

Zur Darstellung von Thiogallanen aus Galliumhalogeniden und Bleibis(thiolaten)

Gerhard G. Hoffmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 19. April 1984

Die Galliumhalogenide GaBr_3 und GaI_3 (**1** und **2**) reagieren in benzolischer Lösung mit den Bleibis(thiolaten) $\text{Pb}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, }i\text{Pr, Ph und } \text{CH}_2\text{Ph}$) (**3 – 8**) unter Bildung der feuchtigkeitsempfindlichen Mono-, Bis- und Tris(alkyl- bzw. phenylthio)gallane **9 – 26** und **28 – 38**. Anhand von Monomerisationsreaktionen einiger Mono- und Bis(alkylthio)galliumhalogenide mit Donorverbindungen, die zu den Addukten **39 – 46** führen, kann eine Symmetrisierung der Dithiogallane unter Normalbedingungen ausgeschlossen werden.

Synthesis of Thiogallanes via Gallium Halides and Lead Bis(thiolates)

The reactions between the gallium halides GaBr_3 and GaI_3 (**1** and **2**) and the lead bis(thiolates) $\text{Pb}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, }i\text{Pr, Ph, and } \text{CH}_2\text{Ph}$) (**3 – 8**) in benzene result in the formation of the moisture-sensitive mono-, bis-, and tris(alkyl- and phenylthio)gallanes (**9 – 26** and **28 – 38**). A symmetrisation of the bis(alkylthio)gallium halides under normal conditions can be excluded with the aid of monomerisation reactions of some of the mono- and bis(alkylthio)gallium halides with donor compounds which lead to the adducts **39 – 46**.

Alkoxygalliumhalogenide^{1 – 5)} und Trialkoxygallane^{2,6 – 16)} sind seit langem bekannt und gut charakterisiert. Im Gegensatz dazu findet man nur wenige Informationen über entsprechende Verbindungen des Galliums mit Thiolatresten an Stelle der Alkoxygruppierungen^{17 – 21)}: Substitutionsreaktionen an Galliumhalogeniden mit Silylsulfiden führen nur mit Galliumtrichlorid zu Mono-, Bis- und Tris(alkyl- bzw. phenylthio)gallanen. Mit Galliumtribromid bzw. -triodid werden bei dieser Reaktionsfolge nur noch $\text{Br}_3\text{Ga}_2(\text{SR})_3$ bzw. die Monothiogallane gebildet¹⁸⁾. Auch bei den Redox-Reaktionen von Galliumtriiiodid mit organischen Disulfiden konnten bisher keine Bis- bzw. Trithiogallane erhalten werden, sondern die Monothiogallane¹⁹⁾. Aus der Redox-Reaktion von Ga_2I_4 mit Dimethyldisulfid ist vor kurzem eine Käfig-Verbindung mit der Summenformel $\text{Ga}_4\text{I}_4(\text{SCH}_3)_4\text{S}_2$ ²¹⁾ synthetisiert und strukturell aufgeklärt worden. Es wird nun über einen Reaktionsweg berichtet, der in sehr guten Ausbeuten auch zu den bisher noch unbekannten Verbindungen $(\text{RS})_2\text{GaBr}$ und $(\text{RS})_2\text{GaI}$ führt. Die allgemein gültige Anwendungsmöglichkeit dieser Reaktion, die zu Mono-, Bis- und Trithiogallanen führt, wird beschrieben.

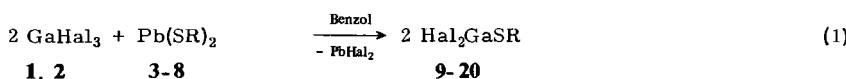
Darstellungsmethoden der Thiogallane

Die doppelten Umsetzungen zwischen den Galliumhalogeniden **1** und **2** und den Bleibis(thiolaten) **3 – 8** im molaren Verhältnis 2:1 verlaufen in heterogener Reaktion glatt

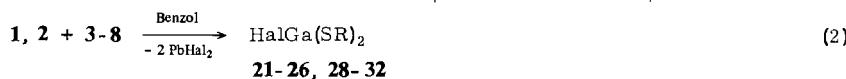
nach (1) unter Bildung des jeweiligen Bleidihalogenids und der Monothiogallane **9 – 20**. Die Ausbeuten der Thiogallane liegen jeweils über 90%.

Die analogen Reaktionen, bei denen die beiden Reaktionspartner im molaren Verhältnis 1:1 eingesetzt werden, führen nach (2) zu den Dithiogallanen **21 – 26** und **28 – 32**. Auch hier liegen die Ausbeuten über 90%. Überraschenderweise kann Iodbis(methylthio)gallan (**27**) nicht nach dieser Methode dargestellt werden. Es bildet sich vielmehr nur das Monothiogallan. Selbst Kochen unter Rückfluß und Verlängerung der Reaktionszeit ändert nichts am Reaktionsverlauf.

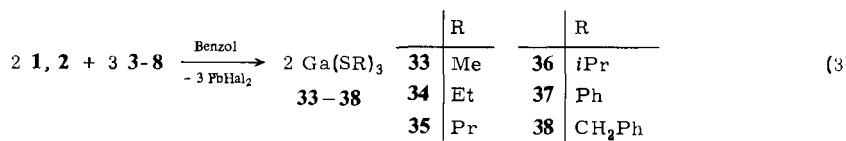
Bei der Umsetzung der beiden Reaktanden im molaren Verhältnis 2:3 lassen sich nach (3) erwartungsgemäß die Trithiogallane **33 – 38** in Ausbeuten > 90% isolieren. Mit Galliumtriiodid kann hier naturgemäß ebenfalls kein Tris(methylthio)gallan (**33**) erhalten werden.



1	Br	3	Me	6	iPr	9	Br	Me	15	I	Me
2	I	4	Et	7	Ph	10	Br	Et	16	I	Et
		5	Pr	8	CH ₂ Ph	11	Br	Pr	17	I	Pr
						12	Br	iPr	18	I	iPr
						13	Br	Ph	19	I	Ph
						14	Br	CH ₂ Ph	20	I	CH ₂ Ph



21	Br	Me	24	Br	iPr	27	I	Me	30	I	iPr
22	Br	Et	25	Br	Ph	28	I	Et	31	I	Ph
23	Br	Pr	26	Br	CH ₂ Ph	29	I	Pr	32	I	CH ₂ Ph



Alle beschriebenen Reaktionen laufen bereits bei Raumtemperatur ab; allerdings empfiehlt es sich, bei der Darstellung der Methylthioverbindungen ca. 15 min unter Rückfluß zu kochen, um eine quantitative Umsetzung zu erreichen. Die Reaktionsprodukte lassen sich durch Abfiltrieren des Bleihalogenids trennen, da alle Thiogallane leicht in Lösung gehalten werden können.

Eigenschaften und Molmassen

Die Mono(alkylthio)- bzw. -(phenylthio)gallane sind farblose bis blaßgelbe Festsubstanzen (mit Ausnahme von **11 – 14**, die als farblose bis hellgelbe Öle anfallen). Sie sind

gut in Benzol und chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich und lassen sich aus diesen Lösungen durch Zugabe von unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan, leicht umkristallisieren. Sie sind alle sehr feuchtigkeitsempfindlich.

Verbindung **14** neigt bereits bei Raumtemperatur sehr leicht zum Zerfall unter Bildung eines intensiv farbigen Öls. Die Handhabung dieses Thiogallans erfordert deshalb Arbeiten bei niedrigen Temperaturen.

Die Bis(alkylthio)gallane **21**, **22**, **26** und **32** sind ebenfalls farblose bis blaßgelbe Feststoffe, alle anderen Verbindungen dieser Reihe fallen als teilweise sehr hochviskose, farblose bis hellgelbe Öle an. Auch diese Verbindungsklasse ist in Benzol und chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich und lässt sich aus diesen Lösungen mit Hilfe unpolarer Lösungsmittel wieder ausfällen. Beim längeren Stehenlassen unter Stickstoff verharzen die Öle allerdings zunehmend, die Löslichkeit nimmt dabei stark ab. Dies spricht für eine langsame Polymerisation. Beim Rühren in den oben genannten Lösungsmitteln kristallisieren die harzigen Produkte schließlich teilweise als pulvri ge Feststoffe aus.

Die Tris(alkylthio)- und -(phenylthio)gallane **33** – **38** sind zumeist hochviskose Öle (nur **37** und **38** kristallisieren aus ihren Ölen aus), die ähnliche Eigenschaften wie die Dithiolate zeigen.

Osmometrische Molmassen-Bestimmungen in Benzol bei 45 °C zeigen einige überraschende Assoziationsgrade dieser Verbindungen. So findet man bei den Monothiogallanen **9**, **10** sowie **15** – **18** trimere Strukturen, während die Mono(phenylthio)- und Mono(benzylthio)gallane **13**, **19** und **20** im gleichen Lösungsmittel monomer sind^{18,20}. Die Dithio- bzw. Trithiogallane **22**, **24**, **30**, **34** und **36** bilden dagegen Oligomere (Assoziationsgrad bis 11!), allerdings ebenfalls mit Ausnahme des (Benzylthio)gallans **38**, das auch hier monomer vorliegt.

Vergleiche mit ähnlichen Verbindungen der III. Hauptgruppe beschränken sich zum einen auf analoge Thioverbindungen des Bors. So wurden für Diiod(methylthio)boran²² bzw. Dibrom(methylthio)boran²³ ebenfalls trimere Strukturen gefunden; die entsprechende Phenylthioverbindung²⁴ ist monomer. Die Dithioboran-Derivate^{24,25} liegen alle monomer vor. Zum anderen sind einige Strukturdaten von Alkoxyden des Aluminiums und Galliums bekannt. Es sind zwar meist tetramere und dimere Trisalkoxide beider Elemente beschrieben^{10–16,26–28}, doch werden auch höhere Oligomere (massenspektroskopische Untersuchungen) erwähnt¹⁴. Monomere Verbindungen dieses Typs sind bisher nicht bekannt. Verbindung **15** kristallisiert dimer, über Schwefel verbrückt mit *anti*-ständigen Methylgruppen; dies konnte inzwischen durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden²⁹.

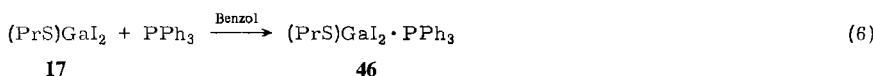
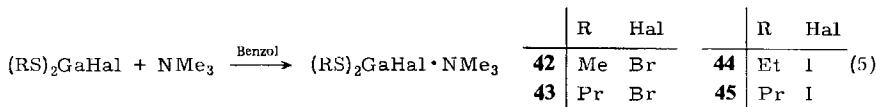
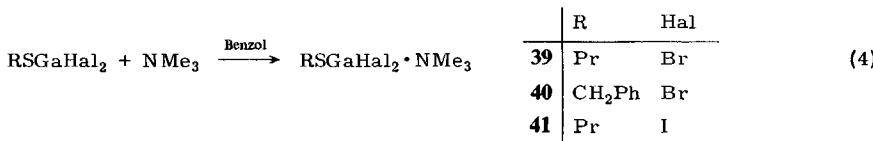
Reaktionen der Thiogallane mit Donorverbindungen

Reaktionen von Trimethylgallium mit Donorverbindungen der V. und VI. Hauptgruppe sind seit langem bekannt^{30–32}; die daraus resultierenden Komplexe sind inzwischen wohl charakterisiert, da sie als gute Ausgangsmaterialien zur Darstellung des hochreinen Metalls einerseits und andererseits auch für die Bildung der aus den Addukten resultierenden Halbleiter großes Interesse hervorrufen³³. Des weiteren sind einige Koordinationsverbindungen anderer Galliumverbindungen mit Lewis-Basen der V. und VI. Hauptgruppe beschrieben^{34–36}. Schließlich sind einige wenige Addukte von

Bis(organylchalkogeno)gallanen bekannt³⁷⁾. Damit erschöpfen sich allerdings schon weitgehend die Literaturangaben zu dieser Verbindungsklasse.

Die Addukte **39 – 45** lassen sich leicht durch Einleiten trockenen Trimethylamins in eine benzolische Lösung des entsprechenden Thiogallans nach (**4**) und (**5**) darstellen; es entstehen dabei in hohen Ausbeuten die 1:1-Addukte. Sie sind bei Raumtemperatur von öriger Konsistenz und zersetzen sich erst weit oberhalb 100°C.

Mit Triphenylphosphoran bilden sich ebenfalls stabile Addukte, wie in (**6**) am Beispiel von **17** angegeben ist. Auch diese Verbindungen sind sehr stabil; das bei Raumtemperatur kristalline **46** zersetzt sich erst bei 100°C!



Keine stabilen Addukte lassen sich durch Umsetzung der Thiogallane mit Ethern bzw. Thioethern erhalten. Beim Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhält man vielmehr die Edukte zurück.

Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich für die Donoreigenschaften der verwendeten Lewis-Basen folgende Reihe formulieren: N > P > O, S. Diese Reihe geht parallel mit den abnehmenden Donoreigenschaften von Lewis-Basen bei Trimethylgallium-Addukten, die mit N > P > O > As > Se > S = Te > Sb > Bi gefunden wurde³¹⁾.

Interessant erscheint darüber hinaus die Tatsache, daß die Dithiogallane definierte Dithiogallan-Addukte zu bilden vermögen, obwohl bei den Ausgangsverbindungen Symmetrisierungsreaktionen nach



nicht gänzlich ausgeschlossen werden sollten: Die geringe thermische Stabilität der entsprechenden Borverbindungen^{24,25)} ist bekannt.

Spektroskopische Untersuchungen

a) Von allen Thiogallanen konnten ¹H-NMR-Spektren gemessen werden. Verbindung **26** konnte allerdings nur *in situ* in benzolischer Lösung aufgenommen werden, da sie in CH₂Cl₂ nicht mehr löslich ist.

Die Protonensignale der Dibromthiogallane zeigen gegenüber jenen der freien Thiole bei Raumtemperatur eine auffallende Linienverbreiterung, was sowohl auf verschiedene Isomere, die sich ständig ineinander umlagern, als auch auf höhere Oligomere hin-

deuten könnte. Bisher konnte dies allerdings noch nicht mit letzter Sicherheit bewiesen werden. Erwartungsgemäß sind die Signale im Vergleich zu denen der freien Thiole etwas nach tieferem Feld verschoben.

Bei den Diiodthiogallanen findet man, mit Ausnahme von **18** und **19**, zwei Signalgruppen. Dieses Phänomen wurde bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben^{18, 20}.

Die Dithiogallane zeigen bei Raumtemperatur sehr scharfe Protonensignale; auch hier sind die Signale der zum Schwefel α -ständigen Methyl- bzw. Methylen-Gruppen relativ zu denen der freien Thiole nach tieferem Feld verschoben.

Die Spektren der Trithiogallane zeigen sehr scharfe Protonensignale.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten aller Verbindungen sind in den Tabb. 1 und 2 zusammengestellt.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der (Alkylthio)- und (Phenylthio)galliumhalogenide ($J = 8 \text{ Hz}$)

Nr.	δ	Zuordnung	Nr.	δ	Zuordnung
9^{a)}	1.73 s	CH_3S	19^{b)}	7.53 – 7.13 m	PhS
10^{a)}	2.85 q	CH_2S	20^{b)}	7.54 – 7.12 m	Ph
	1.05 t	CH_3		4.50 s	CH_2S verbrückt
11^{a)}	2.93 t	CH_2S		4.33 s	CH_2S endständig
	1.63 sex	CH_2	21^{a)}	2.03 s	CH_3S
	0.66 t	CH_3	22^{a)}	2.91 q	CH_2S
12^{a)}	3.73 sep	$\text{CH}\ddot{\text{S}}$		1.23 t	CH_3
	1.06 d	CH_3	23^{a)}	3.03 t	CH_2S
13^{b)}	7.47 – 7.13 m	PhS		1.68 sex	CH_2
14^{b)}	7.47 – 6.93 m	Ph		0.90 t	CH_3
	3.97 s	CH_2S	24^{a)}	3.68 sep	CHS
15^{a)}	1.88 s	CH_3S verbrückt		1.34 d	CH_3
	1.58 s	CH_3S endständig	25^{b)}	7.53 – 7.13 m	Ph
16^{a)}	3.00 q	CH_2S verbrückt	26^{a, c)}	4.16 s	CH_2
	2.60 q	CH_2S endständig	28^{a)}	2.86 q	CH_2S
	1.23 t	CH_3 verbrückt		1.20 t	CH_3
	0.90 t	CH_3 endständig	29^{a)}	2.90 t	CH_2S
17^{a)}	3.10 t	CH_2S verbrückt		1.65 sex	CH_2
	2.80 t	CH_2S endständig		0.90 t	CH_3
	1.73 sex	CH_2 verbrückt	30^{a)}	3.66 sep	CHS
	1.33 sex	CH_2 endständig		1.30 d	CH_3
	0.73 t	CH_3 verbrückt	31^{b)}	7.53 – 7.13 m	PhS
	0.60 t	CH_3 endständig	32^{b)}	7.40 – 7.17 m	Ph
18^{a)}	3.56 sep	CHS		3.63 s	CH_2S
	1.03 d	CH_3			

a) Benzol. – b) CH_2Cl_2 . – c) In CH_2Cl_2 nicht mehr löslich.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Trithiogallane ($J = 8 \text{ Hz}$)

Nr.	δ	Zuordnung	Nr.	δ	Zuordnung
33^{a)}	2.13 s	CH_3S	36^{b)}	3.47 sep	CHS
34^{a)}	2.91 q	CH_2S		1.37 d	CH_3
	1.26 t	CH_3	37^{b)}	7.30 – 7.13 m	PhS
35^{a)}	3.03 t	CH_2S	38^{b)}	7.23 s	Ph
	1.76 sex	CH_2		3.62 s	CH_2S
	1.00 t	CH_3			

a) Benzol. – b) CH_2Cl_2 .

Tab. 3. ^1H -NMR-Spektren der Addukte ($J = 8 \text{ Hz}$)

Nr.	δ	Zuordnung	Nr.	δ	Zuordnung
39^{a)}	2.76 t	CH_2S	43^{a)}	2.90 t	CH_2S
	2.16 s	CH_3N		2.23 s	CH_3N
	1.76 sex	CH_2		1.85 sex	CH_2
	1.00 t	CH_3		1.10 t	CH_3
40^{b)}	7.37 – 7.13 m	Ph	44^{a)}	2.90 q	CH_2S
	3.97 s	CH_2S		2.10 s	CH_3N
	2.83 s	CH_3N		1.46 t	CH_3
41^{a)}	2.76 t	CH_2S	45^{a)}	2.93 t	CH_2S
	2.10 s	CH_3N		2.10 s	CH_3N
	1.80 sex	CH_2		1.85 sex	CH_2
42^{a)}	1.06 t	CH_3	46^{b)}	1.06 t	CH_3
	2.30 s	CH_3S		7.70 – 7.37 m	Ph
	2.06 s	CH_3N		2.52 t	CH_2S
				1.55 sex	CH_2
				0.90 t	CH_3

a) Benzol. – b) CH_2Cl_2 .

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang die relative Verschiebung der Signale der zum Schwefel α -ständigen Methyl- bzw. Methylengruppen der verschiedenen Halogenide zueinander (Tab. 4). Die Signale der Monothiobromgallane liegen relativ zu denen der S-verbrückten Spezies der Monothioiodgallane bei höherem Feld, während bei den Dithiogallanen genau das Umgekehrte zu beobachten ist. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Ioddithiogallane über Iod und nicht über Schwefel verbrücken, was zu symmetrischen Produkten führen würde und durch den geringen Elektronegativitätsunterschied zwischen Iod und Schwefel durchaus zu rechtfertigen wäre.

Tab. 4. Relative Verschiebungen der α -ständigen Protonen der Halogenthioh gallane zueinander

	$\Delta\delta$		$\Delta\delta$
9 – 15	–0.15 S-verbrückt	22 – 28	0.05
	0.15 I-verbrückt		
10 – 16	–0.15 S-verbrückt	23 – 29	0.13
	0.25 I-verbrückt		
11 – 17	–0.17 S-verbrückt	24 – 30	0.02
	0.13 I-verbrückt		
12 – 18	–0.17	26 – 32	0.53 ^{a)}
	–0.53 S-verbrückt		
14 – 20	–0.36 I-verbrückt		

a) **26** wurde in Benzol, **32** in CH_2Cl_2 vermessen!

b) Die IR-Spektren der Verbindungen **9**, **10**, **15 – 20**, **33**, **34** und **37** sind bereits an anderer Stelle^{18 – 20} besprochen, die Daten der restlichen Thiogallane sind in Tab. 5 aufgelistet. Die antisymmetrischen C – S-Schwingungen können bei $760 – 700$ und $685 – 670 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Die Gallium-Schwefel-Streckschwingungen sind bei $365 – 300$ und $220 – 210 \text{ cm}^{-1}$ zu finden, was gut mit den in der Literatur^{38, 39} angegebenen Werten übereinstimmt. Die Gallium-Brom-Streckschwingungen lassen sich bei 298 und die entsprechenden Gallium-Iod-Schwingungen bei 252 cm^{-1} zuordnen, was ebenfalls mit den in der Literatur^{40 – 43} gefundenen Werten übereinstimmt. Im übrigen sollten die Banden in diesem Bereich mit großer Vorsicht interpretiert werden, da so-

Tab. 5. IR-Daten der Thiogallane

11	12	13	14	21	22	23	24	25	26	28	29	30	31	32	35	36	38	
777 s				771 s	779 s			763 m	765 m	778 s				781 s	765 m			
733 m	700 w	730 s	730 sh	759 m	718 m	730 s	730 sh	730 s	718 m	729 m			740 b	755 m	729 m	727 s	756 s	
678 b	676 m	695 sh	690 w	690 sh	671 s	645 w	672 s	693 b	705 m	720 sh	705 sh	709 s	700 m	692 vs	696 s	696 s	CS	
610 m		684 s	672 s	671 s	635 m	630 sh	665 w	675 s	675 m	685 vs	675 s	693 m	675 s	672 s	675 b	675 m	669 m	
580 b	583 b	567 b	463 m		576 m	585 m	450 sh	453 s	463 m	472 m		643 sh	635 sh	629 m	623 m	612 s	635 m	660 w
436 m	440 m				432 m				428 m	429 m	427 m	423 s		560 w	562 m	563 m		
391 s	400 sh	390 w		396 b	398 s	396 b	378 m	399 s	387 mb	401 b	391 b	389 b	498 w	452 s	485 m	471 m	470 w	
345 b	369 s														475 m	445 m	455 b	
313 b	311 b	315 w	310 sh	325 b	320 m	340 b		365 m	345 b	302 b	343 b	366 s	307 m	310 m	340 m	330 w	359 s	
305 sh	305 sh									320 sh					342 sh		SGa ₂	
298 sh	298 sh	295 m	295 sh					298 s	295 sh	295 w	295 m	285 sh	294 m	270 sh	298 sh	287 m	288 m	
								270 s				252 s	252 m	251 s	252 m	267 m	279 m	
243 s	258 s	258 s	258 s	240 m	250 s	258 s		257 s	257 w	246 s	248 m	235 vs			270 sh	270 sh	Gal	
219 w	221 w	221 w	218 m	217 m	217 m	217 w		221 m	220 w	217 w	209 m	215 m	215 w	221 m	221 m	226 m	240 w	
															235 w	262 m	S ₂ Ga	

wohl die Halogen-Metall-Schwingungen als auch die Schwefel-Metall-Schwingungen sehr nahe beieinander liegen und sich durchaus auch überlagern können.

Die IR-Spektren der Addukte sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Bei den Trimethylamin-Addukten ist eine auffallende Linienvbreiterung zu beobachten. Im übrigen lassen sich die oben diskutierten Schwingungen ebenfalls befriedigend zuordnen. Eine Gallium-Stickstoff-Streckschwingung wird bei $530 - 510 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, was mit Literaturangaben^{32, 44)} gut übereinstimmt.

Tab. 6. IR-Daten der Addukte

39	40	41	42	43	44	45	46	
782 m 740 s	766 m 738 s 695 b	730 m 691 s	731 m 729 m 715 sh	783 s 759 m	783 m 720 mb	743 s 711 s 709 s	CS	
679 s 640 w	670 m 619 w 605 s 563 m 556 m	675 b 640 m 562 m	674 m 640 sh 562 m	677 b 650 b	679 m 660 sh 643 m	688 s 638 w 611 w 531 s	CS	
525 b 440 w 421 m	527 w 469 m	523 m 420 m	515 b 460 w 420 sh	514 b 422 b	512 m 422 b	510 m 440 m 420 sh	498 s 442 w 432 w	GaN
388 b 390 sh 360 sh	398 b 380 b 360 sh	388 b 360 s 331 m	388 vb 330 w	390 b 280 m	385 b 270 w	379 m	GaS	
258 b 218 m	253 s 217 m	291 w 250 m 221 sh	240 m 220 w	248 m 221 w	237 m 221 w	240 m 240 sh 224 m	GaBr Gal	

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danke ich für die großzügige Unterstützung, Herrn L. Richter für die Mitarbeit bei vielen präparativen Arbeiten. Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nujolverreibung oder als Öl auf CsI-Platten, Perkin-Elmer 283. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60. – Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Gerät Du Pont 990 Thermal Analyzer. – C,H,N-Analysen: Gerät Carlo Erba 1106; Schwefel, Halogen und Gallium wurden nach bekannten analytischen Verfahren⁴⁵⁾ bestimmt. – Molmassen: Knauer-Dampfdruckosmometer.

– Alle Arbeiten wurden unter N_2 in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Galliumhalogenide^{46, 47)} und die Bleibis(thiolate)⁴⁸⁾ wurden nach den in der Literatur bekannten Verfahren synthetisiert.

Dibrom(methylthio)gallan (9): Die Lösung von 1.77 g (5.71 mmol) Galliumtribromid (1) in 20 ml Benzol wird mit 0.862 g (2.86 mmol) Bleibis(methanthiolat) (3) versetzt und über Nacht gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion empfiehlt es sich, 15 min unter Rückfluß zu kochen. Die anfangs gelbe Suspension färbt sich dabei weiß. Es wird vom Unlöslichen abfiltriert, eingeeigt und mit *n*-Hexan ausgefällt. Das farblose Produkt wird abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Dibrom(ethylthio)gallan (10): Durchführung und Aufarbeitung wie bei 9. Ansatz: 1.77 g (5.71 mmol) 1 und 0.942 g (2.86 mmol) Bleibis(ethanthiolat) (4). Produkt farblos.

Dibrom(propylthio)gallan (**11**): Wie bei **9**. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das i. Hochvak. getrocknet wird. Ansatz: 1.77 g (5.71 mmol) **1** und 1.02 g (2.86 mmol) Bleibis(1-propanthiolat) (**5**).

Dibrom(isopropylthio)gallan (**12**): Wie bei **11** aus 1.77 g (5.71 mmol) **1** und 1.02 g (2.86 mmol) Bleibis(2-propanthiolat) (**6**). Farbloses Öl, welches nicht kristallisiert.

Dibrom(phenylthio)gallan (**13**): Wie bei **9**. Ansatz: 1.77 g (5.71 mmol) **1** und 1.22 g (2.86 mmol) Bleibis(thiophenolat) (**7**). Farbloses Öl.

(Benzylthio)dibromgallan (**14**): Wie bei **11**. Ansatz: 1.77 g (5.71 mmol) **1** und 1.30 g (2.86 mmol) Bleibis(phenylmethanthiolat) (**8**). Farbloses, extrem temperaturempfindliches Öl, welches nicht kristallisiert.

Tab. 7. Daten zu den (Alkylthio)- und (Phenylthio)galliumbromiden

Nr.	Zers.-Punkt °C	Ausb. %	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (Assoziationsgrad)	Analyse					
					C	H	Br	Ga	S	
9	166	93	CH ₃ Br ₂ GaS (276.6)	833, 825 (3)	Ber.	4.34	1.09	57.77	25.20	11.59
					Gef.	4.45	1.03	57.9	25.5	11.3
10	103	97	C ₂ H ₅ Br ₂ GaS (290.6)	850, 875 (3)	Ber.	8.26	1.73	54.98	23.99	11.03
					Gef.	8.35	1.96	54.2	23.9	11.3
11	—	98	C ₃ H ₇ Br ₂ GaS (304.7)	—	Ber.	11.83	2.32	52.45	22.88	10.52
					Gef.	11.91	2.51	51.7	22.2	11.0
12	—	98	C ₃ H ₇ Br ₂ GaS (304.7)	—	Ber.	11.83	2.32	52.45	22.88	10.52
					Gef.	12.25	2.39	52.0	22.2	10.3
13	—	100	C ₆ H ₅ Br ₂ GaS (338.7)	335, 341 (1)	Ber.	21.28	1.49	47.18	20.59	9.47
					Gef.	21.69	1.51	47.0	20.6	9.01
14	—	100	C ₇ H ₇ Br ₂ GaS (352.7)	—	Ber.	23.84	2.00	45.31	19.77	9.09
					Gef.	23.81	2.16	44.9	20.3	9.93
21	73	97	C ₂ H ₆ BrGaS ₂ (243.8)	—	Ber.	9.85	2.48	32.77	28.60	26.30
					Gef.	10.18	2.59	32.4	28.6	25.9
22	65	96	C ₄ H ₁₀ BrGaS ₂ (271.9)	2130, 2190 (8)	Ber.	17.67	3.71	29.39	25.65	23.59
					Gef.	17.75	3.68	28.9	25.0	23.0
23	—	99	C ₆ H ₁₄ BrGaS ₂ (299.9)	—	Ber.	24.03	4.71	26.64	23.25	21.38
					Gef.	24.63	4.48	25.8	23.1	21.2
24	—	100	C ₆ H ₁₄ BrGaS ₂ (299.9)	3280, 3370 (11)	Ber.	24.03	4.71	26.64	23.25	21.38
					Gef.	23.88	4.63	27.0	23.4	21.4
25	—	97	C ₁₂ H ₁₀ BrGaS ₂ (367.9)	—	Ber.	39.17	2.74	21.72	18.95	17.43
					Gef.	39.55	3.07	22.2	18.2	17.5
26	166	99	C ₁₄ H ₁₄ BrGaS ₂ (395.9)	—	Ber.	42.46	3.56	20.18	17.61	16.19
					Gef.	42.14	3.28	20.5	17.1	16.5

Diiod(methylthio)gallan (**15**): Zu einer Suspension von 5.10 g (11.32 mmol) Galliumtriiodid (**2**) in 20 ml Benzol werden unter Röhren 1.71 g (5.66 mmol) **3** gegeben; anschließend wird 2 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Suspension kräftig gelb färbt. Es wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen, der farblose Rückstand mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

(Ethylthio)diiodgallan (**16**): Wie bei **15** aus 2.10 g (4.66 mmol) **2** und 0.768 g (2.33 mmol) **4**. Produkt farblos.

Diiod(propylthio)gallan (**17**): Wie bei **15** aus 2.00 g (4.44 mmol) **2** und 0.794 g (2.22 mmol) **5**. Produkt farblos.

Diod(isopropylthio)gallan (18): Wie bei **15** aus 2.40 g (5.33 mmol) **2** und 0.952 g (2.66 mmol) **6**. Produkt farblos.

Diod(phenylthio)gallan (19): Wie bei **15** aus 2.31 g (5.13 mmol) **2** und 1.09 g (2.57 mmol) **7**. Produkt farblos.

(Benzylthio)diodgallan (20): Wie bei **15** aus 2.00 g (4.44 mmol) **2** und 1.00 g (2.22 mmol) **8**. Produkt farblos.

Tab. 8. Daten zu den (Alkylthio)- und (Phenylthio)galliumiodiden

Nr.	Zers.- Punkt °C	Ausb. %	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (Assoziations- grad)	Analyse					
					C	H	Ga	I		
15	121	98	CH ₃ Gal ₂ S (370.6)	1130, 1180 (3)	Ber. Gef.	3.24 2.92	0.816 0.793	18.81 18.7	68.48 67.9	8.65 8.53
16	79	97	C ₂ H ₅ Gal ₂ S (384.6)	1147, 1200 (3)	Ber. Gef.	6.24 6.34	1.31 1.34	18.13 17.9	65.98 65.3	8.43 8.37
17	55	100	C ₃ H ₇ Gal ₂ S (398.7)	1210, 1250 (3)	Ber. Gef.	9.04 9.06	1.77 1.76	17.49 16.9	63.66 63.7	8.04 8.30
18	79	100	C ₃ H ₇ Gal ₂ S (398.7)	1200, 1208 (3)	Ber. Gef.	9.04 10.04	1.77 2.00	17.49 17.4	63.66 63.1	8.04 8.43
19	193	100	C ₆ H ₅ Gal ₂ S (432.7)	410, 459 (1)	Ber. Gef.	16.65 16.34	1.16 1.21	16.11 16.3	58.66 58.53	7.41 7.39
20	100	97	C ₇ H ₇ Gal ₂ S (446.7)	430, 443 (1)	Ber. Gef.	18.82 19.06	1.58 1.49	15.61 15.1	56.82 56.8	7.18 7.31
28	—	97	C ₄ H ₁₀ GalS ₂ (318.9)	—	Ber. Gef.	15.07 15.07	3.16 2.93	21.87 21.4	39.80 40.1	20.13 20.5
29	—	99	C ₆ H ₁₄ GalS ₂ (346.9)	—	Ber. Gef.	20.77 20.83	4.07 3.98	20.10 19.5	36.58 36.0	18.48 18.1
30	—	100	C ₆ H ₁₄ GalS ₂ (346.9)	2200, 2230 (6)	Ber. Gef.	20.77 20.56	4.07 3.73	20.10 19.3	36.58 36.1	18.48 18.3
31	—	99	C ₁₂ H ₁₀ GalS ₂ (414.9)	—	Ber. Gef.	34.73 34.68	2.43 2.22	16.80 16.0	30.58 30.4	15.45 15.9
32	34	100	C ₁₄ H ₁₄ GalS ₂ (443.0)	—	Ber. Gef.	37.96 38.04	3.19 3.37	15.74 14.9	28.65 28.8	14.47 14.1

Brombis(methylthio)gallan (21): Zur Lösung von 1.86 g (6.01 mmol) **1** in 20 ml Benzol gibt man 1.81 g (6.01 mmol) **3** und kocht 1 h unter Rückfluß; dabei färbt sich die zunächst gelbe Suspension rasch weiß. Anschließend wird über Nacht gerührt, abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen, wobei zunächst ein farbloses, hochviskoses Öl anfällt, das langsam erstarrt.

Brombis(ethylthio)gallan (22): Wie bei **21** aus 1.86 g (6.01 mmol) **1** und 1.98 g (6.01 mmol) **4**. Produkt farblos.

Brombis(propylthio)gallan (23): Wie bei **21** aus 1.86 g (6.01 mmol) **1** und 2.15 g (6.01 mmol) **5**. Farbloses Öl, welches nicht kristallisiert.

Brombis(isopropylthio)gallan (24): Wie bei **21** aus 1.86 g (6.01 mmol) **1** und 2.15 g (6.01 mmol) **6**. Farbloses Öl, welches nicht kristallisiert.

Brombis(phenylthio)gallan (25): Wie bei **21**. Ansatz: 1.86 g (6.01 mmol) **1** und 2.56 g (6.01 mmol) **7**. Hellgelbes Öl, das langsam wachsartig erstarrt.

Brombis(benzylthio)gallan (26): Wie bei **21**. Ansatz: 1.86 g (6.01 mmol) **1** und 2.73 g (6.01 mmol) **8**. Produkt farblos.

Bis(ethylthio)iodgallan (28): Wie bei 15. Beim Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das nicht kristallisiert. Ansatz: 2.25 g (5.00 mmol) 2 und 1.65 g (5.00 mmol) 4.

Iodbis(propylthio)gallan (29): Wie bei 28. Ansatz: 2.25 g (5.00 mmol) 2 und 1.79 g (5.00 mmol) 5. Farbloses Öl, das nicht kristallisiert.

Iodbis(isopropylthio)gallan (30): Wie bei 28. Ansatz: 2.30 g (5.11 mmol) 2 und 1.83 g (5.11 mmol) 6. Farbloses Öl, das nicht kristallisiert.

Iodbis(phenylthio)gallan (31): Wie bei 28. Ansatz: 2.40 g (5.33 mmol) 2 und 2.27 g (5.33 mmol) 7. Hellgelbes Öl, das nicht kristallisiert.

Bis(benzylthio)iodgallan (32): Wie bei 15. Ansatz: 2.30 g (5.11 mmol) 2 und 2.32 g (5.11 mmol) 8. Produkt hellgelb.

Tris(methylthio)gallan (33)

a) Zu einer Lösung von 1.86 g (6.01 mmol) 1 in 20 ml Benzol werden 2.72 g (9.02 mmol) 3 gegeben. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die ursprünglich gelbe Suspension rasch entfärbt. Es wird abfiltriert. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein farbloses Öl an, das i. Hochvak. getrocknet wird.

Tab. 9. Daten zu den Trithiogallanen

Nr.	Zers.-Punkt °C	Ausb. %	Darstellungs-methode	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (Assoziationsgrad)	C	H	Ga	S
33	60	97	a)	C ₃ H ₉ GaS ₃ (211.0)	—	Ber. 17.08 Gef. 17.31	4.29 4.31	33.04 33.3	45.58 45.7
34	87	98	a)	C ₆ H ₁₅ GaS ₃ (253.1)	2800, 2830 (11)	Ber. 28.47 Gef. 28.53	5.97 5.83	27.55 27.3	38.00 38.2
34	87	95	b)	C ₆ H ₁₅ GaS ₃ (253.1)	—	Ber. 28.47 Gef. 28.31	5.97 5.79	27.55 27.7	38.00 38.1
35	—	99	a)	C ₉ H ₂₁ GaS ₃ (295.2)	—	Ber. 36.62 Gef. 36.57	7.17 7.27	23.62 23.3	32.59 32.7
35	—	97	b)	C ₉ H ₂₁ GaS ₃ (295.2)	—	Ber. 36.62 Gef. 36.43	7.17 7.14	23.62 23.5	32.59 32.3
36	—	98	a)	C ₉ H ₂₁ GaS ₃ (295.2)	2390, 2400 (8)	Ber. 36.62 Gef. 36.33	7.17 6.97	23.62 23.9	32.59 32.1
36	—	97	b)	C ₉ H ₂₁ GaS ₃ (295.2)	—	Ber. 36.62 Gef. 36.51	7.17 7.29	23.62 23.3	32.59 32.9
37	167	99	a)	C ₁₈ H ₄₅ GaS ₃ (397.2)	—	Ber. 54.43 Gef. 54.44	3.81 3.71	17.55 17.1	24.21 24.7
37	168	99	b)	C ₁₈ H ₄₅ GaS ₃ (397.2)	—	Ber. 54.43 Gef. 54.00	3.81 3.93	17.55 17.6	24.21 24.1
38	86	97	a)	C ₂₁ H ₄₅ GaS ₃ (439.3)	470, 473 (1)	Ber. 57.41 Gef. 57.78	4.82 4.65	15.87 15.8	21.90 21.3
38	86	97	b)	C ₂₁ H ₄₅ GaS ₃ (439.3)	—	Ber. 57.41 Gef. 57.47	4.82 4.59	15.87 15.3	21.90 21.3

Tris(ethylthio)gallan (34)

a) Wie bei 33 aus 1.86 g (6.01 mmol) 1 und 2.96 g (9.00 mmol) 4. Farbloses Öl, das nicht kristallisiert. — b) Wie bei 33 aus 2.25 g (5.00 mmol) 2 und 2.47 g (7.50 mmol) 4.

Tris(propylthio)gallan (35)

a) Wie bei 33 aus 1.86 g (6.01 mmol) 1 und 3.23 g (9.03 mmol) 5. Farbloses Öl, das nicht kristallisiert. — b) Wie bei 33 aus 2.10 g (4.66 mmol) 2 und 2.50 g (6.99 mmol) 5.

Tris(isopropylthio)gallan (36)

a) Wie bei 33 aus 1.86 g (6.01 mmol) 1 und 3.22 g (9.00 mmol) 6. Farbloses Öl, das nicht kristallisiert. – b) Wie bei 33 aus 2.30 g (5.11 mmol) 2 und 2.80 g (7.67 mmol) 6.

Tris(phenylthio)gallan (37)

a) Wie bei 33. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff an. Ansatz: 1.86 g (6.01 mmol) 1 und 3.85 g (9.05 mmol) 7. – b) Wie bei 33 aus 2.30 g (5.11 mmol) 2 und 3.27 g (7.68 mmol) 7.

Tris(benzylthio)gallan (38)

a) Wie bei 33 aus 1.86 g (6.01 mmol) 1 und 4.08 g (9.00 mmol) 8. Farbloses Öl, das langsam erstarrt. – b) Wie bei 33 aus 2.10 g (4.66 mmol) 2 und 3.17 g (6.99 mmol) 8.

Darstellung der Addukte 39, 40, 41, 42, 43, 44 und 45: In eine Lösung des jeweiligen Thiogallans in Benzol wird ca. 15 min ein trockener Strom Trimethylamin geleitet; dabei wird eine leichte Wärmetönung beobachtet. Anschließend wird ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt und vom eventuell anfallenden unlöslichen abfiltriert. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und das gebildete Öl i. Hochvak. getrocknet.

Tab. 10. Daten zu den Addukten

Nr.	Ausb. %	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Hal	Ga	S
39	93	C ₆ H ₁₆ NBr ₂ GaS (363.8)	Ber. 19.81 4.43 3.85 43.93 19.17 8.81 Gef. 19.35 4.43 4.10 43.9 18.7 8.73					
40	91	C ₁₀ H ₁₆ NBr ₂ GaS ^{a)} (491.9)	Ber. 39.06 4.51 3.25 32.48 14.17 6.52 Gef. 39.41 4.64 3.39 31.7 14.1 6.43					
41	86	C ₆ H ₁₆ NGaI ₂ S (457.8)	Ber. 15.74 3.52 3.06 55.44 15.23 7.00 Gef. 15.44 3.53 3.21 55.0 15.5 7.31					
42	87	C ₅ H ₁₅ NBrGaS ₂ (302.9)	Ber. 19.82 4.99 4.62 26.38 23.02 21.17 Gef. 20.03 5.04 4.17 26.5 22.7 21.5					
43	88	C ₉ H ₂₂ NBrGaS ₂ (359.0)	Ber. 30.11 6.46 3.90 22.25 19.42 17.86 Gef. 30.00 6.37 3.99 23.0 18.9 17.3					
44	89	C ₇ H ₁₆ NGaIS ₂ (378.0)	Ber. 22.24 5.07 3.71 33.57 18.45 16.96 Gef. 22.12 4.73 4.06 33.4 18.4 16.3					
45	87	C ₉ H ₂₂ NGaIS ₂ (406.0)	Ber. 26.62 5.71 3.45 31.25 17.17 15.79 Gef. 26.97 5.43 3.46 31.9 17.9 15.2					
46	100	C ₂₁ H ₂₂ Gal ₂ PS ^{b)} (660.9)	Ber. 38.16 3.36 — 38.40 10.55 4.85 Gef. 38.15 2.99 — 38.3 10.6 5.13					

^{a)} Die Verbindung enthält pro Formeleinheit ein Benzol. – ^{b)} Zers.-P.: 96 °C.

Diiod(propylthio)gallan-Triphenylphosphoran (46): Zu einer Lösung von 1.77 g (4.44 mmol) 17 in 30 ml Benzol wird eine Lösung von 1.16 g (4.42 mmol) Triphenylphosphoran in 20 ml Benzol getropft. Anschließend wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit *n*-Hexan versetzt, wobei ein farbloser, mikrokristalliner Niederschlag ausfällt, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Das Addukt zerstetzt sich erst bei 100 °C.

¹⁾ H. Schmidbaur und H. F. Klein, Angew. Chem. **78**, 306 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 312 (1966).

²⁾ H. Funk und A. Paul, Z. Anorg. Allg. Chem. **330**, 70 (1964).

³⁾ L. Mögèle, Z. Anorg. Allg. Chem. **363**, 166 (1968).

⁴⁾ H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler, Chem. Ber. **97**, 255 (1964).

⁵⁾ S. R. Bindal, P. N. Kapoor und R. C. Mehrotra, Inorg. Chem. **7**, 384 (1968).

- 6) R. C. Mehrotra und R. K. Mehrotra, *Curr. Sci.* **33**, 241 (1964).
- 7) H. Funk und A. Paul, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **337**, 142 (1965).
- 8) H. Funk, A. Paul und H. Booch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **337**, 145 (1965).
- 9) R. Reinmann und A. Tanner, *Z. Naturforsch., Teil B* **20**, 524 (1965).
- 10) S. R. Bindal, V. K. Mathur und R. C. Mehrotra, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 863.
- 11) R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta* **1**, 99 (1967).
- 12) R. C. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2266 (1954).
- 13) J. G. Oliver und I. J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 455 (1969).
- 14) J. G. Oliver und I. J. Worrall, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2347.
- 15) J. G. Oliver und I. J. Worrall, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 845.
- 16) J. G. Oliver und I. J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 741 (1969).
- 17) J. M. Viktorova, N. J. Sheverdina und K. A. Kocheskova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **198**, 94 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 49184a (1971)].
- 18) G. G. Hoffmann, *Chem. Ber.* **116**, 3858 (1983).
- 19) G. G. Hoffmann, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 352 (1984).
- 20) G. G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 196 (1984).
- 21) A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small und I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta* **83**, L 39 (1984).
- 22) W. Siebert und A. Ospici, *Chem. Ber.* **105**, 454 (1972).
- 23) W. Siebert und M. Füller in *Gmelin Handbuch, Ergänzungswerk, Bd. 19, Borverbindungen* Teil 3, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975.
- 24) W. Siebert, F. R. Rittig und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **22**, 511 (1970).
- 25) J. Goubeau, H. Becher und F. Griffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 86 (1955).
- 26) V. J. Shiner jr., D. Whittaker und V. P. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2318 (1963), und dort zitierte Literatur.
- 27) T. N. Huckerby, J. G. Oliver und I. J. Worrall, *Chem. Commun.* **1968**, 918.
- 28) J. G. Oliver, P. K. Phillips und I. J. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1609 (1969).
- 29) G. G. Hoffmann und Ch. Burschka, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 30) E. Wiberg, Th. Johannsen und O. Stecher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **251**, 114 (1943).
- 31) G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2003.
- 32) A. Storr und B. S. Thomas, *Can. J. Chem.* **48**, 3667 (1970).
- 33) A. C. Jones, D. J. Cole-Hamilton, A. K. Holliday und M. M. Ahmad, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1047.
- 34) D. Moy, J. P. Oliver und M. T. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 371 (1964).
- 35) R. Haran, J.-P. Laurent und G. Commenges, *Org. Magn. Reson.* **5**, 463 (1973).
- 36) J. C. Carter, R. Haran und G. Jugie, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **282**, 623 (1976).
- 37) G. E. Coates und R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2519.
- 38) J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 129 (1971).
- 39) G. E. Coates und R. N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1295.
- 40) D. M. Adams und R. G. Churchill, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2141.
- 41) J. R. Beattie, T. Gilson und G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 813.
- 42) J. R. Beattie und J. R. Horder, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2655.
- 43) D. M. Adams und R. G. Churchill, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 697.
- 44) A. Ahmed, W. Schwarz, J. Weidlein und H. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **434**, 207 (1977).
- 45) Siehe hierzu Lit. ^{18, 19}.
- 46) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 2, 3. Aufl.*, S. 853, Verlag Enke, Stuttgart 1978.
- 47) F. Kutek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **31**, 1875 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 10098a (1966)].
- 48) P. Borgstrom, L. M. Ellis jr. und E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3649 (1929).

[139/84]