide Verbindungen zersetzen sich unterhalb 400°C unter Abspaltung von Propen und Propan und können als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von III/V-Schichtverbindungen von Bedeutung sein. Andererseits führt die Reaktion von ¹Pr₃Ga mit ¹Bu₂AsH nur zum entsprechenden Lewis-Säure-Base-Addukt ¹Pr₃Ga·As(H)¹Bu₂ (IV). Spektren sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen II–IV werden mitgeteilt.

Einleitung

Vor kurzem berichteten Cowley *et al.* [1] über Synthese und Struktur von Tris(dimethylgalliumdiisopropylphosphid) sowie des Arsenid-Homologen und der

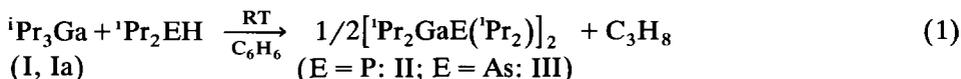
Correspondence to: Dr. G.G. Hoffmann.

¹ Neue Anschrift: Institut für Erdölforschung, Walther-Nernst-Str. 7, W-3392 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.

entsprechenden Indiumderivate, also Verbindungen, die auf Grund ihrer Eignung als single source precursor zur Abscheidung von III/V-Halbleiterschichtverbindungen [2] mit Hilfe der metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) [3] in den letzten Jahren sehr großes Interesse auf sich ziehen [4]. Im Rahmen unserer Untersuchungen [5] über metallorganische Verbindungen der III. Hauptgruppe [2*] des Periodensystems interessierten uns unter anderem Umsetzungen von Triisopropylgallan (I) [6] mit sekundären Phosphanen sowie Arsanen, die unter Alkaneleminierung zu den 1:1-Umsetzungsprodukten mit Metall-Heteroatom- σ -Bindung führen.

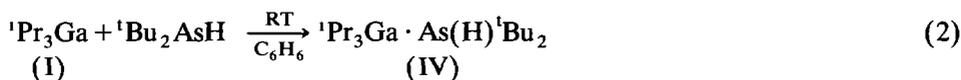
Darstellung und Eigenschaften

Wird eine Lösung von I bzw. des entsprechenden Diethyletherataddukts Ia in Benzol mit einer Lösung von Diisopropylphosphan [7] bzw. Diisopropylarsan [8] in Benzol versetzt, so erhält man bereits bei RT in exothermer Reaktion unter Abspaltung eines Äquivalents Propan in guten Ausbeuten das entsprechende Phosphid II bzw. Arsenid III (Gl. 1):



Beide Verbindungen fallen nach Aufarbeitung der Reaktionsmischungen als farblose Öle an und sind in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich; II kristallisiert bei RT aus dem Öl und kann aus n-Pentan bei -30°C umkristallisiert werden, wobei große, gut ausgebildete Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Beide Verbindungen sind extrem hydrolyseempfindlich.

Die entsprechende Reaktion von I mit Di(t-butyl)arsan [9] in Benzol als Lösungsmittel führt unter den gleichen Bedingungen nur zum Lewis-Säure-Base-Addukt IV (Gl. 2).



Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung verbleibt ein farbloses, äußerst hydrolyseempfindliches Öl, das sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist. Im IR- sowie ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man jeweils die für eine AsH-Gruppe typischen Signale (Tab. 1).

Dampfdruckosmometrische Molmassenbestimmungen von II und III in Benzol zeigen eindeutig, daß in Lösung Gleichgewichte zwischen dem jeweiligen Monomer und Oligomeren unterschiedlichen Oligomerisierungsgrades vorliegen. Diese Gleichgewichte werden durch die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestätigt. Für die Methylprotonen der am Heteroatom gebundenen ${}^1\text{Propyl}$ gruppen findet man mehrere einander überlagernde Dubletts; die Zuordnung der einzelnen Dubletts zu bestimmten Isomeren erscheint allerdings nicht sinnvoll.

Wichtige physikalische Daten von II–IV sind in Tab. 2 aufgenommen.

* Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-, IR-, MS- und TGA-Daten der Verbindungen II–IV

II: TGA unter Normaldruck: Zersetzung ab 60°C; bis 170°C Abspaltung von vier Äquivalenten Propen und zwei Äquivalenten Propan. Weitere Zersetzung bis 400°C zu GaP (gelber Feststoff).
 IR (Nujol, CsI): ν [cm⁻¹] = 598 s, 540 sh $\nu_{\text{asym}}(\text{GaC}_2)$, 517 b $\nu_{\text{sym}}(\text{GaC}_2)$, 411 b, 400 sh, 375 w, 329 m $\nu(\text{GaP})$, 285 sh, 276 b. ¹H-NMR (89.55 MHz, C₆D₆, RT): δ = 0.6–1.4 (12H, m, J = 7 Hz, PCH(CH₃)₂), 1.4–1.7 (14H, "d", GaCH(CH₃)₂), 2.1–2.6 (2H, m, J = 7 Hz, PCH(CH₃)₂).
¹³C{¹H}-NMR (22.49 MHz, C₆D₆, RT): δ = 26.68, 23.82, 23.59, 23.46, 23.33, 21.35, 20.93.
³¹P{¹H}-NMR (36.23 MHz, C₆D₆, RT) δ = -5.29, -6.34.
 EI-MS (70 eV, Direkteinlaß 25°C): m/z 389, 387, 385 ($M_2^+ - \text{P}(\text{Pr})_2 - \text{C}_3\text{H}_6$, 4%, 12%, 9%), 347, 345, 343 ($M_2^+ - \text{P}(\text{Pr})_2 - 2 \text{C}_3\text{H}_6$, 0.5, 1.5, 1.1), 231, 229 ($M^+ - \text{Pr}$, 0.2, 0.3), 157, 155 (¹Pr₂Ga⁺, 2.3, 3.4).

III: TGA unter Normaldruck: Zersetzung unter Abspaltung von Propan und Propen bis 450°C zu InP (grauer Feststoff).
 IR (Film, CsI): ν [cm⁻¹] = 597 s, 542 b $\nu_{\text{asym}}(\text{GaC}_2)$, 521 b $\nu_{\text{sym}}(\text{GaC}_2)$, 430 w, 403 b, 293 b, 270 sh $\nu(\text{GaAs})$.
¹H-NMR (89.55 MHz, C₆D₆, RT): δ = 0.6–1.7 (12H, m, AsCH(CH₃)₂ und 14H, "d", GaCH(CH₃)₂), 1.8–2.3 (2H, m, AsCH(CH₃)₂).
¹³C{¹H}-NMR (22.49 MHz, C₆D₆, RT): δ = 34.36, 32.34, 31.82, 26.72, 25.58, 21.38, 21.25.
 EI-MS (70 eV, Direkteinlaß 25°C): m/z 389, 387, 385 ($M_2^+ - \text{As}(\text{Pr})_2 - 2\text{C}_3\text{H}_7$, 7.3%, 21.3%, 16.1%).

IV: IR (Film, CsI): ν [cm⁻¹] = 2061 m (AsH), 598 s, 540 m $\nu_{\text{asym}}(\text{GaC}_2)$, 515 m $\nu_{\text{sym}}(\text{GaC}_2)$, 430 sh, 408 m, 345 w, 302 m, 280 sh, 265 sh $\nu(\text{GaAs})$.
¹H-NMR (89.55 MHz, C₆D₆, RT): δ = 1.20 (18H, s, AsC(CH₃)₃), 1.42 (21H, "d", J = 4 Hz, GaCH(CH₃)₂), 3.12 (1H, s, AsH).
¹³C{¹H}-NMR (22.49 MHz, C₆D₆, RT): δ = 35.17 (C(CH₃)₃), 32.09 (C(CH₃)₃), 22.59 (CH(CH₃)₂), 17.9 (CHCH(CH₃)₂).

Kristallstrukturanalyse

Ein Kristall der Verbindung II der ungefähren Größe 0.5 × 0.5 × 0.3 mm wurde unter Schutzgasatmosphäre in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Untersuchung an einem Enraf–Nonius-Diffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, λ = 70.930 pm, μ = 19.1 cm⁻¹) führten zu einer monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$, Z = 4, a = (1042.1(5)), b = 1609.0(9), c =

Tabelle 2

Daten zu den Verbindungen II–IV

Verb.	Summenformel MG [ber. (gef.)]	Ausb. (%)	DTA (°C)	Analyse [ber. (gef.)]			
				C	H	Ga	E
II	C ₁₂ H ₂₈ GaP [273.1 (442, N = 1.6)] ^a	74; 85	46	52.77 (52.55)	10.36 (10.32)	25.53 (25.2)	11.34 (n.b.)
III	C ₁₂ H ₂₈ AsGa [317.0 (498, N = 1.6)] ^b	96	114	45.46 (45.71)	8.92 (9.49)	21.99 (22.6)	23.63 (n.b.)
IV	C ₁₇ H ₄₀ AsGa [389.2]	86	182	52.46 (n.b.)	10.36 (n.b.)	17.91 (17.9)	19.25 (n.b.)

^a 45.26 mg in 10 ml Benzol. ^b 69.77 mg in 10 ml Benzol.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und ihre Standardabweichungen in der Kristallstruktur von Bis(diisopropylgalliumdiisopropylphosphid) (II)

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Ga(1)	0.02019(9)	0.18930(6)	0.35012(4)	2.47(2)
Ga(2)	0.22672(9)	0.17244(6)	0.21360(4)	2.32(2)
P(1)	0.2571(2)	0.1777(1)	0.3502(1)	2.19(5)
P(2)	-0.0110(2)	0.1716(1)	0.2137(1)	2.48(6)
C(1)	-0.611(9)	0.0948(5)	0.3959(4)	3.1(2)
C(2)	-0.207(1)	0.0866(6)	0.3590(5)	5.0(3)
C(3)	-0.051(1)	0.1075(6)	0.4803(5)	5.2(3)
C(4)	-0.0165(8)	0.3025(5)	0.3848(4)	3.0(2)
C(5)	0.056(1)	0.3191(6)	0.4657(5)	4.6(3)
C(6)	-0.1616(9)	0.3203(6)	0.3777(5)	4.9(3)
C(7)	0.2685(8)	0.2769(5)	0.1644(4)	2.4(2)
C(8)	0.4134(8)	0.2882(5)	0.1692(4)	3.4(2)
C(9)	0.1910(9)	0.2752(5)	0.0828(4)	3.5(2)
C(10)	0.3060(8)	0.0701(5)	0.1807(4)	3.0(2)
C(11)	0.297(1)	0.0634(6)	0.0967(5)	5.6(3)
C(12)	0.4521(9)	0.0629(6)	0.2199(5)	4.6(3)
C(13)	0.3382(9)	0.0856(5)	0.3998(4)	3.0(2)
C(14)	0.2730(9)	0.0056(5)	0.3689(4)	3.8(2)
C(15)	0.3479(9)	0.0901(5)	0.4846(4)	3.9(2)
C(16)	0.3599(8)	0.2645(5)	0.3953(4)	2.2(2)
C(17)	0.3135(9)	0.3483(5)	0.3606(4)	3.3(2)
C(18)	0.5049(9)	0.2528(5)	0.3948(4)	3.5(2)
C(19)	-0.0980(9)	0.0754(5)	0.1744(4)	3.4(2)
C(20)	-0.035(1)	-0.0012(6)	0.2162(5)	4.6(3)
C(21)	-0.106(1)	0.0669(7)	0.0907(4)	5.3(3)
C(22)	-0.1118(9)	0.2546(5)	0.1593(4)	3.3(2)
C(23)	-0.2565(9)	0.2490(6)	0.1607(6)	4.7(3)
C(24)	-0.0609(9)	0.3413(5)	0.1857(4)	3.9(2)

1831.2(14) pm, $\beta = 102.64(5)^\circ$, $V = 2996.10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.21 \text{ g cm}^{-3}$. Die Zellkonstanten konnten durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raumes bestimmt werden. Die Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 18^\circ$ wurde nach der ω/θ -Scan-Methode bei -70°C vorgenommen. Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur ($\mu = 19.1 \text{ cm}^{-1}$) wurden 2165 Reflexe erhalten.

Zur Lösung der Struktur wurden direkte Methoden (SHELXS) herangezogen, die Lagen der Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Atome konnten mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert werden (Enraf-Nonius SDP). $R = 0.045$, $R_w = 0.046$ für 2062 Reflexe mit $F_{\text{obs}}^2 \geq 1.0 \sigma(F_{\text{obs}}^2)$. $w = 4 F_{\text{obs}}^2 / \sigma^2(F_{\text{obs}}^2)$. In Tab. 3 sind die Atomkoordinaten (außer Wasserstoff) aufgelistet, in Tab. 4 ausgewählte Bindungsabstände und -winkel [10*].

Für II zeigt die Strukturanalyse ein cyclisches Dimeres mit GaPGaP-Vierring-Struktur (Abb. 1). Atomabstände und Bindungswinkel liegen in dem für andere GaP-Vierringe beobachteten Bereich [4a,11]. Bemerkenswert ist sicher die Faltung im $\text{Ga} \cdots \text{Ga}$ -Vektor, trotz der Tatsache, daß alle Ringatome je zwei 'Propylgrup-

Tabelle 4

Auswahl der interatomaren Abstände (pm) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von Bis(diisopropylgalliumdiisopropylphosphid) (II)

Ga(1)–P(1)	247.5(3)	P(1)–Ga(1)–P(2)	84.39(8)
Ga(1)–P(2)	246.5(2)	P(1)–Ga(2)–P(2)	84.58(8)
Ga(2)–P(1)	245.3(2)	Ga(1)–P(1)–Ga(2)	95.49(7)
Ga(2)–P(2)	247.7(3)	Ga(1)–P(2)–Ga(2)	95.16(7)
Ga(1)–C(1)	201.1(9)	P(1)–Ga(1)–C(4)	109.2(3)
Ga(1)–C(4)	199.3(9)	P(1)–Ga(1)–C(1)	117.0(3)
Ga(2)–C(7)	200.0(8)	P(2)–Ga(1)–C(4)	115.9(2)
Ga(2)–C(10)	199.4(8)	P(2)–Ga(1)–C(1)	111.2(2)
P(1)–C(13)	184.4(8)	P(1)–Ga(2)–C(7)	116.0(2)
P(1)–C(16)	184.2(8)	P(1)–Ga(2)–C(10)	111.5(2)
P(2)–C(19)	185.8(9)	P(2)–Ga(2)–C(7)	108.7(2)
P(2)–C(22)	184.9(8)	P(2)–Ga(2)–C(10)	118.5(3)
		C(1)–Ga(1)–C(4)	115.5(4)
		C(7)–Ga(2)–C(10)	114.4(3)
		C(13)–P(1)–C(16)	103.3(3)
		C(19)–P(2)–C(22)	102.8(4)
		Ga(1)–P(1)–C(13)	114.2(3)
		Ga(1)–P(1)–C(16)	115.1(3)
		Ga(2)–P(1)–C(13)	114.7(3)
		Ga(2)–P(1)–C(16)	114.6(3)
		Ga(1)–P(2)–C(19)	115.7(3)
		Ga(1)–P(2)–C(22)	113.3(3)
		Ga(2)–P(2)–C(19)	114.1(3)
		Ga(2)–P(2)–C(22)	116.5(3)

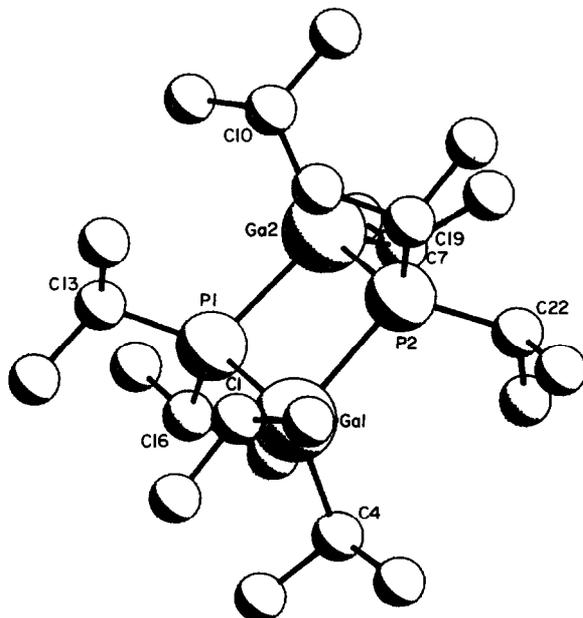


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{Pr})_2]_2$ (II) im Kristall.

pen tragen, der Vierring also symmetrisch substituiert ist. Die Faltung ist mit $6.9 \pm 1^\circ$ jedoch deutlich geringer ausgeprägt als in $[\text{}^1\text{PrSGaI}_2]_2$ [12] und ist wohl Packungskräften zuzuschreiben. Die Ga–P-Abstände schwanken nur geringfügig um den Mittelwert von 246.7 pm und unterscheiden sich nicht signifikant von denen in $[\text{R}_2\text{GaP}(\text{}^t\text{Bu})_2]_2$, R = Me, ^nBu [11a] und $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_9]_2$ [11b]. Der mittlere Ga–P–Ga-Winkel liegt mit 95.3° zwischen dem der $[\text{R}_2\text{GaP}(\text{}^t\text{Bu})_2]_2$ -Derivate (93.3°) und dem von $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_9]_2$ (98.2°). Das gleiche gilt für den mittleren P–Ga–P-Winkel (84.5°) im Vergleich zu 86.7° und 81.8° und kann mit dem unterschiedlichen Platzbedarf der organischen Reste an den Gallium- und Phosphoratomen erklärt werden.

Spektroskopische Betrachtungen

Die ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie die IR-Spektren der Verbindungen II und III sind in Tab. 1 gemeinsam mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum von II zusammengefaßt. Bei den Verbindungen II und III findet man in den ^1H -NMR-Spektren mehrere einander sich überlagernde Dubletts für die Methylprotonen der am Phosphoratom gebundenen $^t\text{Propyl}$ gruppen. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen mehr als die eigentlich zu erwartenden vier Signale für die unterschiedlichen C-Atome der am Gallium bzw. Heteroatom gebundenen $^t\text{Propyl}$ gruppen.

Für IV findet man sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR Spektrum die erwarteten Signale.

In den IR-Spektren von II bis IV können die Gallium-Kohlenstoff-Schwingungen um 540 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{GaC}_2)$) bzw. um 520 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}(\text{GaC}_2)$) diskutiert werden; eine $\nu(\text{GaP})$ -Frequenz von II kann bei 329 cm^{-1} , eine $\nu(\text{GaAs})$ -Frequenz von III bzw. IV um 270 cm^{-1} zugeordnet werden, was gut mit Literaturdaten [13] übereinstimmt.

Bemerkenswert ist, daß in den Massenspektren der Verbindungen II und III (Tab. 1) das M_2^+ - Ion nicht detektiert werden kann. Bei II ist ein Ion der Masse $[M_2^+ - \text{P}(\text{}^t\text{Pr})_2 - \text{C}_3\text{H}_7]$ das erste detektierbare Fragment, für III $[M_2^+ - \text{As}(\text{}^t\text{Pr})_2]$.

Zersetzungsreaktionen

Die TGA-Aufzeichnungen der Verbindungen II und III sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Die Zersetzung von II unter Normaldruck beginnt bei 60°C ; bis 170°C werden vier Äquivalente Propen und zwei Äquivalente Propan abgespalten. Die weitere Zersetzung führt schließlich unter Propanabspaltung bei 400°C zu einem gelben Feststoff, dessen Analyse auf GaP hindeutet. Die Zersetzung von III unter Normaldruck beginnt erst bei 114°C und führt unter Propan- und Propenabspaltung bei 450°C zu einem grauen Feststoff.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in vorgereinigten und getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. IR-Spektren wurden als Nujolverreibung oder direkt als Film auf CsI-Platten am Gerät Perkin-Elmer 283, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren an den Geräten Jeol FX90Q und Bruker AC200 aufgenommen, Massenspektren

an einem Mat 90/Finnigan Mat, Molmassenbestimmungen mit Hilfe eines Knauer Dampfdruckosmometers, die Proben wurden in Benzol gelöst und bei 45°C vermessen. Thermoanalysen: Steuergerät: DuPont 9000 Thermal Analyzer. DTA: DuPont 910 Differential Scanning Calorimeter; CH-Analysen: Carlo Erba 1106. Triisopropylgallan wurde nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren [6a] dargestellt. Alle sonstigen analytischen Bestimmungsmethoden sind wie in [6a] ausgeführt worden.

Bis(diisopropylgalliumdiisopropylphosphid) (II)

Zu einer Lösung von 741 mg (2.71 mmol) Triisopropylgallan-Diethyletherat (Ia) in 3 ml Benzol wird bei leicht exothermer Reaktion eine Lösung von 321 mg (2.72 mmol) Diisopropylphosphan in 2 ml Benzol getropft und 12 h bei RT gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-1} Torr) bei RT abdestilliert. Man erhält ein farbloses Öl, aus dem II kristallisiert. Ausbeute 74% farbloser Feststoff, der aus n-Pentan bei -30°C umkristallisiert werden kann. Analoge Darstellung über Triisopropylgallan (I): Ausbeute 85%.

Bis(diisopropylgalliumdiisopropylarsenid) (III)

Synthese wie II aus 900 mg (3.29 mmol) Ia und 533 mg (3.29 mmol) Diisopropylarsan. Ausbeute 96% farbloses Öl, das unter den angewandten Bedingungen nicht zur Kristallisation gebracht werden kann.

Triisopropylgallium · ditertiärbutylarsan-Addukt (IV)

Reaktionsbedingungen wie bei II. Aus 1.26 g (6.33 mmol) I und 1.77 g (9.31 mmol) Di(t-butyl)arsan. Ausbeute 86% farbloses Öl.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R. Fischer dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Max Schmidt danken wir für die Ermöglichung dieser Untersuchungen.

Literatur und Bemerkungen

- 1 A.H. Cowley, R.A. Jones, M.A. Mardones und C.M. Nunn, *Organometallics*, 10 (1991) 1635.
- 2 Nach der neueren IUPAC-Konvention: 13/15 für III/V.
- 3 (a) H.M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.*, 12 (1968) 156; (b) H.M. Manasevit und W.I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1725.
- 4 Z.B.: (a) A.H. Cowley und R.A. Jones, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1235; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1208; (b) R.L. Wells, A.T. McPhail, J.W. Pasterczyk und A. Alvanipour, *Organometallics*, 11 (1992) 226; (c) F. Maury, *Adv. Mater.*, 3 (1991) 543; (d) J.C. Pazik, C. George und A. Berry, *Inorg. Chim. Acta*, 187 (1991) 207; (e) O.T. Beachley, Jr., J.P. Kopasz, H. Zhang, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 69.
- 5 Z.B.: G.G. Hoffmann und R. Fischer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 41 (1989) 97.
- 6 Z.B.: (a) G.G. Hoffmann und R. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 590 (1990) 181; (b) H. Hartmann und H. Lutsche, *Naturwissenschaften*, 48 (1961) 601; (c) H. Hartmann und H. Lutsche, *Naturwissenschaften*, 49 (1962) 182.

- 7 Synthetisiert aus Di('Propyl)chlorphosphan: W. Voskuil und J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 302; K. Issleib und F. Krech, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 283.
- 8 Synthetisiert aus Tri ('Propyl) arsan: B. Ross. W. Marzi und W. Axmacher, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2928; A. Tzschach und W. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326 (1964) 280.
- 9 Synthetisiert aus Di (t-butyl) chlorarsan: A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 36.
- 10 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56722, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 (a) A.M. Arif, B.L. Benac, A.H. Cowley, E. Geerts, R.A. Jones, K.B. Kidd, J.M. Power und S.T. Schwab, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1986) 1543, (b) D.E. Heaton, R.A. Jones, K.B. Kidd, A.H. Cowley und C.M. Nunn, *Polyhedron*, 7 (1988) 1901
- 12 G.G. Hoffmann und C. Burschka, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 965; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 970.
- 13 (a) J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen 1, Hauptgruppenelemente*, Bd. 1, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981 und dort zitierte Literatur, (b) U. Kruerke, *Organogallium Compounds (Gmelin Handbuch, Bd. 1, 2. Aufl.)*, Springer Verlag, Berlin, 1987 und dort zitierte Literatur.