

- [8] H. J. Schugar, E. I. Solomon, W. L. Cleveland, L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6442.
 [9] I. A. Kahwa, S. Folkes, D. J. Williams, S. V. Ley, C. A. O'Mahoney, G. L. McPherson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1531.
 [10] D. M. L. Goodgame, D. J. Williams, R. E. P. Winpenny, *Polyhedron* 8 (1989) 873.
 [11] R. Willett, G. L. Breneman, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 326.
 [12] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 328.
 [13] J. C. A. Boeyens, J. P. R. de Villiers, *J. Cryst. Mol. Struct.* 2 (1972) 197.
 [14] Experimentelles wie beschrieben in: M. A. Laffey, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1982, 312.

Eine neue Gallium-Phosphor-Käfigverbindung**

Von Alan H. Cowley*, Richard A. Jones*,
 Miguel A. Mardones, Jerry L. Atwood* und Simon G. Bott

Das wiedererwachte Interesse an Verbindungen aus schwereren Elemente der dritten und fünften Hauptgruppe kann zum Teil auf eine mögliche Verwendung dieser Verbindungen als Vorläufer für Halbleitermaterialien zurückgeführt werden. Bisher hat sich die präparative Arbeit auf die Verknüpfung von zweifach koordinierten R_2M - ($M = Al, Ga, In$) und R'_2E - ($E = P, As, Sb$) Einheiten konzentriert^[1]. Über Verbindungen mit einfach koordinierten RM - und $R'E$ -Gruppen ist dagegen weit weniger bekannt^[***]. Wir setzten nun $K_2[tBuPPtBu]$ ^[2] mit $tBuGaCl_2$ ^[3] um und erwarteten, daß sich ein dreigliedriger GaP_2 - oder sechsgliedriger Ga_2P_4 -Ring bilden würde^[4]. Es entstand jedoch eine neuartige Ga_3P_4 -Käfigverbindung, bei der eine $tBuGaCl_2$ -Einheit gleichzeitig als Lewis-Säure und als Lewis-Base fungiert.

Gibt man bei $-78^\circ C$ drei Äquivalente $tBuGaCl_2$ zu zwei Äquivalenten $K_2[tBuPPtBu]$ in THF, so erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Toluol hellgelbes, kristallines 1. Das CI-Massenspektrum von 1 zeigte das Molekül-Ion bei m/z 804 (1.4%) sowie Fragment-Ionen bei m/z 607 (59%) und 549 (100%), die $[M - tBuGaCl_2]^+$ bzw. $[M - tBuGaCl_2 - tBu]^+$ entsprechen. Die Abspaltung einer $tBuGaCl_2$ -Einheit spricht für eine Struktur, bei der $tBuGaCl_2$ an ein $(tBu)_6Ga_2P_4$ -Ringsystem gebunden ist. Dies steht im Einklang mit dem 1H -NMR-Spektrum^[5], das Signale für vier $tBuP$ - und zwei nichtäquivalente $tBuGa$ -Einheiten im Verhältnis 2:1 erkennen läßt. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum weist zwei verbreiterte Dubletts gleicher Intensität mit einer für eine P-P-Einfachbindung typischen Kopplungskonstanten (284 Hz) auf. Diese Signale wiederum deuten darauf hin, daß zwei Phosphoratom eine koordinative Bindung zur $tBuGaCl_2$ -Einheit eingehen. Zur weiteren Strukturaufklärung von 1 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)^[6]. Danach liegen in Kristallen von 1

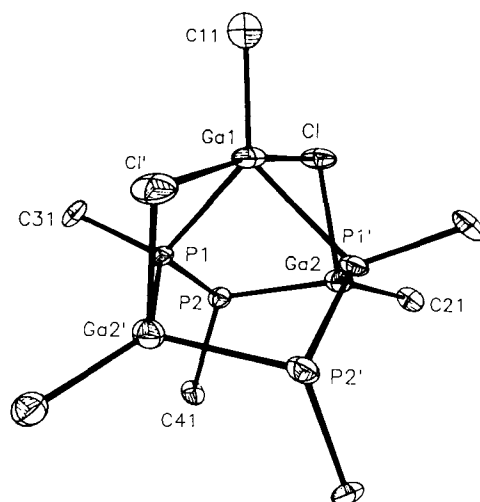
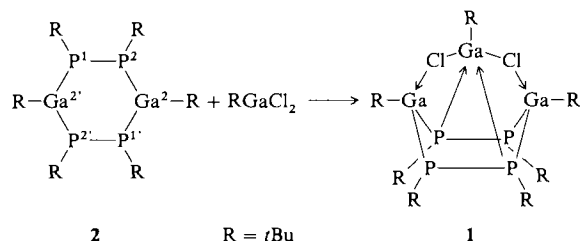


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP, tBu -Methyl-Gruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Wichtige Abstände [Å] und Bindungswinkel $[\circ]$: Ga1-P1 2.436(3), Ga1-C11 2.04(2), Ga1-Cl 2.681(3), Ga2-P2 2.363(3), Ga2-C21 2.01(1), Ga2-Cl 2.344(3), Ga2-P1' 2.416(3), P1-C31 1.895(9), P1-P2 2.182(3), P2-C41 1.91(1); P1'-Ga1-P1 90.55(8), P1'-Ga1-Cl 81.21(8), P1-Ga1-C11 134.66(6), P1-Ga1-Cl 92.14(8), Cl'-Ga1-Cl 170.47(8), Cl-Ga1-C11 94.78(6), P2-Ga2-Cl 89.8(1), P1'-Ga2-P2 107.8(1), P2-Ga2-C21 120.6(3), P1'-Ga2-Cl 88.7(1), P1'-Ga2-C21 129.6(3), Cl-Ga2-C21 103.4(2), Ga1-P1-Ga2' 87.56(7), Ga2'-P1-P2 122.0(1), Ga2'-P1-C31 117.5(3), Ga1-P1-P2 106.8(1), Ga1-P1-C31 113.6(3), P2-P1-C31 107.5(3), Ga2-P2-P1 97.3(1), P1-P2-C41 110.1(3), Ga2-P2-C41 116.3(3).

diskrete Moleküle ohne intermolekulare Wechselwirkungen vor. Jedes Molekül ist auf einer zweizähligen Symmetrieachse durch Ga1 und C11 angeordnet. Die Struktur von 1 läßt sich formal als Komplex aus $tBuGaCl_2$ und dem Ringsystem 2 beschreiben.



Die beiden Phosphor-Atome P1 und P1' des Ringsystems 2 wirken gegenüber der $tBuGaCl_2$ -Einheit als Elektronenpaardonoren, und zwei Cl-Brücken zwischen $tBuGaCl_2$ und den Lewis-aciden Gallium-Atomen im Ring gleichen deren Elektronenmangel aus. Formal betrachtet fungiert die $tBuGaCl_2$ -Einheit also sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base^[7]. Die Umgebung des Gallium-Atoms Ga1 läßt sich daher am besten als trigonal-bipyramidal beschreiben. Anzumerken ist dabei jedoch, daß der „axiale“ (Cl-Ga1-Cl' = $170.47(8)^\circ$) und die „äquatorialen“ (z. B. P1-Ga1-P1' = $90.55(8)^\circ$) Winkel als Folge der Donor/Acceptor-Wechselwirkungen mit dem Ga_2P_4 -Ring deutlich von der Idealgeometrie abweichen. Darüber hinaus sind die Ga-Cl-Ga-Brücken stark unsymmetrisch und die Ga1-Cl-Abstände mit 2.681(2) Å ungewöhnlich lang (zum Vergleich: in $[tBuGaCl(P(H)Ar)]_2$ ($Ar' = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$) beträgt Ga-Cl 2.397(2) Å^[3]). Der Ga_2P_4 -Ring in 2 nimmt eine Boot-Konformation ein; dies ist zweifellos vor allem auf die Maximierung der dativen Wechselwirkungen zwischen P1 und P1' und der $tBuGaCl_2$ -Einheit zurückzuführen. Innerhalb des Ga_2P_4 -Ringes sind die Bindungslängen zwischen Ga und den dreifach koordinierten P-Atomen P2 und P2' mit 2.363(3) Å etwas kürzer als die zwischen Ga und den vierfach koordinierten P-Atomen P1 und P1' (2.416(3) Å). Hierbei ist jedoch

[*] Prof. A. H. Cowley, Prof. R. A. Jones, M. A. Mardones
 Department of Chemistry
 The University of Texas at Austin
 Austin, TX 78712 (USA)
 Prof. J. L. Atwood, Dr. S. G. Bott
 Department of Chemistry
 University of Alabama
 Tuscaloosa, AL 35486 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem U.S. Army Research Office gefördert.

[***] Anmerkung der Redaktion: Nach Erhalt der endgültigen Fassung dieses Manuskripts erschien eine Kurzmeldung über eine Ga_3P_3 -Verbindung mit ausschließlich RM - und $R'E$ -Einheiten: H. Hope, D. C. Pestana, P. P. Power, *Angew. Chem.* 103 (1991) 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 691.

anzumerken, daß P2 und P2' pyramidal umgeben sind (Winkelsumme = 323.7°), und daher kein Hinweis auf eine dative P → Ga-π-Bindung vorliegt.

Versuche zum Nachweis oder zur Isolierung des Ringsystems **2** durch Reaktion von $K_2[tBuPPtBu]$ mit einer äquimolaren Menge $tBuGaCl_2$ blieben erfolglos. Daraus schließen wir, daß **2** entweder instabil ist oder bei der Bildung von **1** gar nicht als Intermediat auftritt.

Arbeitsvorschrift

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von $tBuGaCl_2$ [**3**] (0.71 g, 3.61 mmol) in 20 mL THF wurde unter Rühren bei -78 °C zu einer Suspension von $K_2[tBuPPtBu] \cdot 0.5$ THF [**2**] (0.70 g, 2.40 mmol) in 20 mL gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur kommen. Danach wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile der Mischung im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Filtration und Einengen des Filtrats bildeten sich beim Abkühlen der Lösung auf -20 °C hellgelbe Kristalle von **1**. Ausbeute: 0.43 g (44%), $F_p = 190-193$ °C (Zers.).

Eingegangen am 7. März 1991 [Z 4481]

CAS-Registry-Nummern:

1, 135283-72-6; $K_2[tBuPPtBu]$, 66874-44-0; $tBuGaCl_2$, 135257-35-1.

- [1] Übersichtsartikel: A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1208.
- [2] M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, F. Saykowski, V. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 446 (1978) 169.
- [3] Diese Verbindung liegt im Festzustand als Dimer vor: A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Heteroat. Chem.* 2 (1991) 11.
- [4] Grundlegende Arbeiten zu analogen Bor-Phosphor-Ringverbindungen: M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 355; M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 18; M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *ibid.* 474 (1981) 31.
- [5] **1**: 1H -NMR (300.15 MHz, 295 K, C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 1.33$ (s, br, 36 H; $tBuP$), 1.42 (s, 18 H; $tBuGa(Ring)$), 1.45 (s, 9 H; $tBuGaCl_2$); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.48 MHz, 295 K, C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 29.7$ (s, C-P), 32.1 (s, br, C-Ga), 32.4 (s, $(H_3C)_3CGa(Ring)$), 33.1 (s, br, $(H_3C)_3CP$); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, 295 K, C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 extern): $\delta = -21.3$ (d, br, $^1J(P,P) = 284$ Hz), -63.2 (d, br, $^1J(P,P) = 284$ Hz).
- [6] **1**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$; $a = 17.569(2)$, $b = 12.112(1)$, $c = 18.775(2)$ Å, $\beta = 100.27(1)^\circ$; $V = 3931$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.363$ g cm⁻³; $2 < 2\theta < 90^\circ$ ($M_oK\alpha = 0.71069$ Å, $\mu = 53.84$ cm⁻¹). 3430 Reflexe bei 289 K gemessen ($\theta/2\theta$ -Abtastung). Davon wurden 1430 mit $I > 6.0\sigma(I)$ zur Lösung (Patterson) und Verfeinerung (kleinste Quadrate/Vollmatrix) benutzt. $R = 0.0591$, $R_w = 0.0650$. Es liegt eine gewisse Fehlordnung der tBu -Gruppen vor. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55343, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Zu einem in etwa ähnlichen Komplex zwischen einem B_3N_2 -Ringsystem und $TiCl_4$ siehe: G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Pachtzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2418.

Tetramere Gallium- und Aluminiumchalcogenide $[tBuME]_4$ ($M = Al, Ga$; $E = S, Se, Te$), eine neue Klasse von Heterocubanen**

Von Alan H. Cowley*, Richard A. Jones*, Paul R. Harris, David A. Atwood, Leopoldo Contreras und Christof J. Burek

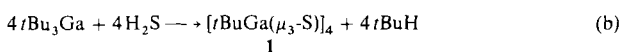
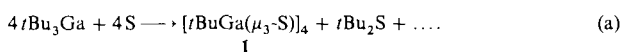
Kubisch aufgebaute Chalcogenide $[L_nM(\mu_3-E)]_4$ ($E = S, Se, Te$) mit Übergangsmetallkomplexfragmenten L_nM sind

[*] Prof. A. H. Cowley, Prof. R. A. Jones, Dr. P. R. Harris, D. A. Atwood, Dr. L. Contreras, C. J. Burek
Department of Chemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation, dem U.S. Army Research Office und der Eastman Kodak Company gefördert. Dr. Contreras ist Fulbright-Stipendiat (1990/91). Wir danken Dr. H. Gysling, Eastman Kodak Company, für hilfreiche Diskussionen.

eine wohlbekannte Verbindungsklasse^[1]. Entsprechende Cubane, in denen L_nM durch eine Hauptgruppenmetall-Einheit RM ersetzt ist, sind dagegen nicht bekannt. Beispiele für Hauptgruppenverbindungen mit einem M_4E_4 -Grundgerüst, auf die diese Beschreibung noch am ehesten zutrifft, sind solche der allgemeinen Formel $[RM(\mu_3-ER')]_4$ mit $M = Mg^{[2]}$ oder $Be^{[3]}$, $E = O$ oder S und $R, R' = Alkyl$ ^[4]. Wir sind an der Synthese von Cubanen des Typs $[RM(\mu_3-E)]_4$ ($M = Al, Ga$; $E = S, Se, Te$), die Kombinationen von Elementen der Gruppen 13 und 16 enthalten, aus zwei Gründen interessiert: Zum einen legte die von uns vor kurzem gelungene Synthese des ersten Aluminium/Phosphor-Cubans $[tBuAl(\mu_3-PSiPh_3)]_4$ ^[5] die Existenz isoelektronischer Analoga mit Kombinationen von Elementen der Gruppen 13 und 16 nahe. Zum zweiten sind diese 13/16-Cubane sowohl aus struktureller und bindungstheoretischer Sicht wie auch als mögliche Ausgangsmaterialien für Schichtverbindungen wie GaS, GaSe und GaTe von Bedeutung^[6].

Die Reaktion von tBu_3Ga mit elementarem Schwefel, Selen oder Tellur in Toluol liefert in 55-70 % Ausbeute Cubane der Zusammensetzung $[tBuGa(\mu_3-E)]_4$ (**1** $E = S$; **2**, $E = Se$; **3**, $E = Te$). Im Falle von **1** und **2** enthalten die Reaktionsmischungen auch beträchtliche Mengen an tBu_2S und tBu_2Se sowie andere alkylierte Schwefel- und Selenverbindungen (z. B. tBu_2S_2 und tBu_2Se_2) [Gl. (a)]. Zur Darstellung von **1** in hoher Ausbeute ist auch die Reaktion von tBu_3Ga mit H_2S geeignet [Gl. (b)].



Nach Umkristallisieren oder Sublimation erhält man die Verbindungen **1-3** in Form klarer, farbloser Kristalle. **1** wurde auch strukturell charakterisiert (Abb. 1)^[7]. Das Mo-

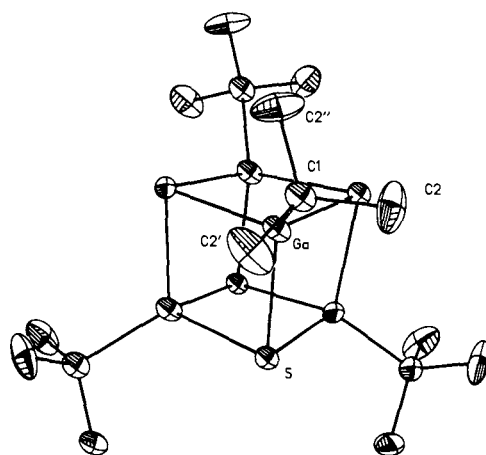


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga-S 2.365(5), Ga-C1 2.00(4), C1-C2 1.48(3); S-Ga-S' 92.3(3), Ga-S-Ga' 92.3(3), S-Ga-C1 119.7(2). Die mit einem Hochstrich gekennzeichneten Atome werden durch Spiegelung an einem kristallographischen Symmetriezentrum erhalten.

lekül enthält nur vier kristallographisch unabhängige Atome (Ga, S, C1 und C2), wobei sich jedes Galliumatom auf einer Position mit vierfacher Symmetrie befindet. Die Methylgruppen der tBu -Einheiten sind über sechs Positionen mit jeweils halber Besetzung perfekt fehlgeordnet. Die Winkel des Kubus haben nahezu ideale Werte ($Ga-S-Ga' = 92.3(3)^\circ$ und $S-Ga-S' = 87.0(3)^\circ$). Der Ga-Ga-Abstand beträgt