

heit ist um ca. 15° verdrillt. Allerdings ist **3** unsymmetrischer und deutlich weniger planar als **4** (Phenylgruppen nicht einbezogen). Alle Atome der zentralen Einheit von **3** ragen aus der Ebene, die von C1-C2-C4-C5-O1 gebildet wird, heraus, wobei die größten Abweichungen (ca. 0.17 Å) bei C7 und C9 zu finden sind. Die bathochrome Verschiebung im UV-Spektrum von **3** ($\lambda_{\text{max}} = 463$ nm in Dioxan^[9]), (**4**: $\lambda_{\text{max}} = 426$ nm in Dioxan^[14]) ist durch die Erweiterung des konjuguierten Systems durch den Furanon-Ring und die geringere Drehung (ca. 27°) der Phenylgruppe an C7 aus der Ebene verursacht (bei **4** ca. 43°).

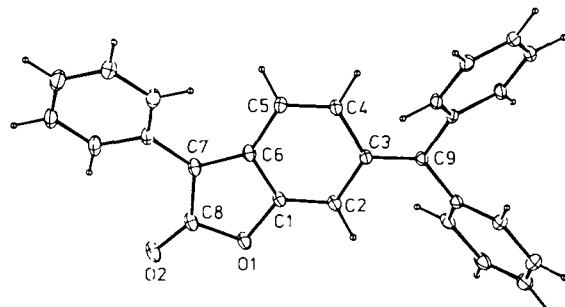
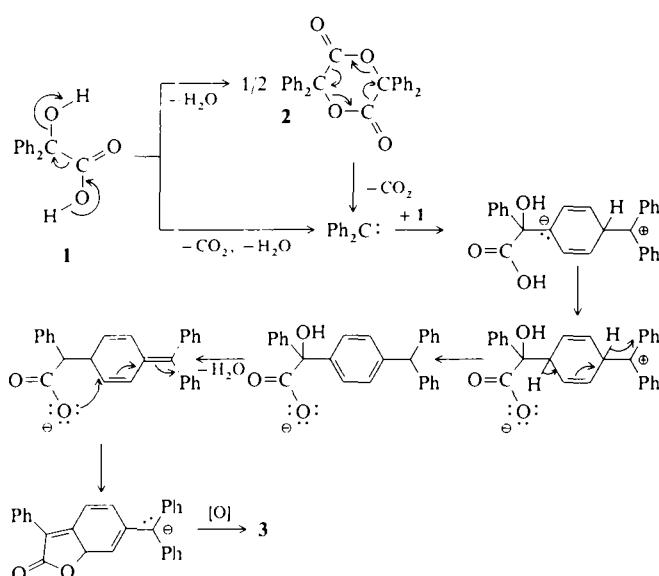


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.346(3), C4-C5 1.353(3), C2-C3 1.448(3), C5-C6 1.422(3), C6-C7 1.387(3); C1-C6-C7 107.7(2), C2-C3-C9 122.1(2).

Ein möglicher Weg zu **3** wäre die Reaktion von Diphenylcarben mit Benzilsäure (Schema 1). Die Cyclisierung und



Schema 1. Möglicher Mechanismus zur Bildung von **3**.

Oxidation zum Furanon-Ring könnte vor oder nach der Bildung des Chromophors stattfinden. Das Carben kann durch Pyrolyse aus **1** oder **2** entstehen.

Experimentelles

Ein Gemisch aus Benzilsäure (5 g) und wasserfreiem Natriumcarbonat (0.1 g) wurde für kurze Zeit (ca. 2 min) kräftig mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Nach Abkühlung wurde der schwarze Rückstand in Chloroform gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Der getrocknete Extrakt wurde eingekocht und mit Chloroform über Silicagel (200 g) chromatographisch getrennt. Die zweite Fraktion enthielt ein Gemisch aus **3** und dem Dilacton **2**. Durch Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol wurde reines **3**

erhalten (Fp = 168–172 °C, Lit.: 168/169 °C [5, 9]). Die Ausbeute war mit ca. 3% ähnlich niedrig wie bei *Le Fevre* [9].

Eingegangen am 17. Dezember 1990 [Z 4335]

CAS-Registry-Nummern:

1, 76-93-7; **2**, 467-32-3; **3**, 4815-07-0.

- [1] A. Jena, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 155 (1870) 77–89.
- [2] H. Klinke, O. Standke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 22 (1889) 1211–1215.
- [3] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 298 (1897) 202–374.
- [4] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 543–547.
- [5] W. Langenbeck, H. Langenbeck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61 (1928) 938–942.
- [6] G. Wittig, F. Lupin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61 (1928) 1627–1634.
- [7] E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 68 (1935) 1883–1887.
- [8] A. Schonberg, A. Sina, *J. Chem. Soc.* 1947, 175–176.
- [9] R. S. Armstrong, R. J. W. Le Fevre, *Aust. J. Chem.* 10 (1957) 34–39.
- [10] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 6.81 (d, *J* = 1.65 Hz, 1 H; CH), 7.11 (dd, *J* = 1.65, 9.5 Hz, 1 H; CH), 7.24–7.29 (m, ca. 6 H), 7.34–7.47 (m, ca. 10 H). ¹³C-NMR (125.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 102.6 (CH), 114.6 (C), 119.3 (CH), 128.4–134.2 (9 Signale, CH), 139.5 (C), 140.7 (C), 141.1 (C), 151.1 (C), 156.6 (C=O), 169.4 (C=O). MS (70 eV): *m/z* 374 (M⁺, 100%), 345 (M⁺–29, 40), 317 (15), 312 (12), 286 (15), 241 (14), 239 (15).
- [11] Kristallstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, θ - 2θ -Scan, nickelgefilterte Kupferstrahlung ($\lambda = 1.5418$ Å), Direkte und Fourier-Methoden mit MULTAN 80^[15], Verfeinerung mit BLOCKLS (eine Version von ORFLS^[16]). C₂₁H₁₈O₂, *M* = 374.4, monoklin. Raumgruppe *P*2₁/c; *a* = 15.226(2), *b* = 7.727(1), *c* = 19.052(3) Å, β = 118.38(1), *V* = 1972.1(5) Å³, ρ_{ber} = 1.26 g cm⁻³, *Z* = 4, μ_{u} = 5.82 cm⁻¹. Kristallgröße 0.14 × 0.26 × 0.31 mm, $2\theta_{\text{max}}$ = 120°, 2918 unabhängige Reflexe, 2295 beobachtete, *R*/*R*_w = 0.046/0.068. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] J. Thiele, H. Balthorn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 1463.
- [13] L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6004–6011.
- [14] A. Pullmann, B. Pullmann, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, D. Ginsburg, Y. Hershberg, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1951, 707–713.
- [15] J. Main: *MULTAN 80* University of York, England 1980.
- [16] W. O. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy: *ORFLS*, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA 1962.

Leichte Spaltung der N-H-Bindung von Ammoniak **

Von Robert Koelliker und David Milstein*

Ammoniak gehört zu den wichtigsten Industriechemikalien^[1]. Seine direkte, Metall-katalysierte Funktionalisierung mit organischen Substraten wie Olefinen ist von großem Interesse^[2]. Ein Großteil der Chemie des Ammoniaks wird von seiner Nucleophilie bestimmt. Unser Ziel ist die Entwicklung neuartiger Reaktivitätsmuster auf der Basis der oxidativen Addition von Ammoniak an ein Metallzentrum, die im ersten Schritt zu Amido-Hydridokomplexen führt. Diese Strategie war bereits bei der katalytischen stereoselektiven Addition von Anilin an Norbornen erfolgreich^[3].

Beispiele für eine oxidative Addition von Ammoniak an ein Metallzentrum in Lösung sind rar^[4]. Wir zeigen nun, daß durch die Koordination von Ammoniak die Elektronendichte am Metallzentrum eines niedrigvalenten Olefin-Komplexes auch ohne weitere starke σ -Donoren so weit erhöht werden kann, daß die N-H-Bindung eines neu hinzukommenden Amminliganden gespalten wird. Diese oxidative Addition

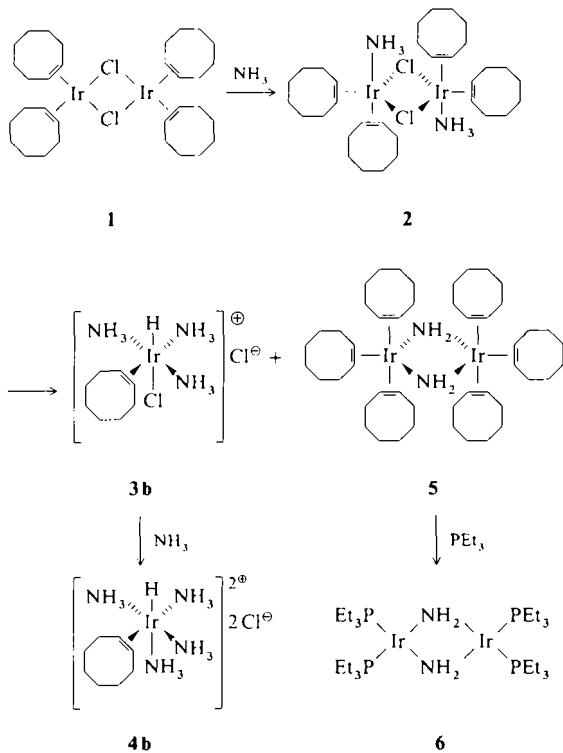
[*] Prof. Dr. D. Milstein, Dr. R. Koelliker

Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der US-Israel-Binational-Science-Foundation und von der israelischen Academy of Sciences and Humanities gefördert.

läuft unter außerordentlich milden Bedingungen ab und führt zu neuartigen Komplexverbindungen.

Behandelt man eine Suspension des Ir^I-Komplexes **1** bei 25 °C mit Ammoniak im Überschuß, so resultiert augenblicklich eine rote Lösung, die hauptsächlich das Addukt **2** enthält^[5]. Nach 2 min bei 25 °C (oder 18 h bei – 50 °C) beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen. Die Isolierung des Niederschlags nach 2 h unter einem NH₃-Druck von 3.5 × 10⁵ Pa liefert die Ir^{III}-Komplexe **3b** und **4b** im Verhältnis 1:3 (Gesamtausbeute 32 % bezogen auf **1**)^[6]. Komplex **5** kann in 32 % Ausbeute aus der roten Mutterlauge isoliert werden.



Bei Verwendung von ND₃ werden die entsprechenden Ir-D-Komplexe gebildet (nachgewiesen durch IR- und ²H-NMR-Spektroskopie), was C-H-Aktivierungsprozesse ausschließt. Nach Anionenaustausch in den Komplexen **3b** und **4b** mit NaPF₆ erhält man die besser löslichen Komplexe **3a** und **4a**, die anhand ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie der ²H- und ¹⁵N-NMR-Daten der mit ND₃ bzw. ¹⁵NH₃ erhaltenen markierten Komplexe identifiziert wurden. Das ¹⁵N-NMR-Spektrum eines typischen Gemisches aus **3a** und **4a** ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Signal des zum Hydridoliganden trans-ständigen Amminliganden in **4a** erscheint aufgrund der Kopplung sowohl mit den N-H-Protonen als auch dem Hydridoliganden als Dublett eines Quartetts.

Die Komplexe **3** und **4** sind die ersten Ammin-Olefin-Hydridokomplexe. Die ungewöhnliche *cis*-Anordnung von Olefin- und Hydridoligand wird in diesen elektronenreichen Systemen durch π-Rückbindung zum Olefin – dem einzigen anwesenden π-Acceptor – stabilisiert und ist vermutlich gegenüber dem entsprechenden Alkyl-Komplex thermodynamisch begünstigt.

Die Reaktion des Monokations **3a** mit Ammoniak führt zum Dikation **4a**, was andeutet, daß **3a** eine Zwischenstufe bei der Bildung von **4a** sein könnte. Die unerwartete Verdrängung des Chloro- anstelle des Olefinliganden und die Erhaltung der *cis*-Anordnung von Olefin- und Hydridoligand selbst in Gegenwart von addiertem Ammoniak spiegeln erneut die beträchtliche Rückbindung zum Olefin wi-

der, welche der Amminligand durch seinen ausgeprägten σ-Donor-Charakter und das Fehlen von π-Acceptoreigenchaften noch verstärkt.

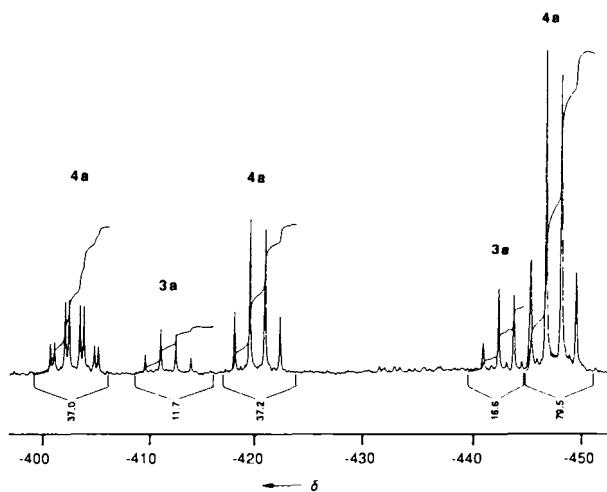


Abb. 1. ¹H-gekoppeltes ¹⁵N-NMR-Spektrum einer Mischung aus **3a** und **4a** in THF.

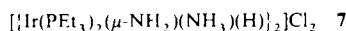
Das ¹H-gekoppelte ¹⁵N-NMR-Spektrum des luftempfindlichen Ir^I-Komplexes **5** weist bei – 50 °C nur ein Triplet bei δ = – 372.8 (J = 68.6 Hz) auf, d. h. die verbrückenden Amidoliganden sind äquivalent. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt selbst bei – 30 °C ein breites Signal für die Olefin-Kohlenstoffatome, was mit einer dynamischen Struktur in Einklang steht. **5** ist der erste Amido-Oleinkomplex. Seine für einen d⁸-Komplex ungewöhnliche Reaktionsträgheit in Lösung – selbst mit Ammoniak im Überschuß findet kein Ligandenaustausch statt – sind auf die hohe Elektronendichte in diesem Ir^I-Amidokomplex zurückzuführen. Im Gegensatz dazu läßt sich der Cyclooctenligand leicht gegen den weichen PEt₃-Liganden unter Bildung von Komplex **6** austauschen. Wichtige physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **2**, **3a**, **4a**, **5** und **6** [a].

2: IR (Nujol): $\bar{\nu}$ [cm ^{–1}] = 3296 (s), 3230 (s), 3172 (s) (v(NH), v(NH)/v(ND) = 1.34); ¹ H-NMR: δ = 2.02 (br, NH ₃); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 69.9 (br), 55.5 (br), 30.9 (br, 2 C), 29.8, 28.6, 26.9, 26.5; ¹⁵ N-NMR: δ = – 377.3 (q, J = 70.1 Hz);
3a: ¹ H-NMR ([D ₆]THF): δ = – 19.66 (s, 1 H), 2.96 (s, br, 6 H; ¹⁵ NH ₃ : d, J = 70.4 Hz), 4.18 (s, br, 3 H; ¹⁵ NH ₃ : d, J = 71.0 Hz); ² H-NMR: δ = – 19.39 (s); ¹³ C{ ¹ H}-NMR ([D ₆]THF): δ = 63.6, 31.6, 27.3, 26.9; ¹⁵ N-NMR: δ = – 411.8 (q, 1 N, J(NH) = 71.2 Hz), – 442.8 (q, 2 N, J(NH) = 70.3 Hz);
4a: IR (in Substanz): $\bar{\nu}$ [cm ^{–1}] = 3367 (s), 3305 (s) (v(NH), v(NH)/v(ND) = 1.34), 2928 (s), 2859 (s) (v(–CH ₂ –)); 2209 (m) (v(=IrH)), v(IrH)/v(=IrH) = 1.38; 1633 (m) (δ(NH) ¹ H-NMR ([D ₆]THF): δ = – 18.05 (s, 1 H; ¹⁵ NH ₃ : d, J = 19.1 Hz), 3.04 (s, br, 6 H; ¹⁵ NH ₃ : d, J = 70.3 Hz); 3.63 (s, br, 3 H; ¹⁵ NH ₃ : d, J = 68.5 Hz), 4.35 (s, br, 3 H; ¹⁵ NH ₃ : d, J = 70.6 Hz); ² H-NMR: δ = – 17.74 (s); ¹³ C{ ¹ H}-NMR ([D ₆]THF): δ = 63.7, 31.3, 26.9, 26.7; ¹⁵ N-NMR: δ = – 403.2 (dq, 1 N, J(NH) = 68.6 Hz, J(NIrH) = 18.9 Hz), – 420.0 (q, 1 N, J(NH) = 70.8 Hz), – 447.2 (q, 2 N, J(NH) = 70.1 Hz);
5: IR (Nujol): $\bar{\nu}$ [cm ^{–1}] = 3393 w, 3270 w, 3225 w (v(NH); v(NH), v(ND) = 1.34 und 1.36); ¹⁵ N-NMR: δ (– 50 °C): δ = – 372.8 (t, J(NH) = 68.6 Hz); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 60.5 (br), 31.1, 30.2, 27.0; ¹ H-NMR: δ = 1.03 (s, br, 2 H, mit ¹⁵ NH ₃ : d, J = 67.9 Hz), 1.2–2.4 (m, 42 H);
6: ¹⁵ N-NMR: δ = – 415.2 (tt, J(NH) = 68.3 Hz, J(PN) = 32 Hz); ³¹ P{ ¹ H}-NMR (THF): δ = + 3.5 (s; ¹⁵ N: d, J = 31.0 Hz).

[a] Standard für ¹H- (270 MHz), ¹³C- (125.76 MHz) und ²H- (41.45 MHz) NMR-Spektren: TMS ext., für ¹⁵N- (50.70 MHz) NMR-Spektren: CH₃NO₂ ext., für ³¹P- (109.29 MHz) NMR-Spektren: 85 proz. H₃PO₄ ext., interne Kapillare im entsprechenden Solvens. ²H- und ¹⁵N-NMR-Spektren von Komplexen aus Reaktionen mit ND₃ bzw. ¹⁵NH₃[10]. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, in C₆D₆, ²H-NMR-Spektren in THF und ¹⁵N-NMR-Spektren in THF/[D₆]THF aufgenommen.

6 ist auch durch Deprotonierung von **7** mit Lithiumdiisopropylamid erhältlich^[7]. Das unterschiedliche Substitu-



tionsverhalten gegenüber Ammoniak und PEt_3 ist wahrscheinlich auf die Möglichkeit der π -Rückbindung zum Phosphan zurückzuführen.

Wenngleich Amminkomplexe der späten Übergangsmetalle, insbesondere von solchen in hohen Oxidationsstufen, nichts Ungewöhnliches sind^[8], war nicht bekannt, daß sie in Abwesenheit anderer σ -Donorliganden die N-H-Bindung aktivieren. Wie stark und auf welch ungewöhnliche Weise die σ -Donoreigenschaften des Ammoniaks das Reaktionsverhalten beeinflussen, wird in der hier skizzierten Reaktionsfolge deutlich. Das gesamte Reaktivitätsmuster unterscheidet sich grundlegend von dem elektronenreicher Ir^I-Phosphan-Komplexe mit Ammoniak^[4a], vielleicht aufgrund der besseren Fähigkeit der Phosphanliganden zur Stabilisierung des weichen Ir^I-Zentrums sowie der sterischen Ansprüche dieser Liganden. Tatsächlich ist die sogar bei -50°C ablaufende Bildung von **3–5** unseres Wissens die schnellste bisher bekannte oxidative Addition von Ammoniak an ein Übergangsmetallzentrum in Lösung^[9].

Momentan untersuchen wir den Mechanismus dieser ungewöhnlichen N-H-Spaltung und gehen auch der Frage nach, ob sich mit Ammoniak als „koordiniertem Substrat“ für potentielle katalytische Anwendungen Vorteile ergeben.

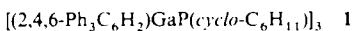
Eingegangen am 28. Dezember 1990 [Z 4363]

- [1] F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsville (Hrsg.): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2, 5. Auflage, VCH, Weinheim 1985, S. 228–230.
- [2] Übersichten: a) J. Brunet, D. Neibecker, F. Niedercorn, *J. Mol. Catal.* **49** (1989) 235–259; b) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **26** (1986) 349–359.
- [3] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6738–6744.
- [4] a) M. M. Baraszak Holl, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7989–7994; b) H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 788–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 754–755; c) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 971–973; d) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **5** (1986) 443–450; e) G. L. Hillhouse, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5472–5478; f) G. Süss-Fink, *Z. Naturforsch. B* **35** (1980) 454–457; g) J. N. Armor, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 203–213; h) E. G. Bryan, B. F. C. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1328–1330.
- [5] Wir beobachten darüber hinaus eine kleine Menge des monomeren, quadratisch-planaren Komplexes *cis*- $[(\text{C}_6\text{H}_{14})_2\text{Ir}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$, dessen Vinyl-C-Atome im Gegensatz zu den breiten ^{13}C -NMR-Signalen von 2 scharfe Signale ergeben. Die Verbreiterung resultiert vermutlich aus einem für trigonalbipyramidale Komplexe zu erwartenden dynamischen Verhalten. Freies Cycloocten wird nicht beobachtet (^1H -NMR), was dissoziative Gleichgewichte ausschließt.
- [6] Die maximale theoretische Ausbeute beträgt 50%.
- [7] A. L. Casalnuovo, private Mitteilung.
- [8] D. A. House in R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1987, S. 26–28.
- [9] Ein Mechanismus, der auf der Deprotonierung eines Amminliganden basiert, ist sehr unwahrscheinlich: a) da die Deprotonierung von Ir^{III}-NH₃ gegenüber der von Ir^I-NH₃ bevorzugt wäre, würde man die Bildung wenigstens geringer Mengen an Ir^{III}-NH₂ erwarten, es wird aber keines beobachtet; b) die Ir^{III}-NH₃-Komplexe **3** und **4** werden selbst in Gegenwart eines großen Überschusses an NH₃ nicht deprotoniert; c) die Reaktion von **4a** mit KN(SiMe₃)₂ führt zur Deprotonierung von Ir-H (und nicht von Ir-NH₃); d) es werden unabhängig von der Ammoniakkonzentration äquivalente Mengen an Ir^{III}- und Ir^I-Komplexen gebildet.
- [10] Die Komplexe **4a**, **5** und **6** werden als reine Feststoffe erhalten. Komplex **2** wird zusammen mit geringen Mengen seines Monomers isoliert. Komplex **3a** wird in einer Mischung mit **4a** erhalten. Die Strukturen von **3a** und **4a** wurden, obwohl unzweideutig, zusätzlich über die Substitutionsreaktion mit PEt_3 bestätigt, welche in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

Synthese und Struktur des Ga_3P_3 -Ringsystems $[(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{GaP}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})]_3$ **

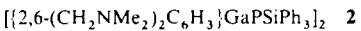
Von *Håkon Hope, Doris C. Pestana* und *Philip P. Power**

Mehrzahlbindungssysteme zwischen Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe und verwandte Spezies sind Gegenstand unseres Interesses^[1–9]. So gelang uns die Synthese neuartiger sechsgliedriger, quasiaromatischer Ringsysteme wie $(\text{RBPR}')_3$ ^[2, 4], $(\text{RAINR}')_3$ ^[5], $(\text{GeNR})_3$ ^[6] und $(\text{RZnER}')_3$ ($\text{E} = \text{S}^{[7, 9]}, \text{Se}^{[8]}$; $\text{R}, \text{R}' =$ sperriger Alkyl- oder Arylsubstituent). All diese Ringe weisen Strukturmerkmale wie Planarität und verkürzte, äquivalente Bindungen im Ring auf, die auf einen mehr oder weniger stark ausgeprägten aromatischen Charakter hindeuten. Die experimentellen Befunde werden durch Rechnungen gestützt, wonach die Stabilität dieser Systeme vom Ausmaß der π -Elektronen-Delokalisierung abhängt^[10]. Diese Ringsysteme enthalten – abgesehen von den Zink-Schwefel- und Zink-Selen-Spezies – ausnahmslos ein Element der ersten Reihe wie Bor oder Stickstoff. Ringe, die ausschließlich aus schwereren Hauptgruppenelementen bestehen und in denen alle Ringglieder dreifach koordiniert sind, d. h. die Möglichkeit zu einem cyclisch delokalisierten π -System besteht, sind nicht bekannt^[11]. Wir berichten hier von der Synthese und Struktur einer derartigen Verbindung mit den schwereren Hauptgruppenelementen Gallium und Phosphor, dem Ga_3P_3 -Ringsystem **1**.



1 wurde in mäßiger Ausbeute durch Umsetzung von $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{GaCl}_2$ mit $\text{Li}_2\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})$ in einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{Toluol}$ -Lösung erhalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** zeigen, daß die Substituenten am Gallium und Phosphor im Verhältnis 1:1 vorliegen. Ferner weist das ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** ein einzelnes Signal bei $\delta = -61$ auf. Die Struktur^[12] von **1** wurde röntgenkristallographisch bestimmt (Abb. 1). In **1** liegt ein nichtplanarer Ring aus drei Ga- und drei P-Atomen vor. Sämtliche Ringglieder sind dreifach koordiniert; die Ga-P-Bindungslängen betragen im Mittel ≈ 2.3 Å. Die Umgebung der Ga-Zentren ist annähernd planar, die der P-Zentren jedoch pyramidal, wobei die Winkelsumme an den P-Zentren von 315.7 bis 331.1° variiert. Diese Winkelsummen lassen sich mit den zugehörigen Ga-P-Bindungslängen korrelieren. So gehen die kürzesten Ga-P-Bindungen vom P(1), dem „flachsten“ P-Zentrum aus. Die P-C-, Ga-C- und C-C-Abstände liegen im üblichen Bereich. Die Phenylsubstituenten der Ga-Zentren sind im Falle von Ga(1) um 82, von Ga(2) um 64.3 und von Ga(3) um 65.7° aus den entsprechenden GaP_2C -Ebenen heraus gedreht.

Die Struktur von **1** ist aus mehreren Gründen interessant: Wie bereits erwähnt, handelt es sich um die erste gut charakterisierte Verbindung, die ein Ringsystem enthält, das ausschließlich aus dreifach koordinierten schwereren Hauptgruppenelementen besteht. Ferner ist die Ga-P-Bindungslänge von 2.3 Å die bisher kürzeste^[13]; sie ist deutlich kürzer als der Ga-P-Abstand im Ga_2P_2 -Vierring **2** (2.338(1) Å)^[11].



Vermutlich beruht der längere Abstand in **2** auf der Vierfachkoordination am Ga-Zentrum. Das wichtigste Strukturmerkmal von **1** ist die nichtplanare Anordnung der Ga_3P_3 -

[*] Prof. P. P. Power, Prof. H. Hope, D. C. Pestana
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.