

in Abbildung 3 bei zwei spezifischen Werten von P ($P = -0.98$ eV in **1a** und $P = -0.62$ eV für **1b**).

Die Beobachtung, daß in Abbildung 3 bei $\Delta G^* = 0$ parallel zur ϵ_s -Achse ein einzelnes Tal in der Energiefläche auftritt, zeigt, daß es genau einen P -Wert ($= P_{opt}$) gibt, bei dem die Geschwindigkeit des Elektronentransfers einen Optimalwert erreicht und gleichzeitig nahezu lösungsmittelunabhängig ist. Aus den obigen Gleichungen erhält man, unter Berücksichtigung von $\Delta G^* = 0$, Gleichung (5). Dieser Gleichung ist zu entnehmen, daß P_{opt} zwar unabhängig von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, aber abhängig vom Abstand der getrennten Ladungen ist. Da aber λ_{in} und der

$$P_{opt} = -\lambda_{in} - \frac{e^2}{n^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_c} \right) + \frac{e^2}{37r} \approx -\lambda_{in} - \frac{e^2}{n^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_c} \right) \quad (5)$$

mittlere Ionenradius r hauptsächlich durch die Struktur der verwendeten D- und A-Einheiten festgelegt sind und da gleichzeitig n kaum vom eingesetzten Lösungsmittel abhängt, ist die Bedingung in Gleichung (5) für eine gegebene D/A-Kombination nur für einen einzigen Abstand R_c der getrennten Ladungen erfüllt, unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel. In der Tat wäre bei dem durch die Strukturen der Verbindungen **1a** und **1b** vorgegebenen Abstand $R_c = 11.4$ Å (unter Annahme identischer λ_{in} und r) ein P_{opt} -Wert von -1.57 eV (vgl. Abb. 3) notwendig, um die Energiebarriere für den Elektronentransfer in allen Lösungsmitteln verschwinden zu lassen. Offensichtlich erfüllt **1a** ($P = -0.98$ eV), in Übereinstimmung mit unseren experimentellen Resultaten, diese Bedingung eher als **1b** ($P = -0.62$ eV). Interessanterweise läßt sich mit Gleichung (5) auch P_{opt} für Ladungstrennung über sehr große Entfernungen ($R_c \gg r$) definieren; d. h. $P_{opt}(R_c \rightarrow \infty) = -\lambda_{in} - e^2/n^2r$; für die hier diskutierten D/A-Kombinationen ergibt dies einen Wert von 2.2 eV.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Anwendung von Gleichung (5) nützlich zur Erstellung von Kriterien für den Entwurf von Systemen ist, in denen eine Ladungstrennung bei gegebenem Abstand mit optimaler Geschwindigkeit ablaufen kann. Die Geschwindigkeit ist hierbei unabhängig von Einflüssen des Mediums und der Temperatur, da unter den bei P_{opt} gegebenen Bedingungen (keine Energiebarriere) die Energie für die Neuordnung des Systems über den präexponentiellen Faktor nur einen geringen Einfluß ($\lambda^{-0.5}$) auf die Geschwindigkeit des Prozesses hat. Ähnliches gilt für die Temperatur. Da in solchen Systemen der Übergangszustand für die Ladungstrennung ohne Umorientierung des Lösungsmittels erreicht werden kann, läßt sich vorhersagen, daß in Systemen, in denen die Ladungstrennung bei P_{opt} abläuft, die Viskosität und Relaxationsgeschwindigkeit des Mediums eine untergeordnete Rolle spielen werden [18–20].

Eingegangen am 12. April 1991 [Z 4567]

- [1] M. A. Fox, M. Chanan (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- [2] P. Pasman, F. Rob, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5127–5133.
- [3] M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan in J. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 6, VCH Publishers, New York 1989, Kap. 3.
- [4] D. N. Beratan, J. J. Hopfield, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1584–1594.
- [5] H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3258–3269.
- [6] A. M. Oliver, D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.* **150** (1988) 366–373.
- [7] J. M. Lawson, D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.* **164** (1989) 120–125.

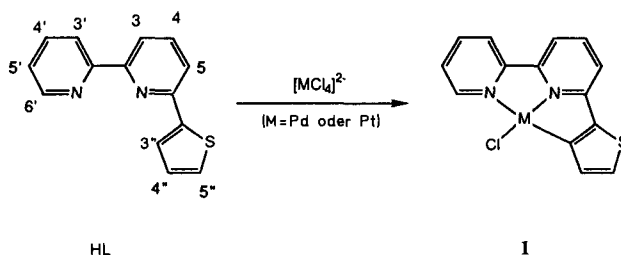
- [8] M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **167** (1990) 432–438.
- [9] A. Broo, S. Larsson, *Chem. Phys.* **148** (1990) 103–115.
- [10] P. Pasman, G. F. Mes, N. W. Koper, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5839–5843.
- [11] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73** (1969) 834–845.
- [12] A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **133** (1982) 93–98.
- [13] D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, *Aust. J. Chem.* **40** (1987) 1951–1964.
- [14] G. L. Gaines, M. P. O'Neil, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, M. R. Wasieleski, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 719–721.
- [15] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 679–701.
- [16] N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 557–580.
- [17] H. Oevering, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, J. M. Warman, *Tetrahedron* **45** (1989) 4751–4766.
- [18] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1114–1118.
- [19] H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.* **138** (1987) 237–243.
- [20] M. J. Weaver, G. E. McManis III, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 294–300.

Metall-Ionen-abhängige Regioselektivität bei Cyclometallierungsreaktionen **

Von Edwin C. Constable*, Roland P. G. Henney, Paul R. Raithby und Lynn R. Sousa

Cyclometallierte Verbindungen enthalten mehrzählige Chelatliganden mit einem anionischen C-Donorzentrum^[1]. Besonderes Interesse gilt in jüngster Zeit Komplexen, bei denen das C-Donorzentrum des Chelatliganden formal ein Aryl-Anion ist^[2]. Wir untersuchen seit kurzem, welche Einflüsse die Bildung derartiger Komplexe begünstigen^[3, 4]. Der Ligand 6-(2-Thienyl)-2,2'-bipyridin (HL) beispielsweise zeigt eine vielseitige Koordinationschemie und kann je nach Metallatom als N-, N,N-, N,N,S- oder N,N,C-Donorligand fungieren^[3, 4]. Im folgenden beschreiben wir das Verhalten von HL gegenüber d⁸-Metallzentren und korrigieren in diesem Zusammenhang eine von uns falsch interpretierte Struktur eines Gold(III)-Komplexes^[4].

Die Reaktion von HL mit $K_2[MLCl_4]$ ($M = Pd$ oder Pt) in wäßriger Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur führt direkt und nahezu quantitativ zur Bildung der cyclometallierten Komplexe $[MLCl]$ **1**, die als gelbbraune, mikrokristalline Feststoffe anfallen. Beide Verbindungen zeigen im FAB-



Massenspektrum (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix) Signale, die den Ionen $[ML]^+$ und $[MLCl]^+$ entsprechen. Die ¹H-NMR-

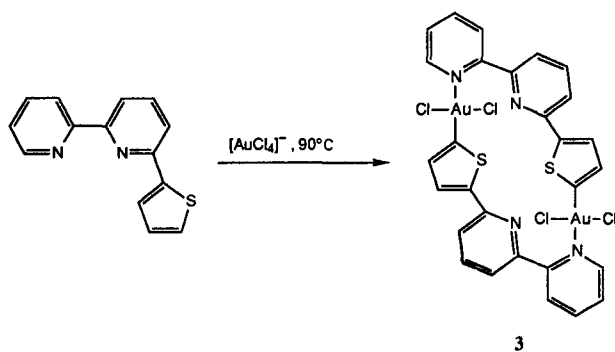
[*] Dr. E. C. Constable, Dr. R. P. G. Henney, Dr. P. R. Raithby
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)
Professor L. R. Sousa
Department of Chemistry, Ball State University
Muncie, IN 47306 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (Stipendium für R. P. G. H.) gefördert. Wir danken ferner der Royal Society of Great Britain für ihre Hilfe bei der Spektrometerbeschaffung sowie der Firma Johnson Matthey für ihre Unterstützung und eine Spende von Edelmetallsalzen.

Spektren der Komplexe in CD_2Cl_2 zeigen scharfe, gut aufgelöste Signale, die mit COSY-Experimenten vollständig zugeordnet werden können. In beiden Fällen sind für die metallierte Thienyl-Einheit nur jeweils zwei Resonanzsignale (ein Paar von Dubletts) für $\text{H}4''$ und $\text{H}5''$ zu finden. Im Platin-Komplex sind diese Signale aufgrund der ^{195}Pt - ^1H -Kopplung von Satellitensignalen flankiert ($J_{\text{PtH}} = 20$ bzw. 8 Hz). Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 4.8 Hz beweist, daß das Metall über $\text{C}3'$ koordiniert ist, denn die Kopplungskonstante $^3J_{2,3} (= ^3J_{4,5})$ in Thiophenen liegt zwischen 4.90 und 5.80 Hz, während $^3J_{3,4}$ nur 2.45 bis 4.35 Hz beträgt^[5].

Im Gegensatz dazu entsteht bei der Reaktion von $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ mit HL in wäßriger Acetonitril-Lösung der nicht metallierte Komplex $[\text{Au}(\text{HL})\text{Cl}_3]$ **2**, der als oranger, mikrokristalliner Feststoff aus der Reaktionslösung ausfällt und in 95 % Ausbeute isoliert werden kann. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Komplexes zeigt deutlich drei Resonanzsignale für die nicht koordinierte Thienyl-Einheit. Wir schlagen für diesen Komplex eine $[\text{Au}(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ -analoge Struktur^[6] vor.

Die Reaktion von $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ in wäßriger Acetonitril-Lösung bei 90 °C liefert das kristalline, rotbraune Produkt **3**, das auch durch Erhitzen von **2** unter sonst gleichen Bedingungen erhalten werden kann. Aufgrund der mikroanalytischen Daten hat die Verbindung die Zusammensetzung $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$, und das Vorliegen einer metallierten Thienyl-Einheit wird durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt, das nur zwei Dubletts aufweist (CD_2Cl_2 , $\delta = 7.06, 7.44$; $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz). Die genaue Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von **3** läßt den Schluß zu, daß nur der terminale Pyridinring koordiniert ist, während der zentrale Pyridinring unkoordiniert vorliegt. Ferner deuten die Kopplungskonstanten innerhalb des metallierten Rings (3.9 Hz) eher auf einen Komplex hin, der $\text{H}3''$ und $\text{H}4''$ noch enthält, als auf einen an der erwarteten $3''$ -Position metallierten Komplex. Diese Beobachtungen stehen in Widerspruch zu unserer früheren Annahme, daß es sich hier um einen zu den Pd^{II} - und Pt^{II} -Verbindungen analogen Komplex handelt. Zur Klärung dieser Befunde haben wir die Struktur von **3** im Kristall (Abb. 1) bestimmt^[7]. Die Züchtung von Kristallen von **3** erwies sich als sehr schwierig; schließlich haben wir aber doch einen einzelnen Kristall mäßiger Qualität isolieren können.



3 ist dimer und enthält zwei kristallographisch unabhängige $[\text{AuCl}_2]$ -Einheiten. Jede Thienyl-Einheit ist in der $5''$ -Position metalliert; die C-Au-Abstände von 1.95(3) und 2.00(4) Å liegen in dem für Organogold(III)-Verbindungen typischen Bereich. Die beiden Au-Zentren sind nahezu quadratisch-planar koordiniert (die größte Abweichung eines Atoms aus der Ebene beträgt jeweils 0.1 Å). Die Koordinationssphäre des Goldes wird durch zwei *trans*-ständige Chloratome und das Stickstoffatom des terminalen Pyridinrings des zweiten Liganden vervollständigt. Die Au-Cl- und Au-N-Abstände zeigen keine Besonderheiten und liegen im

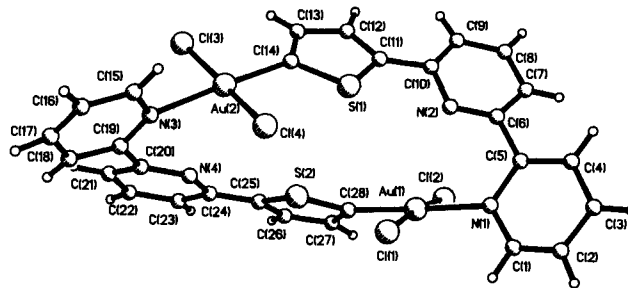


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Au(1)-Cl(1) 227.9(14), Au(1)-Cl(2) 227.9(12), Au(1)-N(1) 206.3(26), Au(1)-C(28) 195.3(29), Au(2)-Cl(3) 225.4(12), Au(2)-Cl(4) 227.9(12), Au(2)-C(14) 200.0(39), Au(2)-N(3) 211.1(34), Cl(1)-Au(1)-Cl(2) 172.5(5), Cl(1)-Au(1)-N(1) 90.2(10), Cl(2)-Au(1)-N(1) 88.3(9), Cl(1)-Au(1)-C(28) 88.8(13), Cl(2)-Au(1)-C(28) 93.0(12), N(1)-Au(1)-C(28) 177.7(17), Cl(3)-Au(2)-Cl(4) 173.7(4), Cl(4)-Au(2)-C(14) 92.3(12), Cl(4)-Au(2)-N(3) 89.6(10), Cl(3)-Au(2)-C(14) 91.2(12), Cl(3)-Au(2)-N(3) 87.2(10), C(14)-Au(2)-N(3) 176.2(16).

für Gold(III)-Komplexe typischen Bereich. Jeder Ligand fungiert als verbrückender C,N-Donor gegenüber zwei Au-Zentren. Die Liganden sind zwar metalliert, aber nicht *cyclometalliert*. Der zentrale Pyridinring beider Liganden ist nicht koordiniert. Die dimere Struktur wird durch Drehung der C-C-Bindung zwischen den Pyridyl- ($33.4^\circ, 41.5^\circ$) sowie zwischen den Pyridyl- und Thienyl-Einheiten ($14.8^\circ, 4.4^\circ$) ermöglicht.

Wir haben keine Hinweise auf die Bildung von $5''$ -metallierten Pt^{II} - und Pd^{II} -Komplexen oder von $3''$ -metallierten Au^{III} -Komplexen. Signifikanterweise scheinen die Reaktionen mit 2-(2-Thienyl)pyridin (HL') genauso zu verlaufen.

Die Reaktion von HL' mit Palladium(II)-acetat oder mit $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ führt zur Metallierung an $\text{C}3''$ ($^3J_{4,5} = 4.9$ Hz), während die entsprechende Umsetzung mit $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ die nicht metallierte Verbindung $[\text{Au}(\text{HL}')\text{Cl}_3]$ **4** liefert^[8,9]. Beim Erhitzen von **4** auf 90 °C in wäßriger Acetonitril-Lösung entsteht aufgrund einer Vielzahl von an $\text{C}5''$ ablaufenden Reaktionen (Chlorierung, oxidative Dimerisierung etc.) ein Produktgemisch mit geringen Ausbeuten. Dies steht in Einklang mit der Bildung von spannungsfreien cyclometallierten Chelatringen im Falle der Metall(II)-Zentren und spiegelt die Unfähigkeit des Au^{II} -Zentrums zur Bildung von an $\text{C}3''$ cyclometallierten Komplexen oder – in diesem Fall – einem Dimer wider.

Es ist bekannt, daß HL' ein kinetisch kontrolliertes 3-Lithio- und ein thermodynamisch kontrolliertes 5-Lithio-Derivat bildet^[10]. Im Falle des HL-Liganden vermuten wir, daß die Bildung aller metallierten Produkte thermodynamisch kontrolliert ist. Es gibt keinerlei Hinweise auf die Bildung anderer metallierter Verbindungen. Wir nehmen an, daß die Reaktivitätsunterschiede der isoelektronischen d^8 -Metall-Ionen auf die Anpassung der unterschiedlich großen Ionen an den starren "Biß" der cyclometallierten N,C-Donoren zurückzuführen ist. Momentan untersuchen wir die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften dieser ungewöhnlichen Gold(III)-Komplexe.

Experimentelles

Die Goldkomplexe **2** und **3** sowie der Ligand HL wurden nach bekannten Verfahren dargestellt^[4]. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** erhält man durch Eindiffundieren von gasförmigem Diethylether in eine Lösung von **3** in *N,N*-Dimethylformamid.

1 (M = Pd): Eine Lösung von HL (0.016 g, 0.066 mmol) in Acetonitril (1.5 mL) wird zu einer wäßrigen Lösung von $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ (0.022 g, 0.066 mmol in 1.0 mL Wasser) gegeben. Die resultierende Lösung wird 2 h auf 60 °C erwärmt, wobei **1** als gelber Feststoff ausfällt und abfiltriert wird (Ausbeute 0.026 g, 99 %). Korrekte C,H,N,Cl-Analyse. ^1H -NMR (CD_3SOCD_3): $\delta = 8.62$ (m, $^3J(5,6) = 5.1$ Hz; H 6'), 7.80 (dd, $^3J(5,6) = 5.1$, $^3J(5,4) = 7.6$ Hz; H 5'), 8.28

(dd, $^3J(4,5) = 7.6$, $^3J(3,4) = 7.9$ Hz; H 4'), 8.49 (d, $^3J(3,4) = 7.9$ Hz; H 3'), 8.05 (m, $^3J(x,4) = 7.9$ Hz; H 4 und H 3 oder H 5), 7.60 (d, $^3J(x,4) = 7.9$ Hz; H 3 oder H 5), 7.07 (d, $^3J(4,5) = 4.8$ Hz; H 4''), 7.67 (d, $^3J(4,5) = 4.8$ Hz; H 5''). FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): m/z 378, 380 (PdLCl), 343 (PdL).

1 (M = Pt): Eine Lösung von HL (0.050 g, 0.21 mmol) in Acetonitril (5 mL) wird zu einer wäßrigen Lösung von $K_2[PtCl_4]$ (0.085 g, 0.205 mmol in 4 mL Wasser) gegeben. Die resultierende Lösung wird für 20 h zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene braune Feststoff wird abgetrennt (Ausbeute 0.086 g, 97 %) Korrekte C,H,N,Cl-Analyse: 1H -NMR (CD_3SOCD_3): $\delta = 8.85$ (m, $^3J(5,6) = 5.2$ Hz; H 6') 7.91 (dd, $^3J(5,6) = 5.2$, $^3J(5,4) = 7.8$ Hz; H 5'), 8.35 (t, $^3J(4,5) = 7.8$, $^3J(3,4) = 7.8$ Hz; H 4'), 8.47 (d, $^3J(3,4) = 7.8$ Hz; H 3'), 7.98 (m, $^3J(x,4) = 7.9$ Hz; H 4 und H 3 oder H 5), 7.56 (d, $^3J(x,4) = 7.9$ Hz; H 3 oder H 5), 6.97 (d, $^3J(4,5) = 4.7$ Hz; H 4''), $\delta = 7.83$ (d, $^3J(4,5) = 4.7$ Hz; H 5''). FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): m/z 468, 470 (PtLCl + H), 432 (PtL).

Eingegangen am 16. Mai 1991 [Z 4633]

CAS-Registry-Nummern:

1 (M = Pd), 136044-30-9; **1** (M = Pt), 136044-31-0; **2**, 136044-32-1; **3**, 136044-33-2; HL, 123760-40-7; HL', 3319-99-1; $K_2[PtCl_4]$, 10025-98-6; $K_2[PtCl_4]$, 10025-99-7; $Na[AuCl_4]$, 15189-51-2; $Li_2[PdCl_4]$, 15525-45-8; Palladium(n)-acetat, 3375-31-3.

- [1] Omae: *Organometallic Intramolecular-Coordination Compounds*, Journal of Organometallic Chemistry Library, 18, Elsevier, Amsterdam 1986; J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 327; A. K. Prokofev, B. I. Brezazse, O. Yu. Okhlobystin *Usp. Khim. Akad. Nauk SSSR* 39 (1970) 412; G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 139; M. Nonoyama, *Kagaku no Ryoiki* 28 (1974) 674; M. I. Bruce, *Angew. Chem.* 89 (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 73.
- [2] E. C. Constable, *Polyhedron* 3 (1984) 1037.
- [3] E. C. Constable, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985 1719; E. C. Constable, J. M. Holmes, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) 203; E. C. Constable, T. A. Leese, *ibid.* 335 (1987) 293; *ibid.* 363 (1989) 419; E. C. Constable, T. A. Leese, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 570; *Polyhedron* 9 (1990) 1613; E. C. Constable, R. P. G. Henney, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 913; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck; E. C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 443; E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Polyhedron* 9 (1990) 1939; E. C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 513; E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, T. A. Leese, D. G. F. Rees, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta*, 182 (1991) 93.
- [4] E. C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, *J. Organomet. Chem.* 361 (1989) 277.
- [5] S. Gronowitz, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1 (1963) 1.
- [6] W. Micklitz, B. Lippert, G. Muller, P. Mikulcic, J. Riede, *Inorg. Chim. Acta* 165 (1989) 57.
- [7] Kristalldaten für **3**: $C_{28}H_{18}N_4S_2Cl_4Au_2$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.271(5)$, $b = 14.214(10)$, $c = 16.194(10)$ Å, $\alpha = 108.11(5)^\circ$, $\beta = 96.55(5)^\circ$, $\gamma = 111.46(5)^\circ$, $V = 1824(2)$ Å³, $M = 1010.3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.840$ g cm⁻³, $F(000) = 944$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 8.449$ mm⁻¹. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate; Au-, S-, Cl-, N-Atome anisotrop; H-Atome isotrop in berechneten Positionen; ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül konnte nicht aufgelöst werden. 5170 gemessene Reflexe ($5 < 2\theta < 45^\circ$), Absorptionskorrektur, 4668 unabhängige Reflexe mit $F > 5\sigma(F)$, $R = 0.068$, $R_w = 0.087$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] M. Nonoyama, S. Kajita, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 6 (1981) 163; T. J. Giordano, P. G. Rasmussen, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1628.
- [9] E. C. Constable, L. R. Sousa, unveröffentlicht.
- [10] T. Kauffmann, A. Mitscher, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4039.

Eine ungewöhnliche GaP₄-Käfigverbindung aus Tri-tert-butylgallium und weißem Phosphor**

Von Michael B. Power und Andrew R. Barron*

Einer umfangreichen Literatur über die seit nahezu 30 Jahren^[1] bekannten Verbindungen mit Elementen der Gruppe

[*] Prof. Dr. A. R. Barron, Dr. M. B. Power
Department of Chemistry
Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

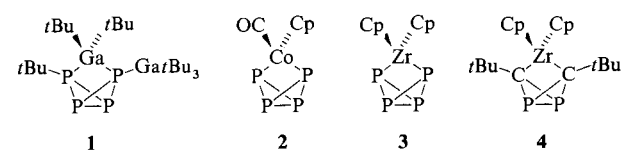
[**] Diese Arbeit wurde vom US-Petroleum Research Fund gefördert.

13 und 15 und über deren mögliche Anwendung zur Herstellung von Halbleitermaterialien^[2], steht eine überraschend einfache Strukturchemie dieser Verbindungen gegenüber: Die überwiegende Mehrzahl ist entweder nach der Summenformel $[MR_x(ER'_2)_{3-x}]_n$ ($x = 0, 1, 2$ und $n = 1, 2, 3$)^[3] oder $(RMER)_n$ ($n = 2 \rightarrow \infty$) zusammengesetzt^[4]. M ist dabei ein Metall der Gruppe 13 (Al, Ga oder In) und E ein Element der Gruppe 15 (N, P, As oder Sb). Zwei bemerkenswerte Ausnahmen sind die ungewöhnlichen Gallium-Arsen- und Gallium-Phosphor-Käfigverbindungen $[(GaR_2)(GaR)_4(AsHPh)(AsPh)_6]$ und $[Ga(GaAr)_3(PR')_4(PHR')]$ ($R = CH_2SiMe_3$, $R' = \text{Adamantyl}$, $Ar = 2,4,6\text{-}iPr_3C_6H_2$), die von Wells et al.^[5] und Power et al.^[6] beschrieben wurden.

Zur Synthese neuartiger 13/15-Materialien haben wir die Reaktion zwischen Alkylverbindungen von Metallen der Gruppe 13 und weißem Phosphor, P₄, untersucht. Im folgenden beschreiben wir nun die Ergebnisse aus der Reaktion von P₄ mit Ga₂But₃.

Wird P₄ mit zwei Äquivalenten Ga₂But₃^[7] in Pentan bei Raumtemperatur umgesetzt, so erhält man einen farblosen Feststoff der Summenformel Ga₂P₄tBu₆ **1**. Im Massenspektrum von **1** bei mittlerer Auflösung (70 eV, Cl, NH₃) wird die Abspaltung von tBu (m/z 566) und Ga₂But₃ (m/z 365) beobachtet.

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **1**^[8] zeigen drei magnetisch inäquivalente tert-Butyl-Gruppen im Verhältnis 3:2:1, wobei letztere eine Kopplung zu einem einzelnen Phosphoratom aufweist. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **1**^[8] enthält drei Signale, die eine P-P-Kopplung über eine Bindung unter Bildung von zwei Triplets zeigen sowie ein Dublett von Dubletts. Das Verknüpfungsmuster der Phosphoratome wird durch das homonucleare 2D-³¹P-COSY-NMR-Spektrum^[9] bestätigt. Die chemische Verschiebung des Triplets bei tieferem Feld ($\delta = -50.73$) ist ähnlich der, die für die tBuP-Einheiten in den Polycyclodiphosphanen tBu₂P₂ ($\delta = -45$)^[10] beobachtet wurde, während die zwei Signale bei höherem Feld ($\delta = -226.81$ und $\delta = -327.43$) auf tetraedrisch umgebene Phosphoratome deuten und deren ³¹P-chemische Verschiebungen mit denen in den Übergangsmetallkomplexen **2** ($\delta = -258.2$, -335.0 und -376.9)^[11], **3** ($\delta = 166.1$ und -206.5)^[12] und **4** ($\delta = -247.0$)^[13] verglichen werden können.



Die Ähnlichkeit des ³¹P-NMR-Spektrums von **1** mit dem von **2** deutet auf eine strukturelle Verwandtschaft hin. Da der räumliche Bau von **1** nicht eindeutig durch NMR-Spektren geklärt werden konnte, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^[14]. Die Struktur von **1** im Kristall (Abb. 1) ist vollständig im Einklang mit den analytischen und spektroskopischen Daten. Alle P-P-Abstände (2.197(2)–2.214(2) Å) entsprechen P-P-Einfachbindungen. Die Ga(1)-P(1)- und Ga(1)-P(4)-Abstände von 2.515(2) bzw. 2.476(2) Å sind lang im Vergleich mit den bisher beobachteten Ga-P-Abständen von 2.370(3)–2.475(4) Å^[16,15], was mit der hohen Winkelspannung aufgrund des kleinen P(1)-Ga(1)-P(4)-Winkels von 68.8(1)° in Einklang ist. Die dative P(4)-Ga(2)-Bindung (2.619(2) Å) ist signifikant länger als die P-Ga-Bindungen der P-Ga-P-Brücke und wahrscheinlich eine Folge des großen Raumbedarfs von drei tert-Butyl-Substituenten an Ga(2).