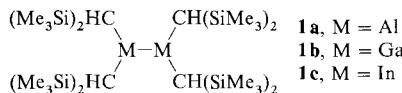


- [3] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242.
[4] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765.
[5] F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 90.
[6] A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81.
[7] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282.
[8] R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1884.
[9] A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.
[10] E. Niecke, J. Hein, M. Nieger, *Organometallics* **1989**, *8*, 2290; in dieser Arbeit wird die in-situ-Erzeugung von Komplexen mit terminalen Aminophosphinidenliganden beschrieben ($M = Mo, W$).
[11] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275.
[12] Eine Diskussion über elektrophile und nucleophile Komplexe mit terminalen Phosphinidenliganden findet man in Lit. [1], S. 38–45.
[13] C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501.
[14] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, *11*, 1452.
[15] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York, **1988**, S. 1318–1323.
[16] H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 144.
[17] Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088.
[18] Eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta = 193.0$ wird für einen linearen Phosphinidenliganden angegeben [9], während gewinkelte Phosphinidenliganden ^{31}P -NMR-Resonanzsignale im Bereich von $\delta = 666.1$ bis 799.5 aufweisen [7, 8].
[19] S. M. Socol, S. Lacelle, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3221.
[20] *NMR and the Periodic Table* (Hrsg.: R. K. Harris, B. E. Mann), Academic Press, New York, **1978**.
[21] Struktur von **2b**: Datensammlung bei -72°C auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), 3900 Reflexe bis $2\theta = 54.9^{\circ}$ gesammelt; empirische Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden wegen Absorptionsproblemen isotrop verfeinert; die schwereren Atome wurden anisotrop verfeinert. Aufgrund einer Fehlordnung wurde die Cyclohexyleinheit als starre Gruppe behandelt. Der endgültige Kleinste-Quadrat-Verfeinerungscyclus wurde mit voller Matrix und 2375 beobachteten Reflexen ($I > 3.00\sigma(I)$) und 128 Parametern durchgeführt und konvergierte (größter Parametershift $<0.01\text{ esd}$) zu $R = 0.065$ und $R_w = 0.064$. Die endgültige Differenz-Fourier-Karte wies keine chemisch signifikanten Elektronendichten mehr auf. Kristalldaten: $a = 19.754(2)$, $b = 11.862(1)$, $c = 12.993(1)\text{ \AA}$, $V = 3044.4(8)\text{ \AA}^3$, Raumgruppe Pna_2_1 , $Z = 4$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57068, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[22] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, New York, **1960**; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
[23] A. van Asselt, B. J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5347.
[24] D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056.
[25] G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 391.
[26] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5399.
[27] G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. O'Regan, *Organometallics* **1991**, *10*, 1062.
[28] Eine Röntgenstrukturbestimmung von $[(\text{N}_3\text{N})\text{TaCH}_3(\eta^1\text{-O}_3\text{SCF}_3)]$ zeigte, daß die Einheit mit dem tertiären Amin relativ weit vom Tantalzentrum entfernt ist (2.536 \AA), wenn man mit dem entsprechenden Abstand in **2b** vergleicht ($2.36(2)\text{ \AA}$); C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, unveröffentlicht.
[29] E. Niecke, E. Symalla, *Chimia* **1985**, *39*, 320.
[30] R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, P. Volz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 100.
[31] M. Yoshifiji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1727.
[32] D. E. Bublitz, K. L. Rinehart, Jr., *Org. React.* **1969**, *17*, 1.
[33] Zur Diskussion von 1,3-Diphosphetanen siehe Lit. [1], S. 162, zit. Lit.
[34] Zur Diskussion von [4 + 2]-Cycloaddition unter Beteiligung von Phosphaphalen siehe Lit. [1], S. 163–166, zit. Lit.
[35] In Lit. [17] wird ein unbeständiger Phosphinidenkomplex von Zr^{IV} beschrieben.
[36] L. Pauling, *General Chemistry*, 3rd Ed., Freeman, San Francisco, **1970**, S. 913.
[37] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217.
[38] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105.
[39] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.

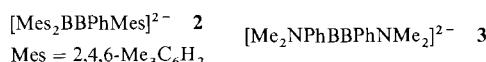
Reduktion eines Digallans zu einem Radikal anion mit Ga-Ga-Mehrfachbindungscharakter**

Von Xiaoming He, Ruth A. Bartlett, Marilyn M. Olmstead, Karin Ruhland-Senge, Bradley E. Sturgeon und Philip P. Power*

Metallorganische Verbindungen der schwereren Elemente der 3. Hauptgruppe wie **1a**^[1], **1b**^[2] oder **1c**^[3] lassen sich in guter Ausbeute herstellen. Diese weisen Metall-Metall-Einfachbindungen zwischen dreifach koordinierten Metallzentren auf. Parallel dazu konnte gezeigt werden, daß sich bei Verwen-

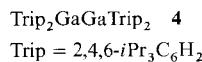


dung sperriger Alkyl- oder Arylsubstituenten analoge Borverbindungen synthetisieren lassen^[4–6]. Die Reduktion von Tetraaryldiboranen ergab Diboran-Dianionen des Typs **2**^[7] und **3**^[8]; diese weisen – in Analogie zu substituierten Ethenen – eine B-B-Doppelbindung auf. Da die Reduktion



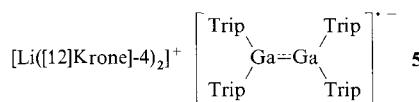
zu **2** und **3** sehr leicht abließ, versuchten wir, diese auch auf Arylderivate der schwereren Elemente dieser Gruppe zu übertragen.

Das Tetraarylgallan **4** wurde durch Umsetzung von vier Äquivalenten TripMgBr mit $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$ synthetisiert. Die Ga-Ga-Bindung ist $2.515(3)\text{ \AA}$ lang, und der Ga-C-



Abstand beträgt $2.008(7)\text{ \AA}$. Ferner sind die zwei GaC₂-Ebenen um einen Winkel von 43.8° gegeneinander verdreht. Die Ga-Ga-Bindungslänge in **4** entspricht etwa der in **1b** ($2.541(1)\text{ \AA}$)^[2]; letztere Verbindung hat jedoch eine annähernd planare zentrale Ga₂C₄-Einheit.

Versetzt man **4** in Diethylether mit Lithiumpulver im Überschüß, so erhält man eine dunkel-ockerfarbene Lösung, aus der man nach Zusatz von [12]Krone-4 Kristalle des Salzes **5** isolieren kann.



Wie die Röntgenstrukturanalyse von **5** (Abb. 1)^[9] zeigt, ist die neutrale Vorstufe **4** einfach reduziert worden, was das Radikal anion $[\text{Trip}_2\text{Ga}=\text{GaTrip}_2]^-$ ergibt. Diese Reduktion bewirkt einige drastische Strukturveränderungen. Die wichtigsten sind eine Verkürzung des Ga-Ga-Abstands auf

[*] Prof. P. P. Power, X. He, R. A. Bartlett, Dr. M. M. Olmstead, Dr. K. Ruhland-Senge, B. E. Sturgeon

Department of Chemistry

University of California

Davis, CA 95616 (USA)

Telefax: Int. + 916/752-8995

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.

2.343(2) Å und die Abnahme des Torsionswinkels zwischen den GaC_2 -Ebenen auf 15.5°. Ferner ist eine leichte Verlängerung der Ga-C-Bindungen auf ca. 2.038(2) Å zu beobachten. Die Verkürzung des Ga-Ga-Abstands um 0.17 Å und die Verkleinerung des Torsionswinkels sind mit der Bildung einer Einelektronen- π -Bindung zwischen den Galliumatomen in Einklang. In dieser Hinsicht ist **5** den entsprechenden Bor-Radikal anionen $[\text{B}_2\text{R}_4]^{*-}$, die in Lösung erzeugt wurden, analog^[10]. Im Radikal anion von **5** liegt der kürzeste Ga-Ga-Abstand vor, der bis jetzt beschrieben wurde. Der kürzeste bekannte Ga-Ga-Abstand bis dahin war 2.388(5) Å in $\text{Ga}_2[\text{I}_3\text{GaGaI}_3]$ ^[11]. Der Unterschied der Ga-Ga-Bindungslängen in **4** und **5**, der 0.17 Å beträgt, entspricht einer Verkürzung um fast 7%; dieser Wert ist vergleichbar mit dem Unterschied von 8–9% zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen bei schwereren Hauptgruppen-elementen.

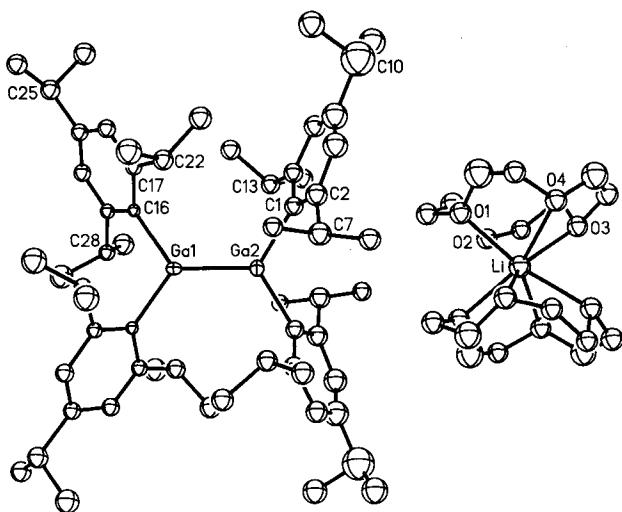


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Ga2 2.343(2), Ga1-C16 2.036(8), Ga2-C1 2.039(10), Li-O (Mittelwert) 2.36(5); C1-Ga2-C1a 117.4(6), Ga1-Ga2-C1 121.3(3), C16-Ga1-C16a 111.5(5), Ga2-Ga1-C16 124.2(2).

Das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons im Radikal-anion $[\text{Trip}_2\text{GaGaTrip}_2]^-$ zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum in breiten, paramagnetisch verschobenen Signalen. Ferner zeigen THF-Lösungen von **5** bei Raumtemperatur ein starkes ESR-Signal^[12] (Abb. 2). Dieses Signal ist komplex, da Gallium zwei Hauptisotope hat (^{69}Ga und ^{71}Ga), die etwa im Verhältnis 60:40 vorkommen; bei beiden ist $I = 3/2$. Wie eine erste Analyse des Spektrums zeigt, treten zwischen dem ungepaarten Elektron und den ^{69}Ga - und den ^{71}Ga -Kernen Kopplungen von etwa 3.54 und 4.39 mT auf. Diese Werte sind mit der Lokalisierung des ungepaarten Elektrons in einem π -Orbital in Einklang. Obwohl die Kristalle von **5** schwarz aussehen, sind sie in durchfallendem Licht dunkelrotbraun. Ein UV/VIS-Absorptionsspektrum von **5** zeigt intensive Banden bei 360 und 900 nm, die dem Radikal anion in **5** zugeordnet werden können. Die Untersuchungen an **5** und verwandten Verbindungen werden fortgesetzt^[13].

Experimentelles

4: 250 mL einer 0.105 M-Lösung von TripMgBr in Diethylether (26.25 mmol) wurden unter Luft und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise zu einer in einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlten Suspension von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$ (3.0 g, 6.54 mmol) in Diethylether (50 mL) gegeben. Es wurde noch 3 h bei dieser Temperatur und weitere 10 h unter Kühlung mit einem Eis/Kochsalz-Gemisch gerührt. Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab einen gelbgrünen, hochviskosen Rückstand, der in Hexan

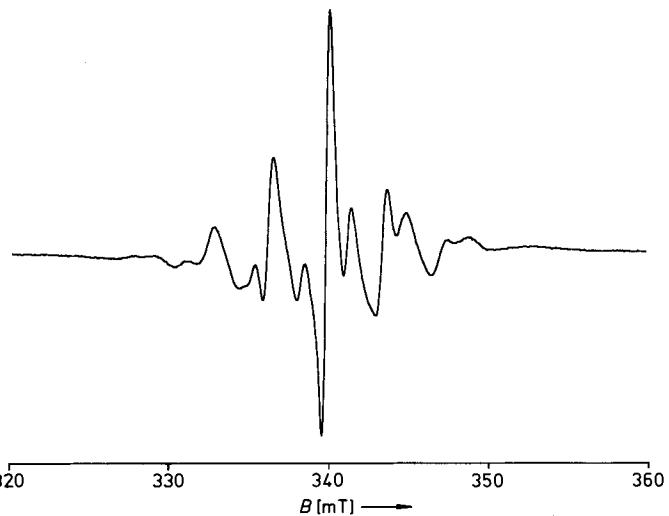


Abb. 2. ESR-Spektrum von **5** in THF bei ca. 25 °C. Die Komplexität des Signals beruht auf einer Kopplung des ungepaarten Elektrons mit mehreren Paaren von Galliumisotopen ($I = 3/2$, die sich prozentual wie folgt verteilen: $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ ca. 48%, $^{69}\text{Ga}/^{69}\text{Ga}$ ca. 36%, $^{71}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ ca. 16%).

(250 mL) aufgenommen wurde. Die Lösung wurde filtriert, auf ca. 50 mL eingengt und 20 h bei –20 °C gelagert; dies ergab gelbe Kristalle von **4** (5.2 g, Ausbeute 83%). $F_p = 113\text{--}115$ °C.

5: Eine Lösung von **4** (2 g, 2.1 mmol) in Diethylether (50 mL) wurde unter Kühlung mit einem Trockeneis/Aceton-Bad zu einer Suspension von Lithium-pulver (0.1 g, 14.4 mmol) in Diethylether (20 mL) gegeben. Es wurde weitere 2 h gerührt, wobei die Lösung eine dunkel-grünblaue Farbe annahm. Anschließend wurde unter Erwärmen auf ca. –10 °C in einem Eis/Kochsalz-Bad noch 3 h gerührt. Nach Filtration der jetzt dunkel-ockerfarbenen Lösung wurde [12]Krone-4 (0.7 mL, 4.2 mmol) zugegeben. Einengen auf ca. 15 mL und Lagerung bei –20 °C ergab innerhalb von 48 h schwarze Kristalle von **5** (2.2 g, Ausbeute 80%), die eine zufriedenstellende C,H-Analyse lieferten. $F_p = 128\text{--}129$ °C.

Eingegangen am 7. Dezember 1992 [Z 5735]

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [2] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [3] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139.
- [4] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerehning, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 56.
- [5] K. Schlüter, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 57.
- [6] A. Mozezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2383.
- [7] A. Mozezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715.
- [8] A. Mozezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082.
- [9] Kristalldaten für **5** bei 130 K (Mo κ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å): $a = 13.109(2)$, $b = 45.182(9)$ Å, tetragonal, Raumgruppe $P4_12_12$, $Z = 4$, 2748 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.071$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56944, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870.
- [11] G. Gerlach, W. Höhnle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7.
- [12] Das ESR-Spektrum wurde auf einem Bruker ER-200-Spektrometer mit einer Betriebsfrequenz von 9.47 Hz, einer Mikrowellenleistung von 2 mW, einer Modulationsamplitude von 0.125 mT und einer Abtastzeit von 200 s aufgenommen.
- [13] Nachdem diese Zuschrift zur Publikation eingereicht wurde, erfuhren wir von einem Gutachter, daß zwei andere Arbeitskreise das mit dem Radikal-anion in **5** eng verwandte Radikal anion $[\text{R}_2\text{AlAlR}_2]^-$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, Al-Al = 2.53 Å) synthetisiert haben. Diese Ergebnisse wurden in der Zwischenzeit veröffentlicht: C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *451*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 388; W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck. In unserem Arbeitskreis gelang auch die Isolierung von $[\text{Trip}_2\text{AlAlTrip}_2]^-$, das einen Al-Al-Abstand von 2.470(2) Å aufweist. Über diese Arbeiten wird gesondert berichtet werden.