

Umsetzung von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, 31. Mitteilung¹

Synthese von Aminogallanen

Anton Meller*, Walter Maringgele und Rainer Oesterle

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 17. Februar 1980. Angenommen 27. März 1980)

Synthesis of Aminogallanes (Reactions of Metal and Metalloid-Compounds with Polyfunctional Molecules XXXI.)

The reaction of galliumtrichloride and galliumtribomide resp. with 2,6-dimethyl- and 2,4,6-trimethyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoroacetanilide leads to the trifluoroacetanilidodihalogenogallanes **1-3**. The 2,6,9-trioxa-4,8-diaza-1,5-digalla-bicyclo-[3.3.1]-nonadiene derivatives **1 a-3 a** are formed probably as by products. *N*-Trimethylsilyltrifluoroacetamide reacts with galliumtrichloride to yield the trifluoroacetamido-dichlorogallane **4**. *N*-Trimethylsilyl-*N,N,N'*-triorganyl-thioureas react with galliumtrichloride under elimination of chlorotrimethylsilane to give the thio-ureido-gallanes **5** and **6**. If *N,N'*-diorganylureas and *N,N'*-diorganyl-thio-ureas resp. are reacted with galliumtrichloride and methyl-gallium-dichloride resp., the thio-ureido- and ureido-gallanes **7-9** are obtained by elimination of hydrogenchloride. The compounds are characterized by analysis and spectral data (NMR: ¹H, ¹⁹F; MS; IR). The substances are monomeric in the gas phase, obviously due to internal coordination.

(*Keywords: Aminogallanes; 2,6,9-Trioxa-4,8-diaza-1,5-digallabicyclo[3.3.1]-nonadienes; Trimethylsilylcarboxamides; Ureidogallanes; Thioureidogallanes; Isomerism; Intramolecular Coordination*)

Einleitung

Im Gegensatz zu den Bor-Stickstoff²⁻⁴ und Aluminium-Stickstoffverbindungen⁵ ist die Chemie der Gallium-Stickstoffverbindungen noch sehr wenig untersucht. Aus der Reihe der Aminogallane sind einige dimere und trimere Verbindungen des Typs $(R_2NGaH_2)_n$ ($n = 2, 3$) bekannt⁶⁻¹⁰, welche meist unzersetzt sublimiert werden können. Die dimeren Diorganylaminogallane $(R_2GaN \cdot R'R'')_2$ ^{11,12}, $[R_2Ga-N(CH_3)(CH_2)_2NH(CH_3)]_2$ ¹³ sowie Bis(dimethylamino)chlorgallan¹⁴, Tris(di-

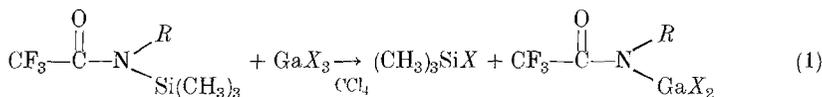
methylamino)gallan¹⁴ und Tris(bis-trimethylsilylamino)gallan^{14,15} zersetzen sich beim Versuch einer Destillation oder Sublimation. Weitere Aminogallane wurden durch Umsetzung von Gallium-triorganyleen mit Silyl-, Germyl- und Stannylderivaten des Triorganylphosphinimins¹⁶⁻¹⁸ bzw. mit Sulfoximinen¹⁹ dargestellt. Auch Iminogallane $[R_2Ga-N=C(C_6H_5)_2]_2$ ²⁰ sind bereits dargestellt worden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Aminogallane zu synthetisieren, die durch geeignete Wahl der Substituenten durch intramolekulare Koordination in die Gasphase überführt und so auch durch ihre Massenspektren charakterisiert werden können. Deshalb wurden Umsetzungen von $GaCl_3$ mit *N*-Trimethylsilyltrifluoracetaniliden und *N*-Trimethylsilyltrifluoracetamid bzw. mit substituierten Harnstoffen und Thioharnstoffen vorgenommen, deren Reaktionsprodukte mit Boranen wir bereits untersucht haben²¹⁻²⁵.

Ergebnisse und Diskussion

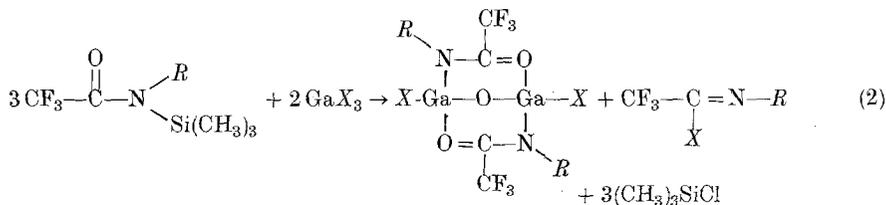
Setzt man Galliumtrichlorid bzw. Galliumtribromid mit 2,6-Dimethyl- bzw. 2,4,6-Trimethyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetanilid um, so erhält man nach Gl. (1) unter Abspaltung von Halogentrimethylsilan die entsprechend substituierten Trifluoracetanilidodihalogen-gallane **1-3**.

1 und **3** enthalten, wie die Signale für die CF_3 -Gruppen in den ¹⁹F-NMR-Spektren bei $-69,08$ (s) ppm und $-70,62$ (s) ppm beweisen, in etwa 5% eine Verunreinigung, die wahrscheinlich aus den entsprechen-



1-3

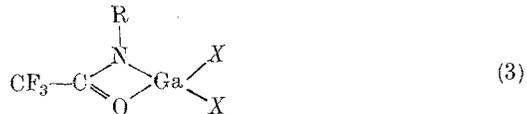
Verb.	R	X
1	2,6(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	Cl
2	2,4,6(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	Cl
3	2,4,6(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	Br



1a-3a

den 2,6,9-Trioxa-4,8-diaza-1,5-digalla-bicyclo[3.3.1]nonadienen **1a** und **3a** besteht, wie die Massenspektren zeigen. **2a** war nur massenspektrometrisch nachzuweisen. Die Lage der Signale für die CF_3 -Gruppen von **1a** und **3a** entspricht jener in 2,6,9-Trioxa-4,8-diaza-1,5-dibora-bicyclo[3.3.1]nonadienen²⁵, die wir bei der Umsetzung von Trihalogenboranen mit Trifluoracetaniliden gefunden haben. Die Struktur von 1,5-Dichlor-4,8-(2,6-dimethyl)phenyl-3,7-bis(trifluor-methyl)-2,6,9-trioxa-4,8-diaza-1,5-dibora-bicyclo[3.3.1]nonadien ist auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt²⁶. **1a**–**3a** dürften dabei in einer Nebenreaktion entstehen, welche unter Bildung von Chlortrimethylsilan und Imidolyhalogenid nach Gl. (2) abläuft.

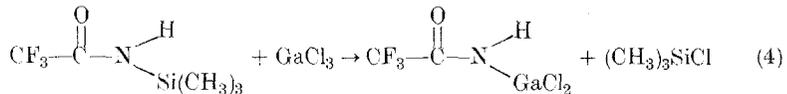
1a und **3a** konnten von **1** bzw. **3** weder durch Umkristallisieren noch durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum abgetrennt werden. Für **1** bis **3** treten in den Massenspektren jeweils die Molekülpeaks der monomeren Form auf, die möglicherweise durch intramolekulare Koordination (A) stabilisiert ist.



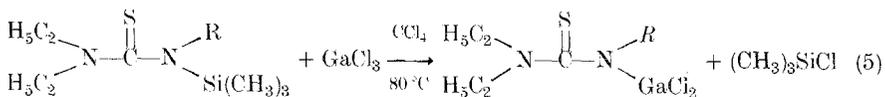
(A)

Die sehr geringe Löslichkeit in nicht reagierenden Lösungsmitteln, die eine kryoskopische Molgewichtsbestimmung verhindert, deutet jedoch auf intermolekulare Assoziation in den kondensierten Phasen. Hierfür spricht auch die Aufspaltung der (CO)-Valenzschwingung in zwei Banden bei 1610 bis 1620 bzw. 1700 bis 1750 cm^{-1} .

In den ^{19}F -NMR-Spektren findet man das Signal für die CF_3 -Gruppe bei $\delta = -74,75$; $-75,90$ und $-74,78$ ppm.

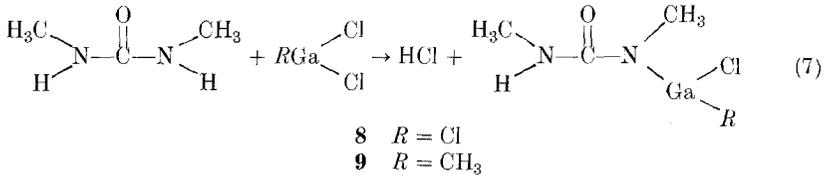
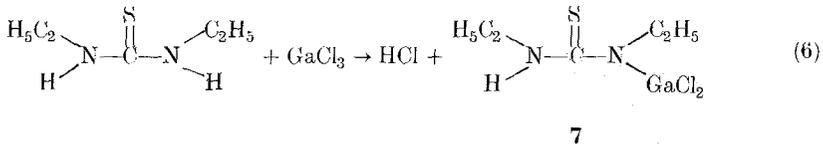


4

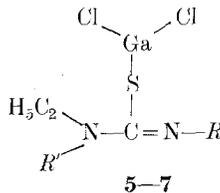
5 $R = \text{C}_2\text{H}_5$ 6 $R = \text{C}_6\text{H}_5$

Setzt man *N*-Trimethylsilyl-trifluoracetamid mit Galliumchlorid um, so erhält man nach Gl. (4) Trifluor-acetamido-galliumdichlorid **4**. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man (zufolge HF-Kopplung) ein Dublett. Die (CO)-Valenzschwingung im IR-Spektrum ist ebenfalls aufgespalten mit starken Absorptionsbanden bei 1710, 1660 und 1640 cm^{-1} , was auch hier auf koordinative Assoziation in der Lösung deutet. *N,N',N''*-Triethyl-*N*-trimethylsilylthioharnstoff und *N',N'*-Diethyl-*N*-phenyl-trimethylsilylthioharnstoff reagieren nach (5) zu den entsprechenden Thioureido-dichlor-gallanen **5** und **6**.

Setzt man *N,N'*-Diethylthioharnstoff mit Galliumtrichlorid um, so verläuft die Reaktion unter Abspaltung von Halogenwasserstoff nach (6) zum *N,N'*-Diethyl-thioureido-dichlorgallan **7**.

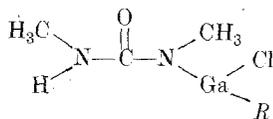


Die Reaktion von *N,N'*-Dimethylharnstoff mit Galliumtrichlorid bzw. Methylgalliumdichlorid ergibt unter HCl-Abspaltung nach (7) das *N,N'*-Dimethyl-ureido-dichlorgallan **8** und das *N,N'*-Dimethyl-ureido-methylchlor-gallan **9**.

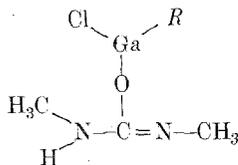


Verb.	R	R'
5	C_2H_5	C_2H_5
6	C_6H_5	C_2H_5
7	C_2H_5	H

Die Verbindungen **5**–**7** zeigen im IR-Spektrum bei etwa 1600 – 1650 cm^{-1} eine (CN)-Schwingung. Daraus folgt, daß **5**–**7** als Sulfinogallane vorliegen.



(B)



(C)

Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** ist die $-\text{CH}_2-\overset{\text{N}}{\text{N}}-\text{CH}_2-$ Gruppierung in zwei Quartetts (Intensitätsverhältnis 1:1) bei $\delta = 2,90$ bzw. $3,35$ ppm gespalten. Dies kann, unter Berücksichtigung der $\text{C}=\text{N}$ -Absorption bei 1600 bis 1650 cm^{-1} , damit erklärt werden, daß Sulfinogallan und Thioureido-dichlor-gallan [Gl. (5)] nebeneinander vorliegen. **5** und **7** zeigen keine solche Aufspaltung.

Im Falle von **8** und **9** ist eine Unterscheidung zwischen der Ureidogallan- (B) und Oximinogallanform (C) nicht möglich, da im IR-Spektrum die (CO)-Schwingung im gleichen Bereich zu erwarten ist wie die (CN)-Schwingung und in den ^{13}C -NMR-Spektren die beiden Gruppierungen ebenfalls ähnliche chemische Verschiebungen zeigen²⁷. Auch aus den Massenspektren läßt sich nichts über die Bindungsverhältnisse aussagen, da eine 1,3-Umlagerung des Gallylrestes vom N und dem O unter den Bedingungen der Aufnahme des Massenspektrums möglich ist. Analoges gilt auch für **5**–**7**. Weiters können **5**–**9** sowohl in der Form des Ureido- bzw. Thio-ureido-gallans intramolekular unter Bildung von viergliedrigen Ringsystemen koordinieren. Daß es zu solchen innermolekularen Wechselwirkungen kommt, wird durch die Flüchtigkeit dieser Verbindungen im Hochvakuum wahrscheinlich gemacht.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen in sorgfältig getrockneten Apparaturen unter einer trockenen N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach herkömmlichen Methoden getrocknet.

Für die NMR-Messungen diente Methylenchlorid als Lösungsmittel. Als Standardsubstanzen wurden für ^1H -NMR-Messungen *TMS* (mit Ausnahme von **8** intern), für ^{19}F -NMR FCCL_3 (intern) verwendet. Die Messungen er-

folgten auf einem Bruker 60 E-NMR-Spektrometer. Ein positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung entspricht der Lage des Signals bei geringerem Feld bezogen auf den Standard.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH-5-Gerät (70 eV) aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden als Kapillaraufnahmen oder Anreibungen (Kef-F, Nujol) mit Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 337 und 125 gemessen. Die Präparation der Proben erfolgte unter N_2 .

Analysen: Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden als Verbrennungsanalysen (Mikro-Pregl bzw. Mikro-Dumas) durchgeführt (Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen).

Darstellung der Ausgangsverbindungen

$GaCl_3$ bzw. $GaBr_3$ wurden unter trockener N_2 -Atmosphäre aus Gallium und Chlor bzw. Brom²⁸⁻³⁰, Methylgalliumdichlorid aus Galliumtrichlorid und Tetramethylsilan ohne Lösungsmittel dargestellt³¹.

2,6-Dimethyl- bzw. 2,4,6-Trimethyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetanilid wurden durch Umsetzung von Trifluoracetylchlorid mit 2,6-Dimethyl- bzw. 2,4,6-Trimethylanilin in CCl_4 mit Triethylamin als HCl-Fänger und anschließender Reaktion mit Chlortrimethylsilan in CCl_4 ebenfalls unter Zusatz von Triethylamin dargestellt²³. *N*-Trimethylsilyl-trifluoracetamid wurde durch Silylierung von Trifluoracetamid mit Chlortrimethylsilan unter Zusatz von Triethylamin hergestellt³². *N,N,N'*-Triethyltrimethylsilylthioharnstoff bzw. *N,N'*-Diethyl-*N*-phenyl-*N*-trimethylsilylthioharnstoff wurden durch Einschleibungsreaktion von *N*-Trimethylsilyldiethylamin mit Ethyl- bzw. Phenylisothiocyanat erhalten³³⁻³⁵.

Darstellung von 2,6-Dimethyl-trifluoracetanilidodichlorgallan 1, 2,4,6-Trimethyl-trifluoracetanilidodichlorgallan 2 bzw. 2,4,6-Trimethyl-trifluoracetanilidodibromgallan 3

Zu 0,1 mol des *N*-Trimethylsilyltrifluoracetanilids in CCl_4 wurde die äquimolare Menge Galliumhalogenid in CCl_4 bei Raumtemperatur langsam unter kräftigem Rühren zugetropft und anschließend 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der feste Rückstand bei 150 °C im Hochvakuum sublimiert. Man erhielt so **1**–**3** in 50% Ausbeute. **1** und **3** waren verunreinigt durch etwa 5% **1a** bzw. **3a**. Bei **2** konnte die Verunreinigung durch **2a** nur massenspektrometrisch, nicht aber ^{19}F -NMR-spektroskopisch erfaßt werden. Eine Trennung der Substanzen **1**–**3** von **1a**–**3a** durch Umkristallisieren erwies sich ebenso als unmöglich wie durch Langzeitsublimationsversuche im Ölpumpenvakuum.

Darstellung von Trifluoracetamidogalliumdichlorid 4

Zu 0,1 mol *N*-Trimethylsilyltrifluoracetamid in CCl_4 wurde unter kräftigem Rühren 0,1 mol Galliumtrichlorid in CCl_4 bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und die verbleibende hochviskose Flüssigkeit destilliert. Ausbeute: etwa 40%. **4** wurde nicht in analysenreiner Form erhalten, jedoch durch das Massenspektrum eindeutig als Hauptprodukt nachgewiesen.

Tabelle 1. *Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–9*

Verb.	¹ H-NMR δ (ppm)	¹⁹ F-NMR δ (ppm)	IR (cm ⁻¹)
1	<i>o</i> -CH ₃ 2,20 (s) [6 H]	CF ₃ — 74,75 (s) I	1750 (w)
	C ₆ H ₃ 7,05 bis	— 69,08 (s) II	1710 (m) √(C=O) ^a
	7,21 (br) [3 H]	Int. I:II = 20:I	1620 (s)
2	<i>o</i> -CH ₃ 2,09 (s) [6 H]	CF ₃ — 75,90 (s)	1720 (sh)
	<i>p</i> -CH ₃ 2,29 (s) [3 H]		1700 (s) √(C=O) ^a
	C ₆ H ₂ 6,90 bis		1610 (s)
	7,06 (br) [2 H]		
3	<i>o</i> -CH ₃ 2,13 (s) [6 H]	CF ₃ — 74,78 (s) I	1740 (s)
	<i>p</i> -CH ₃ 2,32 (s) [3 H]	— 70,62 (s) II	1720 (w) √(C=O) ^a
	C ₆ H ₂ 6,69 bis	Int. I:II = 20:I	1620 (s)
	7,09 (br) [2 H]		
4	—	CF ₃ — 76,0 (d)	1710 (ss)
		<i>J</i> _{HF} = 2 Hz	1660 (ss) √(C=O) ^a 1640 (ss)
5	C—CH ₃ 1,38 (t) [9 H]	—	1640 (m) √(C=N) ^b
	² <i>J</i> _{HH} = 7 Hz CH ₂ —C 3,25 (q) [6 H]		
6	C—CH ₃ 1,20 (t) [6 H]	—	1630 (ss) √(C=N) ^b
	² <i>J</i> _{HH} = 7 Hz CH ₂ —C 2,90 (q) [2 H]		
	3,35 (q) [2 H]		
	C ₆ H ₅ 6,90 bis 7,51 (br) [5 H]		
7	C—CH ₃ 1,35 (t) [6 H]	—	1660 (m) √(C=N) ^b
	² <i>J</i> _{HH} = 7 Hz CH ₂ —C 3,54 (q) [4 H]		1610 (ss)
8^c	N—CH ₃ 2,91 (s) [3 H]	—	1670 (ss)
	N—CH ₃ 3,00 (s) [3 H]		1620 (ss) √(C=O) ^b 1610 (ss)
9	Ga—CH ₃ 0,30 (s) [3 H]	—	1630 bis
	N—CH ₃ 2,96 (s) [3 H]		1580 √(C=O) ^b
	N—CH ₃ 3,05 (s) [3 H]		(breite Absorptions- bande)

^a Anreicherung in Kel-F/Nujol; ^b Kapillarschichtaufnahme; ^c die Verbindung reagiert mit *TMS*, daher wurde das ¹H-NMR-Spektrum für **8** mit *TMS* (extern) vermessen.

Tabelle 2. *Massenspektrometrische Fragmentierung ausgewählter Verbindungen.* Nach den m/e -Werten wird die Intensität (%) und anschließend das [Fragment]⁺ angegeben. Die Isotopenmuster für Moleküle mit 1—2 Gallium- und 1—2 Chlor- bzw. Bromatomen wurden am Institut für Numerische und Angewandte Mathematik der Universität Göttingen berechnet

-
- 1 586/2 M_1 —2 Cl; 440/23 M_1 —CF₃CON-2,6(CH₃)₂C₆H₃; 355/56 M_2 ; 335/13 M_2 —HF; 319/44 M_2 —HCl; 286/35 M_2 —CF₃; 279/34; 258/100 M_2 —CH₃CO und weitere Bruchstücke. M_1 = Verbindung **1a**, M_2 = Verbindung **1**.
 - 2 684/ M_1 ; 615/34 M_1 —CF₃; 564/28 M_1 —GaOCl; 473/16 M_1 —CF₃CON-2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂; 454/18 M_1 —CF₃CON-2,4,6(CH₃)₃C₆H₂—F; 369/100 M_2 ; 334/61 M_2 —Cl; 300/37 M_2 —CF₃; 231/100 CF₃—CON-2,4,6(CH₃)₃C₆H₂ und weitere Bruchstücke. M_1 = Verbindung **2a**, M_2 = Verbindung **2**.
 - 3 772/2 M_1 ; 703/6 M_1 —CF₃; 542/5 M_1 —CF₃CON-2,4,6(CH₃)₃C₆H₂; 457/15 M_2 ; 388/2 M_2 —CF₃; 370/5 M_2 —Br; 306/10 GaBr₃; 231/100 CF₃CONH-2,4,6(CH₃)₃C₆H₂; 216/25 CF₃CONH—(CH₃)₂C₆H₂; 162/90 CONH-2,4,6(CH₃)₃C₆H₂; 161/40 2,4,6(CH₃)₃C₆H₂NCO; 119/60 2,4,6(CH₃)₃C₆H₂; 104/40 (CH₃)₃C₆H₂; 69/60 CF₃ und weitere Bruchstücke. M_1 = Verbindung **3a**, M_2 = Verbindung **3**.
 - 4 251/50 M ; 174/5 GaCl₃; 139/50 M —CF₃CONH; 113/15 CF₃CONH₂; 94/20 CF₃CONH₂—F; 69/100 CF₃ und weitere Bruchstücke.
 - 7 270/15 M ; 269/10 M —H; 254/16 M —CH₄; 234/20 M —HCl; 197/10 M —C₂H₅NH—C₂H₅; 132/100 C₂H₅NH—CS—NHC₂H₅ und weitere Bruchstücke.
 - 8 226/52 M ; 139/100 M —CH₃NHCONCH₃; 118/11 M —CH₃NHCO—CH₃Cl; 88/100 CH₃NHCONHCH₃; 73/20 CH₃NHCONHCH₃—CH₃ und weitere Bruchstücke.
 - 9 206/25 M ; 190/10 M —CH₄; 154/15 HNGaCl₂; 119/100 M —CH₃NHCONCH₃; 104/24 M —CH₃NHCONCH₃—CH₃; 88/100 CH₃NHCONCH₃H und weitere Bruchstücke.
Massenspektrometrisch wurde in **9** eine Verunreinigung durch **8** (m/e = 226) festgestellt, die aber ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar war.

Darstellung von N,N',N'-Triethyl-thioureido-dichlorgallan 5, N-Phenyl-N',N'-diethyl-thioureido-dichlorgallan 6, N,N'-Diethyl-thioureido-dichlorgallan 7, N,N'-Dimethyl-ureido-dichlorgallan 8 bzw. N,N'-Dimethyl-ureido-methylchlorgallan 9

Die entsprechenden Harnstoffe und Thioharnstoffe bzw. deren Trimethylsilylderivate wurden in CCl₄ suspendiert und in der Siedehitze im Molverhältnis 1:1 Galliumtrichlorid bzw. Molverhältnis 1:2 Methylgalliumdichlorid zuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung der flüchtigen Anteile (Lösungsmittel, bei **5** und **6** auch Chlortrimethylethylsilan) erhielt man hochviskose Flüssigkeiten, die bei 2 · 10⁻³ mbar destilliert wurden. Ausbeuten etwa 40%. **9** wurde dabei nicht in analysenreiner Form erhalten.

Таблица 3. Температурные зависимости

Verb.	Sdp. (a) oder Subl.-Pkt. (b) °C/2 · 10 ⁻³ mbar	Schmp. °C (c) = Zers.	Summenformel	Mol.-Gew. (MS) ^a Ber. Gef.	%C		%H		Analyse %N		%Br		%Cl		Ausb., %
					Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1	150 (b)	145	C ₁₀ H ₉ Cl ₂ F ₃ GaNO	356,6 355	—	—	—	—	—	—	—	—	19,88 22,76	—	50
1 a	—	—	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₂ F ₆ Ga ₂ N ₂ O ₃	658,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	150 (b)	158	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ F ₃ GaNO	370,6 369	—	35,62 34,60	2,97 3,22	—	3,78 3,65	—	—	—	18,89 20,11	—	50
2 a	—	—	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ F ₆ Ga ₂ N ₂ O ₃	686,3 684	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	150 (b)	165 (c)	C ₁₁ H ₁₁ Br ₂ F ₃ GaNO	459,5 457	—	—	—	—	—	—	—	34,78 32,82	—	—	50
3 a	—	—	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂ F ₆ Ga ₂ N ₂ O ₃	775,2 772	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	130 (a)	—	C ₂ HCl ₂ F ₃ GaNO	252,6 251	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
5	140 (a)	—	C ₇ H ₁₅ Cl ₂ GaN ₂ S	299,6	—	28,19 27,89	5,03 5,02	—	—	—	—	—	—	—	40
6	145 (a)	—	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₂ GaN ₂ S	347,6	—	38,15 38,76	4,34 5,45	—	—	—	—	—	—	—	40
7	155 (a)	—	C ₃ H ₁₁ Cl ₂ GaN ₂ S	271,6 270	—	22,14 21,05	4,06 4,10	—	10,33 9,85	—	—	—	—	—	40
8	150 (a)	—	C ₃ H ₇ C ₂ GaN ₂ O	227,6 226	—	10,62 12,06	3,97 3,06	—	—	—	—	—	—	—	40
9	130 (a)	—	C ₄ H ₉ ClGaN ₂ O	206,2 206	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40

^a Bei der massenspektrometrischen Berechnung der Molekulargewichte *M* der vermessenen Verbindungen wurden jeweils die Isotope mit der kleinsten Masse verwendet: ³⁵Cl, ⁷⁹Br, ⁶⁹Ga.

Literatur

- ¹ 30. Mitt.: *W. Maringgele* und *A. Meller*, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ² *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1978.
- ³ *R. J. Brotherton* und *H. Steinberg*, *Organoborn Chemistry*. New York: J. Wiley-Interscience. 1966.
- ⁴ *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, *Boron-Nitrogen Compounds*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1965.
- ⁵ *H. Nöth* und *E. Wiberg*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **8**, 323 (1967).
- ⁶ *N. N. Greenwood*, *E. F. Ross* und *A. Storr*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 706.
- ⁷ *A. Storr*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2605.
- ⁸ *W. Harrison*, *A. Storr* und *J. Trotter*, *Chem. Commun.* **1971**, 1001.
- ⁹ *A. Storr*, *B. S. Thomas* und *A. D. Penland*, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 326.
- ¹⁰ *A. Storr* und *A. D. Penland*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1237.
- ¹¹ *G. E. Coates*, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2003.
- ¹² *O. T. Beachley*, *G. E. Coates* und *G. Kohnstam*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3248.
- ¹³ *A. Storr* und *B. S. Thomas*, *Canad. J. Chem.* **48**, 3667 (1970).
- ¹⁴ *H. Nöth* und *P. Konrad*, *Z. Naturforsch.* **30 b**, 681 (1975).
- ¹⁵ *H. Bürger*, *J. Cichon*, *U. Goetze*, *U. Wannagat* und *H. J. Wismar*, *J. Organomet. Chem.* **33**, 1 (1971).
- ¹⁶ *H. Schmidbauer* und *W. Wolfsberger*, *Chem. Ber.* **100**, 1016 (1967).
- ¹⁷ *W. Wolfsberger* und *H. Schmidbauer*, *J. Organomet. Chem.* **17**, 41 (1969).
- ¹⁸ *H. Schmidbauer*, *W. Wolfsberger* und *K. Schwirten*, *Chem. Ber.* **102**, 556 (1969).
- ¹⁹ *H. Schmidbauer* und *G. Kammel*, *J. Organomet. Chem.* **14**, P 28 (1968).
- ²⁰ *J. R. Jennings*, *I. Pattison*, *W. Wade* und *B. K. Wyatt*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1608.
- ²¹ *W. Maringgele* und *A. Meller*, *Chem. Ber.* **111**, 538 (1978).
- ²² *W. Maringgele* und *A. Meller*, *J. Organomet. Chem.* **141**, 241 (1977).
- ²³ *A. Meller*, *W. Maringgele*, *K. Hennemuth* und *U. Sicker*, *Z. anorg. allg. Chem.* **449**, 71 (1979).
- ²⁴ *W. Maringgele* und *A. Meller*, *Z. anorg. allg. Chem.* **436**, 173 (1977).
- ²⁵ *W. Maringgele* und *A. Meller*, *Z. Naturforsch.* **31 b**, 1546 (1976).
- ²⁶ *W. Clegg*, *M. Noltemeyer*, *G. M. Sheldrick*, *W. Maringgele* und *A. Meller*, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- ²⁷ *W. Maringgele*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- ²⁸ *J. A. Sheka*, *J. S. Chau* und *T. T. Mityureva*, *The Chemistry of Gallium*. Amsterdam-London-New York: Elsevier. 1966.
- ²⁹ *N. N. Greenwood* und *I. J. Worrall*, *Inorg. Synth.* **6**, 31 (1960).
- ³⁰ *R. A. Kovar*, *Inorg. Synth.* **16**, 167 (1977).
- ³¹ *H. Schmidbauer* und *W. Findeiss*, *Chem. Ber.* **99**, 2187 (1966).
- ³² *W. Maringgele* und *A. Meller*, *Chem. Ber.* **112**, 1595 (1979).
- ³³ *W. Walter*, *H. Küber* und *H. W. Lütke*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 263.
- ³⁴ *G. Oertel*, *H. Malz*, *H. Holschmid* und *E. Degmer*, *D.B.P.* 1 154 475 (1964), *C.A.* **60**, 554 a (1964).
- ³⁵ *G. Oertel*, *H. Malz* und *H. Holschmid*, *Chem. Ber.* **87**, 891 (1974).