

- Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486; b) J. Salbeck, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1667–1677.

[15] Verbindungen der Strukturtypen **4–6** zeigen auch intensive Lumineszenz in festen Lösungen, z. B. in Textilauffärbungen auf Polyester. Eine eingehende Diskussion der offensichtlich stark von der Rigidität der Umgebung abhängigen Konkurrenz zwischen strahlungloser Desaktivierung und Photolumineszenz sollte anhand der Emissionspektren von Festkörperproben und gefärbten Textilfasern sowie Kristallstrukturanalysen möglich werden.

[16] Da Verunreinigungen im Festkörper bereits im Subpromillebereich als Fäulen fungieren können, sollten die Angaben in Tabelle 1 und 2 nicht überinterpretiert werden. Insbesondere die mit (+) gekennzeichneten Substanzen könnten bei höherer Reinheit durchaus bessere Emissionseigenschaften aufweisen.

η^5 -Phospholygallium: die erste monomere „poly-hapto“-Verbindung aus einem Phospholylliganden und einem Hauptgruppenmetall**

Andreas Schnepf, Gregor Stößer, Duncan Carmichael,
Francois Mathey* und Hansgeorg Schnöckel*

Donorstabilisierte metastabile Ga^I-Halogenid-Lösungen sind wichtige Ausgangsverbindungen in der Chemie des subvalenten Galliums.^[1] So konnten unter Verwendung einer Ga^I-Chlorid-Lösung sowohl GaCp^[2] als auch GaCp*^[3] ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) als erste metallorganische Verbindungen des einwertigen Galliums, in denen die Cp-Liganden hochsymmetrisch η^5 -gebunden sind, synthetisiert werden. Koordinationsverbindungen, bei denen im aromatischen System ein Phosphoratom vorhanden ist, sind bislang, wenn man von den Alkalimetallverbindungen^[4] absieht, in der Koordinationschemie von Hauptgruppenmetallen unbekannt. Allerdings gibt es im Bereich der Übergangsmetalle zahlreiche gut untersuchte Beispiele.^[5] Für die Elemente der dritten Hauptgruppe ist das Fehlen dieser Verbindungsklasse besonders unverständlich, da diese interessante Vorstufen zur Synthese von III-V-Halbleitermaterialien sein könnten. Ein erster Versuch, diese Lücke unter Verwendung von Indium als Element der dritten Hauptgruppe zu schließen, führte jedoch zu keinen schlüssigen Ergebnissen.^[6] Aus diesen Motiven heraus erschien uns die Herstellung und Charakterisierung des ersten η^5 -Phospholylgallium(I)-Komplexes besonders in-

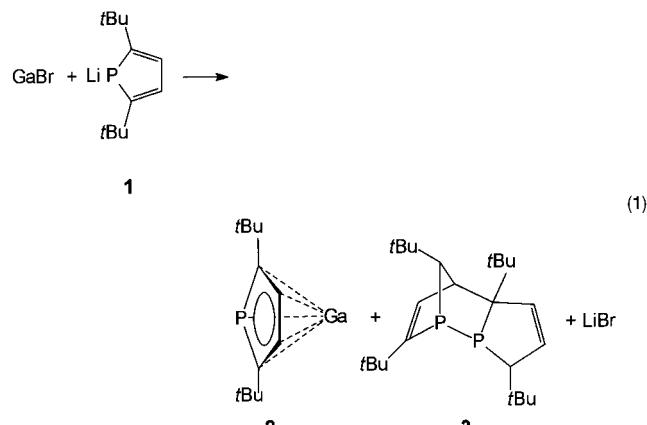
[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Schnepf,
Dipl.-Chem. G. Stößer
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

Prof. Dr. F. Mathey, Dr. D. Carmichael
DCPH – Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex
Fax: (+33) 1-69-33-39-90
E-mail: francoismathey@polytechnique.fr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom CNRS und vom Fonds der chemischen Industrie gefördert.

teressant. Zur Synthese entschieden wir uns für das 2,5-Bis(*tert*-butyl)phospholid **1**, da dieses wegen der sterischen Hinderung des freien Elektronenpaares am Phosphorzentrum eine n^5 -Koordination favorisiert.^[6, 7]

Durch Cokondensation^[1] des Hochtemperaturmoleküls GaBr mit einer Toluol/THF-Mischung erhält man eine metastabile Ga^I-Bromid-Lösung. Diese wird bei -78°C mit Lithium-2,5-bis(*tert*-butyl)phospholid **1** zur Reaktion gebracht [Gl. (1)]. Die Reaktionslösung wird anschließend



langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine blaßorangefarbene Lösung und ein schwarzer Rückstand von im Überschuß eingesetztem Gallium bilden. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und die Reaktionsprodukte werden mit Pentan extrahiert.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Pentanextraktes zeigt, daß bei der Reaktion zwei Produkte entstanden sind: ein Singulett bei $\delta = 67$ für das Hauptprodukt und zwei Dubletts bei $\delta = -16.7$ und -30.2 mit einer Kopplungskonstanten von 214 Hz für das Nebenprodukt. Bei der weiteren Aufarbeitung des Pentanextraktes läßt sich das Nebenprodukt **3** durch fraktionierte Kristallisation abtrennen. Die Röntgenstrukturanalyse der farblosen Kristalle zeigt, daß es sich um ein Diels-Alder-Dimer des protonierten Phosphols handelt.^[8] Das Hauptprodukt der Reaktion wird in Form eines blaßgelben Öles erhalten, so daß hier bisher keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Im ^{69}Ga -NMR-Spektrum erkennt man ein relativ scharfes Signal bei $\delta = -653$ mit einer Halbwertsbreite von 1926 Hz, welches auf eine η^5 -gebundene Ga^{l} -Verbindung hindeutet (GaCp^* : ^{69}Ga -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -653$).^[3]

Um diese Vermutung zu unterstützen, wurden Ab-initio-Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 1 dargestellt ist.^[9] Man erkennt, daß es sich um eine η^5 -Phosphol-Ga¹-Verbindung **2** handelt, bei der der aromatische Phospholring wie zu erwarten gegenüber dem Galliumatom verkippt ist, was auf den größeren van-der-Waals-Radius des Phosphors zurückgeführt werden kann. Mit Ab-initio-Methoden wurden auch NMR-Verschiebungen berechnet,^[9] welche gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen (Tabelle 1).

Ein weiteres Argument dafür, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um die in Abbildung 1 gezeigte Verbindung 2 handelt, liefert das Massenspektrum des Öles, denn

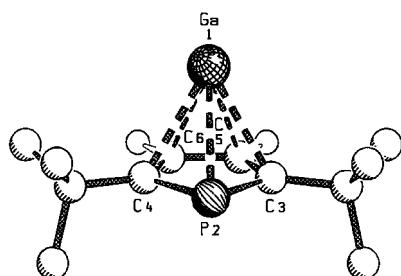


Abbildung 1. Mit Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden berechnete Struktur von **2**: Ga-P 266.2, Ga-C3 256.7, Ga-C5 253.4, P-C 179, C3-C5 142.2, C5-C6 138.7 pm.

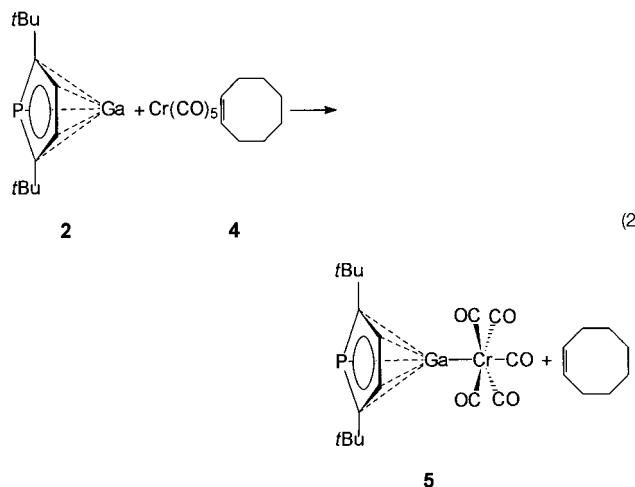
Tabelle 1. Berechnete und experimentell bestimmte NMR-Verschiebungen von **2**.

	δ(Rechnung)	δ(Experiment)
⁶⁹ Ga	- 655	- 653
³¹ P	73	67
¹³ C	116.3, 176.4	118.9, 164.6

sowohl der Molekülpeak (m/z 266.1, 264.1 [M^+]) als auch das stärkste Signal (m/z 251.1, 249.1 [$M^+ - \text{CH}_3$]) zeigen die erwartete $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ -Isotopenaufspaltung.

Um die Ergebnisse durch eine Röntgenstrukturanalyse zu unterstützen, wurde versucht, ein kristallisierbares Derivat zu synthetisieren. Als mögliche Zielverbindung bietet sich dabei ein Übergangsmetallcarbonyl an, in dem eine CO-Gruppe durch die Gallium(i)-Verbindung substituiert wird. In analoger Weise sind kürzlich eine Reihe ähnlicher GaCp^* -Derivate hergestellt worden.^[10]

Zur Synthese wird **2** in Hexan gelöst und mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Cycloocten umgesetzt [Gl. (2)]. Die Reaktion liefert das gewünschte Produkt in 80 % Ausbeute in Form gelber Kristalle.



Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle ist in Abbildung 2 dargestellt und zeigt, daß es sich bei dem Produkt um das erwartete η^5 -Phospholyl-Ga^I-Chrompentacarbonyl-Addukt **5** handelt. Hierbei ist die Verkipfung des Phospholeringes gegenüber der Ga-Cr-Achse zu erkennen, die sich auch in den unterschiedlichen Gallium-Ring-Abständen widerspiegelt. So ist der Ga-P-Abstand mit 248.9(1) pm

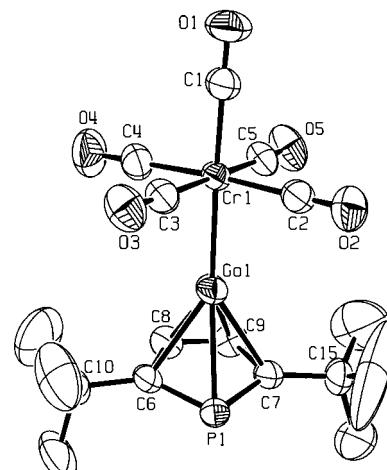


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von **5**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome außer denen am Phospholring weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ga1-P1 248.9(1), Ga1-C6 234.6(3), Ga1-C8 237.9(5), Ga1-Cr1 239.0(1), Cr1-C1 186.3(3), Cr1-C2 190.4(4), Cr1-C3 188.3(3), Cr1-C4 188.7(4), Cr1-C5 189.7(3), O1-C1 113.8(4), O2-C2 114.2(4), O3-C3 114.6(4), O4-C4 114.5(5), O5-C5 114.7(4), P1-C6 170.6(4), P1-C7 173.7(3), C6-C8 148.6(6), C7-C9 149.0(7), C8-C9 139.8(7); C1-Cr1-Ga1 177.5(1), C3-Cr1-C5 176.9(2), C6-P1-C7 95.6(2), C8-C6-P1 110.2(3).

größer als die Ga-C-Abstände mit 234.5(3) (CtBu) und 237.2(5) pm (CH). Ein Vergleich mit dem berechneten, nichtkomplexierten Ga^I-Phosphol zeigt, daß die Gallium-Ring-Abstände infolge der Koordination an das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment um ca. 20 pm abnehmen,^[11] ein Befund, der in Analogie zu dem bei der entsprechenden Ga-Cp^* -Verbindung steht und an anderer Stelle bereits ausführlich diskutiert wurde.^[12] Auch die Ähnlichkeit der Ga-Cr-Abstände in **5** (239 pm) und in der analogen Cp^* -Verbindung (240 pm) deutet darauf hin, daß die von uns früher vorgeschlagene Bindungsbeschreibung^[12, 13] auf **5** übertragen werden kann.

Betrachtet man nur das Pentacarbonylchrom-Fragment, so wird besonders eindrucksvoll die Ähnlichkeit zwischen **5** und der entsprechenden Cp^* -Verbindung deutlich, was sich auch im Bandenmuster des IR-Spektrums im CO-Bereich widerspiegelt. Die Lage der Banden ist jedoch gegenüber der der Cp^* -Verbindung zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben, was auf die elektronenschiebende Eigenschaft des Phosphors zurückgeführt werden kann.^[10, 13]

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, daß Phospholyl-Ga^I-Verbindungen durch Reaktion von Ga^IBr mit dem entsprechenden Lithium-Phospholid synthetisiert werden können und bei Raumtemperatur handhabbar sind. Des weiteren ist **2** leicht verdampfbar, was aus den massenspektrometrischen Untersuchungen abgeleitet werden kann. Diese Eigenschaft liefert ein wichtiges Argument für die mögliche Anwendung von **2** in CVD-Verfahren zur Abscheidung von GaP.^[14]

Experimentelles

2: 250 mg (0.723 mmol) **1** werden in 10 mL Toluol vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Suspension werden bei -78°C langsam 2.5 mL einer 0.3 M GaBr-Lösung (0.75 mmol GaBr) zugegeben. Das Gemisch wird anschließend unter Röhren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei

eine blaßorangefarbene Lösung und ein schwarzer Rückstand erhalten werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein schwarzer Rückstand zurück. Dieser wird mit Pentan extrahiert, wobei ein blaßgelber Extrakt erhalten wird. Das Nebenprodukt **3** wird durch Kristallisation abgetrennt und das Produkt **2** in Form eines blaßgelben Öles erhalten. Ausbeute: 134 mg, 70 %. **2**: ^{69}Ga -NMR (92 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = -653$ ($H_{1/2} = 1926$ Hz); ^{31}P -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 67.13$ (s, 1 P); ^{13}C -NMR (63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 32.6$ (2 C), 34.96 (6 CH_3), 118.86 (2 CH), 164.6 (d, $J = 51$ Hz, 2 C); ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 1.32$ (s, 12 H), 6.72 (d, $J = 4.1$ Hz, 2 H); MS (70 eV): m/z (%): 266.1 (43) [M^+], 264.1 (65) [M^+], 251.1 (79) [$M^+ - \text{CH}_3$], 249.1 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$], 196.1 (53), 181.1 (17), 140.1 (68), 125 (46), 103 (13), 70.9 (45), 68.9 (62), 57.1 (82). **3**: ^{31}P -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = -30.20$ (d, $J = 214$ Hz, 1 P), -16.70 (d, $J = 214$ Hz, 1 P); ^{13}C -NMR (63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 29.95$ (3 CH_3), 30.35 (3 CH_3), 32.59 (6 CH_3), 33.57 (C), 35.50 (C), 37.56 (2 C), 58.54 (CH), 60.92 (CH), 65.69 (CH), 75.75 (C), 133.385 (CH), 139.95 (CH), 151.07 (C); ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 1.03$ (s, 9 H), 1.07 (s, 18 H), 1.21 (s, 9 H), 2.23 (m, 1 H), 2.54 (m, 1 H), 3.21 (m, 1 H), 5.67 (m, 2 H), 6.08 (m, 1 H); MS (70 eV): m/z (%): 392.4 (100) [M^+], 335.3 (8) [$M^+ - t\text{Bu}$], 196.2 (54) [$M^+ / 2$], 140.1 (40) [$M^+ / 2 - t\text{Bu}$], 57.1 (18) [$t\text{Bu}$].

5: 132.5 mg (0.5 mmol) **2** werden in 30 mL *n*-Hexan gelöst und zu 150 mg (0.5 mmol) Chrompentacarbonylcycloocten **4** gegeben. Die Reaktionslösung wird anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt, wobei eine gelbe Lösung erhalten wird. Nachdem das Lösungsmittel und das bei der Reaktion freigewordene Cycloocten im Vakuum entfernt wurden, bleibt ein gelber kristalliner Rückstand zurück. Nach abschließendem Umkristallisieren aus Hexan erhält man 183 mg (0.4 mmol, 80 %) **5** in Form gelber Kristalle. ^{31}P -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 41.97$ (s, 1 P); ^{13}C -NMR (63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 30.94$ (2 C), 33.90 (6 CH_3), 126.6 (2 CH), 163.4 (d, $J = 54$ Hz, 2 C); ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 1.22$ (s, 12 H), 6.90 (d, $J = 3.7$ Hz, 2 H); IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 2022$ (m) [$\nu_s(\text{CO})_4$], 1936 (sh) [$\nu(\text{CO})_{\text{ax}}$], 1870 (vs) [$\nu_{\text{as}}(\text{CO})_4$] cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 457.9 (9) [M^+], 455.9 (12) [M^+], 444.1 (0.3) [$M^+ - \text{CH}_3$], 442.2 (0.5) [$M^+ - \text{CH}_3$], 402.0 (6.5) [$M^+ - 2\text{CO}$], 399.9 (8.8) [$M^+ - 2\text{CO}$], 317.9 (68) [$M^+ - 5\text{CO}$], 315.9 (100) [$M^+ - 5\text{CO}$], 196.1 (23), 140 (30), 70.9 (5.6), 68.9 (9).

Kristallstrukturdaten von **3**: $P_2\text{C}_{24}\text{H}_{42}$, $M_r = 392.52$; Kristallabmessungen $0.8 \times 0.7 \times 0.5$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$, $a = 11.9890(7)$, $b = 12.800(1)$, $c = 15.5492(8)$ Å, $V = 2386.2(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.093$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 1.88$ cm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 55$, 9184 gemessene Reflexe, 5485 unabhängige Reflexe, Absorptionskorrektur: semiempirisch (min./max. Transmission 0.2598/0.2185), $R_1 = 0.036$, $wR_2 = 0.084$. Stoe-Stadi4-Diffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 200 K). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxtl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen).

Kristallstrukturdaten von **5**: $\text{GaCrPO}_5\text{C}_{17}\text{H}_{20}$, $M_r = 457.02$. Kristallabmessungen $0.8 \times 0.6 \times 0.46$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.6462(13)$, $b = 9.929(2)$, $c = 15.670(3)$ Å, $\alpha = 88.88(3)$, $\beta = 79.51(3)$, $\gamma = 85.42(3)$ °, $V = 1013.5(3)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.498$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 1.966$ cm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 60$ °, 9164 gemessene Reflexe, 5934 unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrektur, $R_1 = 0.0484$, $wR_2 = 0.122$. Stoe-Stadi4-Diffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 200 K). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxtl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen).

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112168 für **5** und CCDC-112169 für **3** beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 11. Dezember 1998 [Z12771]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1646–1649

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Gallium • Phosphole • P-Liganden

- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [2] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362.
- [3] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37; A. Haaland, D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 860.
- [4] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367; F. Paul, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1125.
- [5] a) C. Ganter, L. Brassat, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, *16*, 2862; b) C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. M. H. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1517.
- [6] T. Douglas, K. H. Leopold, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **1990**, *9*, 329.
- [7] D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1167.
- [8] Der bicyclische Grundkörper des Dimers ist dabei isostrukturell zu einem früher synthetisierten Dimer,[¹⁵] bei dem als Monomer das 3,4-Bis(methyl)-Derivat verwendet wurde. Die *tert*-Butylgruppen im Dimer **3** führen jedoch zu keinerlei Verzerrung des bicyclischen Grundkörpers, und sowohl die P-P- als auch die C-C-Abstände sind im Rahmen der Standardabweichung vollkommen identisch zu denen des bereits bekannten Dimers.[¹⁵]
- [9] Die Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem Programm paket TURBOMOLE^[16] unter Verwendung von TZVP^[17] (für **2**) und SVP-Basisätzen^[18] (für **5**) durchgeführt. Die Geometricoptimierung erfolgte mit dem RI-DFT-Modul^[19] (BP-86-Funktional^[20]) in der Punktgruppe C_s . Die NMR-Verschiebungen wurden auf dem SCF-Niveau berechnet,^[21] wobei die zuvor auf dem RI-DFT-Niveau optimierte Geometrie zugrunde gelegt wurde. **2**: $E = -2730.201229$ au, Ga-P 266.2, Ga-C 256.7 und 253.4, P-C 179, C-C 138.1, C-C 142.2 pm, C-P-C 90.9, P-C-C 110.4, C-C-C 114.1°. **5**: $E = -4346.064324$ au, Ga-P 249.9, Ga-C 246.3 und 242.1, Ga-Cr 241.4, P-C 184.9, C-C 138.7, C-C 143.4 pm, C-P-C 88.9, P-C-C 110.9, C-C-C 114.6°.
- [10] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314.
- [11] Auch der Vergleich der Ga-C- und Ga-P-Abstände zwischen dem berechneten GaI-Phosphol und dem berechneten Chrompentacarbonyl-Addukt zeigt den gleichen Gang. Der Ga-P-Abstand nimmt um 16 und der Ga-C-Abstand um 11 pm ab.
- [12] C. Üffing, A. Ecker, R. Köppen, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 2373.
- [13] Q. Ju, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [14] Da die Herstellung von Ga^I-Halogenidlösungen apparativ aufwendig ist, soll in Zukunft versucht werden, das hier vorgestellte Phosphol auch auf klassischem Wege zu synthetisieren: z.B. analog zur erfolgreichen Synthese von GaCp* durch Reduktion des entsprechenden Dihalogenids mit Kalium.^[10] Derartige Untersuchungen und orientierende Experimente zur CVD-Synthese von GaP sind Gegenstand laufender und geplanter Arbeiten.
- [15] G. de Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1272–1273.
- [16] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [17] A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1993**, *100*, 589–591.
- [18] A. Schäfer, R. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [19] K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.
- [20] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–4003.
- [21] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.