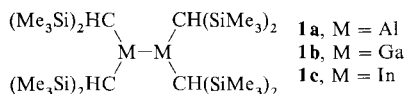


- [3] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.  
 [4] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, 40, 765.  
 [5] F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 90.  
 [6] A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81.  
 [7] P. B. 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 Amino-phosphinidenliganden 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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = 193.0$  wird für einen linearen Phosphinidenliganden angegeben [9], während gewinkelte Phosphinidenliganden  $^{31}\text{P}$ -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  $-72^\circ\text{C}$  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-Quadrate-Verfeinerungszyklus wurde mit voller Matrix und 2375 beobachteten Reflexen ( $I > 3.00\sigma(I)$ ) und 128 Parametern durchgeführt und konvergierte (größter Parametershift  $< 0.01$  esd) zu  $R = 0.065$  und  $R_w = 0.064$ . Die endgültige Differenz-Fourier-Karte wies keine chemisch signifikanten Elektronendichten mehr auf. Kristalldaten:  $a = 19.754(2)$ ,  $b = 11.862(1)$ ,  $c = 12.993(1)$  Å,  $V = 3044.4(8)$  Å $^3$ , Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ . 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 Å), wenn man mit dem entsprechenden Abstand in **2b** vergleicht (2.36(2) Å); 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. Yoshifuji, 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 Phosphaalkenen siehe Lit. [1], S. 163–166, zit. Lit.  
 [35] In Lit. [17] wird ein unbeständiger Phosphinidenkomplex von  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  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.

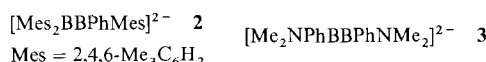
## Reduktion eines Digallans zu einem Radikalanion mit Ga-Ga-Mehrfachbindungscharakter\*\*

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

Metallorganische Verbindungen der schwereren Elemente der 3. Hauptgruppe wie **1a**<sup>[1]</sup>, **1b**<sup>[2]</sup> oder **1c**<sup>[3]</sup> 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-

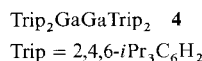


dung sperriger Alkyl- oder Arylsubstituenten analoge Borverbindungen synthetisieren lassen<sup>[4–6]</sup>. Die Reduktion von Tetraaryldiboranen ergab Diboran-Dianionen des Typs **2**<sup>[7]</sup> und **3**<sup>[8]</sup>; diese weisen – in Analogie zu substituierten Ethenen – eine B-B-Doppelbindung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



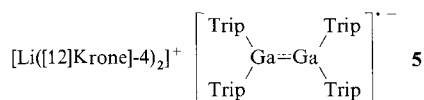
zu **2** und **3** sehr leicht ablief, versuchten wir, diese auch auf Arylderivate der schwereren Elemente dieser Gruppe zu übertragen.

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



Abstand beträgt 2.008(7) Å. Ferner sind die zwei  $\text{GaC}_2$ -Ebenen um einen Winkel von  $43.8^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Ga-Ga-Bindungslänge in **4** entspricht etwa der in **1b** (2.541(1) Å)<sup>[2]</sup>; letztere Verbindung hat jedoch eine annähernd planare zentrale  $\text{Ga}_2\text{C}_4$ -Einheit.

Versetzt man **4** in Diethylether mit Lithiumpulver im Überschuß, 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)<sup>[9]</sup> zeigt, ist die neutrale Vorstufe **4** einfach reduziert worden, was das Radikalanion  $[\text{Trip}_2\text{Ga} \equiv \text{GaTrip}_2]^-$  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. Ruhlandt-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<sub>2</sub>-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- $\pi$ -Bindung zwischen den Galliumatomen in Einklang. In dieser Hinsicht ist **5** den entsprechenden Bor-Radikalanionen [B<sub>2</sub>R<sub>4</sub>]<sup>•−</sup>, die in Lösung erzeugt wurden, analog<sup>[10]</sup>. Im Radikalanion 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 Ga<sub>2</sub>[I<sub>3</sub>GaGaI<sub>3</sub>]<sup>[11]</sup>. 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 Hauptgruppenelementen.

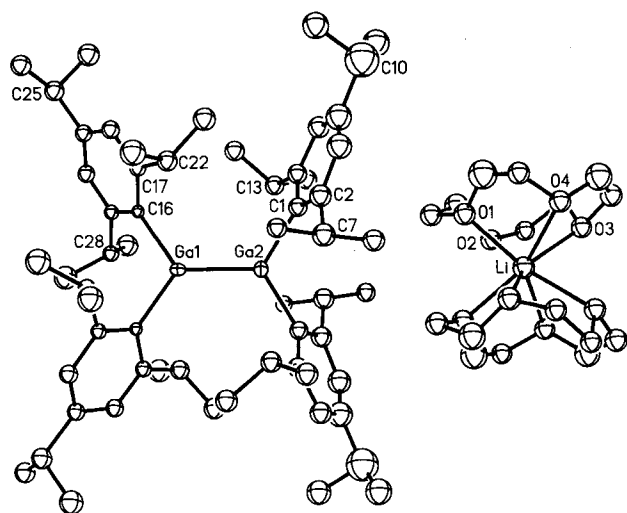


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Ga2 2.343(2), Ga1-C16 2.036(8), Ga2-C1 2.039(10), Li-O (Mittelwert) 2.36(5); C1-Ga2-C1a 117.4(6), Ga1-Ga2-C1 121.3(3), C16-Ga1-C16a 111.5(5), Ga2-Ga1-C16 124.2(2).

Das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons im Radikalanion [Trip<sub>2</sub>GaGaTrip<sub>2</sub>]<sup>•−</sup> zeigt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in breiten, paramagnetisch verschobenen Signalen. Ferner zeigen THF-Lösungen von **5** bei Raumtemperatur ein starkes ESR-Signal<sup>[12]</sup> (Abb. 2). Dieses Signal ist komplex, da Gallium zwei Hauptisotope hat (<sup>69</sup>Ga und <sup>71</sup>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 <sup>69</sup>Ga- und den <sup>71</sup>Ga-Kernen Kopplungen von etwa 3.54 und 4.39 mT auf. Diese Werte sind mit der Lokalisierung des ungepaarten Elektrons in einem  $\pi$ -Orbital in Einklang. Obwohl die Kristalle von **5** schwarz aussehen, sind sie in durchfallendem Licht dunkel-rotbraun. Ein UV/VIS-Absorptionsspektrum von **5** zeigt intensive Banden bei 360 und 900 nm, die dem Radikalanion in **5** zugeordnet werden können. Die Untersuchungen an **5** und verwandten Verbindungen werden fortgesetzt<sup>[13]</sup>.

### 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 Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> · 2 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 Abdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab einen gelbgrünen, hochviskosen Rückstand, der in Hexan

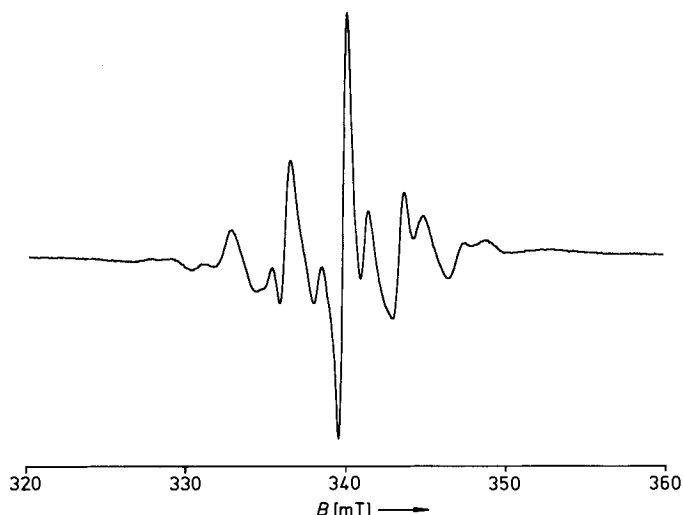


Abb. 2. ESR-Spektrum von **5** in THF bei ca. 25 °C. Die Komplexität des Signals beruht auf einer Kopplung des ungepaarten Elektrons mit mehreren Paaren von Galliumisotopen ( $I = 3/2$ , die sich prozentual wie folgt verteilen: <sup>69</sup>Ga/<sup>71</sup>Ga ca. 48%, <sup>69</sup>Ga/<sup>69</sup>Ga ca. 36%, <sup>71</sup>Ga/<sup>71</sup>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%). Fp = 113–115 °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 Lithiumpulver (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. Fp = 128–129 °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. Pommerening, *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. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2383.
- [7] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715.
- [8] A. Moezzi, 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 $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å):  $a = 13.109(2)$ ,  $b = 45.182(9)$  Å, tetragonal, Raumgruppe P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2,  $Z = 4$ , 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. Hönle, 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 Zurschrift zur Publikation eingereicht wurde, erfuhren wir von einem Gutachter, daß zwei andere Arbeitskreise das mit dem Radikalanion in **5** eng verwandte Radikalanion [R<sub>2</sub>AlAlR<sub>2</sub>]<sup>•−</sup> ( $R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ , 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 [Trip<sub>2</sub>AlAlTrip<sub>2</sub>]<sup>•−</sup>, das einen Al-Al-Abstand von 2.470(2) Å aufweist. Über diese Arbeiten wird gesondert berichtet werden.