

Department Chemie der Technischen Universität München

Von Chlorgallanen zu molekularen Galliumchalkogeniden

Stefan Dietrich Nogai

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Schuster
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur, em.
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. St. Veprek
3. Univ.-Prof. Dr. A. Türler

Die Dissertation wurde am 4.5.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 14.6.2004 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2001 bis April 2004 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur,

danke ich für die interessante Aufgabenstellung, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und Vertrauen sowie für die Unterstützung meiner Arbeit in einer Atmosphäre größtmöglicher gestalterischer Freiheit.

Für Yanina

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	3
3. Kenntnisstand	6
3.1 Binäre und ternäre Gallium-Wasserstoff-Verbindungen	6
3.1.1 Binäre Element-Wasserstoff-Verbindungen in der Gruppe 13 - ein kurzer Überblick .	6
3.1.2 Gallan, Monochlorgallan und Dichlorgallan	7
3.1.2.1 Gallan, GaH_3	7
3.1.2.2 Monochlorgallan, H_2GaCl	9
3.1.2.3 Dichlorgallan, HGaCl_2	11
3.1.3 Chemische Eigenschaften von Gallan, Monochlorgallan und Dichlorgallan	13
3.1.3.1 Hydrogallierungsreaktionen	13
3.1.3.2 Reaktionen an der Gallium-Chlor-Bindung	15
3.1.3.3 Reaktionen mit Lewis-Basen	18
3.2 Einfache Lewis-Basen-Addukte des Gallans sowie des Mono- und Dichlorgallans mit Gruppe 15 Donoren	20
3.2.1 Synthese	20
3.2.2 Strukturen	24
3.2.3 Exkurs: Koordinationschemie der Galliumtrihalogenide	26
3.2.4 Eigenschaften und Reaktionen	27
3.3 Binäre und ternäre Galliumchalkogenide und deren niedermolekulare Derivate	32
3.3.1 Binäre Galliumchalkogenide	32
3.3.2 Galliumchalkogenidhalogenide	34
3.3.3 Molekulare Galliumchalkogenide und verwandte Verbindungen	36
4. Eigene Ergebnisse	41
4.1 Festkörperstruktur und thermische Zersetzung von Dichlorgallan	41
4.1.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{HGaCl}_2)_2$	41
4.1.2 Thermische Zersetzung von $(\text{HGaCl}_2)_2$ - Darstellung von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$	47
4.2 Reaktionen des Dichlorgallans sowie der Gallium(II)- und Gallium(III)halogenide mit tertiären Phosphinen	48
4.2.1 Phosphin-Addukte des Dichlorgallans	48
4.2.1.1 Reaktionen	48
4.2.1.2 Spektroskopische Charakterisierung der Addukte	51

4.2.1.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$	54
4.2.1.4	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$	59
4.2.1.5	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$	65
4.2.1.6	<i>Ab-initio</i> -Berechnung von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$	72
4.2.2	Triethylphosphin-Addukte von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$, $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ und $(\text{GaCl}_3)_2$	74
4.2.2.1	Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ und $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$	74
4.2.2.2	Einkristallröntgenstrukturanalysen von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, und $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$	76
4.2.2.3	Darstellung, Charakterisierung und Kristallstruktur von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$	78
4.3	Die Reaktion von Dichlorgallan mit Pyridinen, Vergleiche mit verwandten Systemen und Folgereaktionen	80
4.3.1	Einführung	80
4.3.2	Reaktionen von Dichlorgallan mit Pyridinen	82
4.3.2.1	Umsetzungen	82
4.3.2.2	Spektroskopische Charakterisierung der Produkte	84
4.3.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$	86
4.3.2.4	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$	87
4.3.2.5	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $4\text{-NC-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$	88
4.3.2.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$	88
4.3.2.7	Diskussion der Strukturen der Pyridinaddukte $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$	90
4.3.2.8	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$	92
4.3.2.9	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$	94
4.3.3	Das System 3,5-Dimethylpyridin - Gallan	95
4.3.3.1	Synthesen	95
4.3.3.2	Spektroskopische Charakterisierung der Produkte	97
4.3.3.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$	98
4.3.3.4	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(4\text{-H}_2\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{-Py})(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})\text{GaH}_2$	100
4.3.4	Reaktionen von Galliumtrihalogeniden und Trichlorgerman mit Pyridin- und Pyrazoldonoren - Ein Vergleich zum Dichlorgallan	104
4.3.4.1	Reaktionen	104
4.3.4.2	Spektroskopische Charakterisierung von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_3$, $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaCl}_3$, $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$, und $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$	106
4.3.4.3	Einkristallröntgenstrukturanalysen von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_3$ und $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaCl}_3$	107
4.3.4.4	Einkristallröntgenstrukturanalysen von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ und $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$	110
4.3.4.5	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{Py-H}\cdot\cdot\text{Py}][\text{GaCl}_4]$	114
4.3.4.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{Py-H}][\text{GeCl}_3]$	114
4.3.5	Diskussion	115
4.4	Molekulare Galliumchalkogenide	118
4.4.1	Versuche zur Umsetzung der Pyridin-Addukte des Dichlorgallans mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$	118
4.4.2	Pyridinkomplexe der ternären Galliumchalkogenidhalogenide GaSCl , GaSBr und GaSeBr	121

4.4.2.1	Synthesen	121
4.4.2.2	NMR-Spektroskopische Studien	123
4.4.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$	128
4.4.2.4	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$	131
4.4.2.5	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[4\text{-}^t\text{Bu-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$	134
4.4.2.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$	135
4.4.2.7	Systematik	139
4.4.2.8	Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{thf})_2\text{GaBr}_3$	142
4.4.3	Schwefelreichere Gallium-Chalkogenide	144
4.4.3.1	Die Reaktion von $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ mit 4-Dimethylaminopyridin - Darstellung und Struktur von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_6\text{Ga}_4\text{S}_5]\text{Br}_2$	144
4.4.3.2	Darstellung und Struktur von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$	149
4.4.4	Diskussion	155
5.	Experimentalteil	158
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	158
5.2	Methoden zur Stoffcharakterisierung	158
5.2.1	Elementaranalysen	158
5.2.2	Kernresonanzspektroskopie	159
5.2.3	Infrarotspektroskopie	159
5.2.4	Massenspektrometrie	160
5.2.5	Schmelz- und Zersetzungspunkte	160
5.2.6	Röntgenstrukturanalysen	160
5.2.7	Ausgangsverbindungen	162
5.3	Durchführung der Umsetzungen	163
5.3.1	Darstellung und thermische Zersetzung von Dichlorgallan	163
5.3.1.1	Dichlorgallan, 1	163
5.3.1.2	Gallium(I)-tetrachlorogallat(III), 2	163
5.3.1.3	Kristallographische Daten von 1	164
5.3.2	Phosphin-Addukte des Dichlorgallans	165
5.3.2.1	(Triethylphosphin)dichlorgallan, 3	165
5.3.2.2	(Tricyclohexylphosphin)dichlorgallan, 4	165
5.3.2.3	(Triphenylphosphin)dichlorgallan, 5	166
5.3.2.4	Bis(diphenylphosphino)ethan-bis(dichlorgallan), 6	167
5.3.2.5	Umsetzung von $(\text{HGaCl}_2)_2$ mit Trivinylphosphin	168
5.3.2.6	Theoretische Berechnung von 3	169
5.3.2.7	Kristallographische Daten von 4 , 5 und 6	170
5.3.3	Triethylphosphan-Addukte von Galliumtetrachlorogallat, Galliumtetrabromogallat und Galliumtrichlorid	172
5.3.3.1	Bis(triethylphosphin)digalliumtetrachlorid, 7	172
5.3.3.2	Bis(triethylphosphin)digalliumtetrabromid, 8	172
5.3.3.3	(Triethylphosphin)galliumtrichlorid, 9	173
5.3.3.4	Kristallographische Daten von 7 , 8 und 9	174
5.3.4	Bildung der Pyridin-Addukte von Dichlorgallan und Folgereaktionen	175
5.3.4.1	(Pyridin)dichlorgallan, 10	175

5.3.4.2	(3,5-Dimethylpyridin)dichlorgallan, 11	176
5.3.4.3	(4-Cyanopyridin)dichlorgallan, 12	176
5.3.4.4	(4-Dimethylaminopyridin)dichlorgallan, 13	177
5.3.4.5	Bis(3,5-dimethylpyridin)dichlorgallan, 14	178
5.3.4.6	Bis(3,5-dimethylpyridin)digalliumtetrachlorid, 15	178
5.3.4.7	Kristallographische Daten von 10, 11, 12, 13, 14 und 15	180
5.3.5	3,5-Dimethylpyridin - Gallan	182
5.3.5.1	(3,5-Dimethylpyridin)gallan, 16	182
5.3.5.2	(3,5-Dimethyl-1,4-dihydropyrid-1-yl)(3,5-dimethylpyridin)- (dihydro)gallium(III), 17	183
5.3.5.3	Kristallographische Daten von 16 und 17	184
5.3.6	Umsetzungen von Galliumtrichlorid mit Pyridin- und Pyrazoldonoren	185
5.3.6.1	(3,5-Dimethylpyridin)galliumtrichlorid, 18	185
5.3.6.2	(4-Dimethylaminopyridin)galliumtrichlorid, 19	185
5.3.6.3	<i>trans</i> -Dichloro-tetra(pyrazol)gallium(III)-tetrachlorogallat(III), 20 und <i>trans</i> -Dichloro-tetra(pyrazol)gallium(III)-chlorid, 21	186
5.3.6.4	(Pyridin-pyridinium)-tetrachlorogallat(III), 22 und Pyridinium-trichlorogermanate(II), 23	187
5.3.6.5	Kristallographische Daten von 18, 19, 20, 21, 22 und 23	188
5.3.7	Umsetzungen der Dichlorgallan- und Gallan-Addukte mit Bis(trimethylsilyl)sulfid	190
5.3.7.1	Umsetzung von 10 mit Bis(trimethylsilyl)sulfid	190
5.3.7.2	Umsetzung von 11 mit Bis(trimethylsilyl)sulfid	190
5.3.7.3	Umsetzung von 13 mit Bis(trimethylsilyl)sulfid	190
5.3.7.4	Umsetzung von 16 mit Bis(trimethylsilyl)sulfid	191
5.3.8	Pyridinkomplexe der Galliumchalkogenidhalogenide	192
5.3.8.1	Tris(μ_2 -sulfido)chloro-3,5-dimethylpyridingallium), 24	192
5.3.8.2	Tris(μ_2 -sulfido)bromo-3,5-dimethylpyridingallium), 25	192
5.3.8.3	Tris(μ_2 -sulfido)bromo-4- <i>tert</i> -butylpyridingallium), 26	193
5.3.8.4	Tris(μ_2 -sulfido)chloro-4-dimethylaminopyridingallium), 27	194
5.3.8.5	Tris(μ_2 -sulfido)bromo-4-dimethylaminopyridingallium), 28	195
5.3.8.6	Umsetzung von Gallium(I)-tetrabromogallat(III) mit Selen	195
5.3.8.7	Tris(μ_2 -selenido)bromo-3,5-dimethylpyridingallium), 30	195
5.3.8.8	Kristallographische Daten von 24, 25, 26, 30 und 29	197
5.3.9	Schwefelreichere Galliumchalkogenide	200
5.3.9.1	Penta(μ_2 -thio)-hexakis(4-dimethylaminopyridin)-tetragallium-dibromid, 31	200
5.3.9.2	Hexa(μ_2 -thio)-tetrakis(4-dimethylaminopyridin)-tetragallium, 32	200
5.3.9.3	Kristallographische Daten von 31 und 32	202
6.	Dank	203
7.	Zusammenfassung	205
	Literaturverzeichnis	213
	Veröffentlichte Teile der vorliegenden Dissertation	230

1. EINLEITUNG

Im Jahr 1869 sagte D. Mendelejeff in seiner Arbeit über periodische Gesetzmäßigkeiten bei den Elementen die Existenz eines damals nicht bekannten Elements sowie einige Eigenschaften desselben voraus. Er bezeichnete dieses Element als Ekaaluminium.^[1] Wenige Jahre später, im August 1875, konnte der französische Chemiker Lecoq de Boisbaudran dieses Element in einem Zinkblendeerz erstmals spektroskopisch nachweisen.^[2] In der Folge gelang ihm die elektrolytische Abscheidung von Ekaaluminium aus einer ammoniakalischen Sulfatlösung und damit die erste Reindarstellung des neuen Elements.^[3] Zu Ehren seines Vaterlandes gab Boisbaudran dem Element den vom lateinischen "gallia" abgeleiteten Namen Gallium. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses neuen Metalls entsprachen weitgehend denen, die Mendelejeff für Ekaaluminium vorausgesagt hatte.^[4] Zu dieser Zeit erfuhr Lecoq de Boisbaudran erstmals von den theoretischen Überlegungen Mendelejeffs.^[3]

Gallium ist in der Natur in geringen Konzentrationen weit verbreitet. Dabei ist es als dreiwertiges Kation in Mineralien wie Bauxit, Zinkblende und Germanit mit Aluminium, Zink und Germanium, also seinen horizontalen und vertikalen Nachbarn im Periodensystem, vergesellschaftet.^[4] Das silbrigweiße Element schmilzt bereits wenig oberhalb der Raumtemperatur bei 29.78°C und siedet bei 2403°C. Es ist damit das Element mit dem größten Flüssigkeitsbereich.^[5]

Innerhalb der Gruppe 13 des Periodensystems beobachtet man beim Übergang von den leichten zu den schweren Homologen, daß neben der Oxidationsstufe +III auch verstärkt die Oxidationsstufe +I realisiert wird. Grund hierfür ist der zunehmende energetische Abstand zwischen den ns- und np-Orbitalen, der ein immer inerteres s-Elektronenpaar zur Folge hat. Dadurch ist +I auch die dominierende Oxidationsstufe für Thallium, während die typische Oxidationsstufe der leichteren Gruppenmitglieder und damit auch des Galli-

ums +III ist. Daneben sind aber - im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Aluminium - auch zahlreiche Verbindungen mit niedervalentem Gallium in den Oxidationsstufen +I und +II bekannt. Bereits seit langem dokumentierte Beispiele hierfür sind die stabilen, gemischtvalenten Halogenide $\text{Ga}^I[\text{Ga}^{III}\text{X}_4]$, in denen sowohl ein- als auch dreiwertiges Gallium vorliegt.^[6] Mit Aromaten bilden sie Aren-Gallium(I)-Tetrachlorogallatkomplexe, in denen die Gallium(I)- und Gallium(III)-Zentren nebeneinander erhalten bleiben.^[7-11] Einkernige binäre Gallium(II)-Verbindungen sind dagegen bis auf wenige Ausnahmen instabil. Aus den eben genannten Halogeniden des Typs $\text{Ga}^I[\text{Ga}^{III}\text{X}_4]$ bilden sich jedoch mit zahlreichen Donoren wie Dioxan oder Pyridin zweikernige Systeme, $\text{L}_2\cdot\text{Ga}_2\text{X}_4$, in denen das dann formal zweiwertige Gallium über die Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung stabilisiert wird.^[12-15] Daneben ist insbesondere in den letzten Jahren eine Vielzahl weiterer Verbindungen mit subvalentem Gallium in großer struktureller Vielfalt bekannt geworden.^[16] Das Spektrum reicht dabei von kleinen, molekularen Einheiten mit isolierten Gallium(I)-Zentren, wie zum Beispiel im Carben-analogen Komplex $[(^t\text{BuNCH})_2\text{Ga}]^-$,^[17] bis hin zu großen metalloiden Clustern.^[18]

Seine größte technische und wirtschaftliche Bedeutung besitzt Gallium heute im Bereich der Halbleitertechnik. Dabei kommt das Element sowohl als Dotierungselement für Silizium und Germanium zum Einsatz, wie auch in Verbindung mit Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon als Bestandteil von III/V-Halbleitern.^[19,20] GaAs sowie GaN, GaP und GaSb werden in der Elektroindustrie vielseitig verwendet. Einsatzgebiete sind zum Beispiel Leuchtdioden (sog. LED's), Transistoren im GHz-Bereich, Mikrowellengeräte, Photoelemente, Solarzellen, Infrarotfenster und Feststofflaser.^[21] Daneben hat in den letzten Jahren eine andere Gruppe von Verbindungshalbleitern mit Elementen der Gruppe 13 als Material für Dünnschichtsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad Beachtung gefunden. Es handelt sich um Verbindungen wie CuInSe_2 (CIS) oder $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS), also um I/III/(VI)₂-Halbleiter mit Chalkopyritstruktur, die sich durch ihren hohen Absorptionskoeffizienten und ihre Langzeitstabilität auszeichnen.^[22] Durch Variation des In/Ga-Verhältnisses kann im Fall von CIGS die Größe der Bandlücke bei unverändertem Absorptionskoeffizienten innerhalb gewisser Grenzen eingestellt werden.^[23]

2. AUFGABENSTELLUNG

Da im Zeitalter der Informationstechnologie der Bedarf und Anspruch an Halbleitermaterialien rasch wächst, werden immer bessere Herstellungsverfahren für die Grundstoffe und Bauelemente benötigt. Solche sind beispielsweise die chemische Dampfphasenabscheidung CVD (*C*hemical *V*apor *D*eposition) oder die Molekularstrahl-Orientierungskristallisation MBE (*M*olecular *B*eam *E*pitaxy). Eine Vereinfachung des Abscheideprozesses kann durch den Einsatz sogenannter Einkomponentenvorstufen (*single-source*-Precursoren), in denen die im Produkt gewünschten Elementkombinationen bereits in einem Molekül und im richtigen stöchiometrischen Verhältnis enthalten sind, erreicht werden.^[24–26] Großes Interesse galt diesbezüglich in den letzten Jahren den Hydriden des Aluminiums und Galliums, da durch die thermisch labilen Metall-Wasserstoff-Bindungen eine Abscheidung bei niedrigeren Prozesstemperaturen erfolgen kann und für das resultierende Material weniger Verunreinigungen zu befürchten sind.^[27] Molekulare Metallchalkogenide von Gruppe 13 Elementen haben auch als Ausgangsmaterialien für III/VI-Verbindungen Beachtung gefunden.^[28,29]

Die einfachen binären und ternären Element-Wasserstoff-Verbindungen des Galliums galten über mehrere Dekaden hinweg als schwer faßbare Substanzen.^[30,31] Erst durch den Einsatz fortgeschrittener präparativer, spektroskopischer und struktureller Techniken konnten 1965 und 1988 die ternären Spezies Dichlorgallan, $(\text{HGaCl}_2)_2$,^[32] und Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$,^[33,34] als wichtige Vorläufer auf dem Weg zum freien Gallan, $(\text{GaH}_3)_2$, im Jahr 1989,^[35,36] isoliert werden. Insbesondere die Chlorgallane $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ ^[33,34] und $(\text{HGaCl}_2)_2$ ^[32] sind in mehrfacher Hinsicht vielseitige Ausgangsmaterialien für zahlreiche Umsetzungen. Verantwortlich dafür ist nicht nur das Vorliegen von reaktiven Gallium-Wasserstoff-Bindungen, sondern auch die zusätzliche Funktionalität der Gallium-Chlor-Bindungen. Auch ihre durch Komplexbildung mit Lewis-Basen stabilisierten Derivate

gelten als vielversprechende Grundstoffe im Bereich der Materialwissenschaften.^[27,37] Es überrascht daher, daß sich in der Literatur nur verhältnismäßig wenige Arbeiten mit dem synthetischen Potential des am einfachsten zugänglichen Galliumhydrids, des Dichlorgallans, beschäftigen.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die bisher wenig untersuchte Struktur- und Komplexchemie des Dichlorgallans sowohl präparativ als auch strukturell weiter zu entwickeln. Als Liganden sollten dabei Trialkylphosphine und Pyridine zum Einsatz kommen. Am Beispiel von entsprechenden Komplexen $R_3P \cdot GaH_3$ des Gallans konnte in der Vergangenheit gezeigt werden, daß tertiäre Phosphinliganden die thermisch labilen Gallium-Wasserstoff-Bindungen in besonderem Maß stabilisieren.^[38] Bei der Verwendung von Pyridinen als Liganden kann über die Wahl der Substituenten am Liganden deren Basizität beeinflußt werden. Eine Variation dieses Parameters gestattet es möglicherweise, gezielt auf die Stabilität und das Reaktionsvermögen der Komplexe $Py \cdot HGaCl_2$ Einfluß zu nehmen. Vergleichende Studien mit entsprechenden GaH_3 - und $GaCl_3$ -Komplexen sollten zudem eine Einordnung des Komplexbildungsverhaltens von Dichlorgallan in die Reihe $GaH_3 - GaCl_3$ ermöglichen. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen^[39-41] könnten sich die Dichlorgallan-Komplexe, $L \cdot HGaCl_2$, auch als aussichtsreiche Ausgangsmaterialien zur Synthese neuer molekularer Galliumchalkogenide erweisen.

Untersuchungen der hiesigen Arbeitsgruppe^[42,43] ergaben, daß Pyridin in der Lage ist, die ansonsten in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Galliumchalkogenidhalogenide $GaYX$ ($Y: S, Se; X: Cl, Br$)^[44-48] unter Bildung trimerer Komplexe der Zusammensetzung $[Py \cdot GaYX]_3$ ($Y = S, Se; X = Cl, Br$), mit einem diskreten, zyklischen $[GaY]_3$ -Grundgerüst zu lösen. Parallel zu den Arbeiten am Dichlorgallan galt es im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die Komplexchemie der Galliumchalkogenidhalogenide weiter auszubauen. Ein Schwerpunkt der Arbeiten war dabei insbesondere der Einsatz substituierter Pyridine als Liganden. Unter Hilfestellung geeigneter Substituenten R am Pyridinsystem sollte das Löslichkeitsverhalten der resultierenden Komplexe $[R_n \cdot Py \cdot GaYX]_3$ gezielt beeinflußt und gegenüber dem der früher untersuchten Systeme $[Py \cdot GaYX]_3$ verbessert werden. Solche Systeme würden dann auch bisher nicht verfügbare

Informationen über den Lösungszustand liefern, der ja für geplante weitere Umsetzungen oft entscheidendere Hinweise gibt als die Struktur im festen Zustand

3. KENNTNISSTAND

3.1 Binäre und ternäre

Gallium-Wasserstoff-Verbindungen

3.1.1 Binäre Element-Wasserstoff-Verbindungen in der Gruppe 13 - ein kurzer Überblick

Von allen Elementen der Gruppe 13 ist die Hydridchemie des Bors, mit ungefähr 100 bekannten, molekularen, binären Boranen, am reichhaltigsten und strukturell vielfältigsten.^[49-56] Unter anderem zeigt sich hierin deutlich die Sonderstellung, die dem Element nicht nur unter seinen Homologen zukommt.^[57] Im Gegensatz dazu ist nur ein unter Normalbedingungen stabiles, binäres Aluminiumhydrid bekannt. AlH_3 ist ein polymerer Feststoff, von dem neben einigen amorphen Formen nicht weniger als fünf kristalline Modifikationen bekannt sind.^[58,59] Im zum polymeren AlF_3 isostrukturellen, hexagonalen $\alpha\text{-AlH}_3$ ist jedes Aluminiumatom oktaedrisch von Wasserstoffatomen umgeben, die ihrerseits als Brücken zwischen zwei Aluminiumatomen fungieren.^[60]

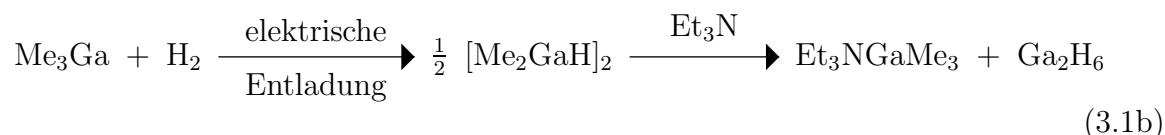
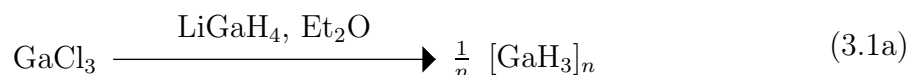
Insbesondere einfache binäre Element-Wasserstoff-Verbindungen der schwereren Mitglieder der Gruppe 13, Gallium, Indium und Thallium, galten über mehrere Dekaden hinweg als schwer fassbare Verbindungen.^[30,31] Erst durch den Einsatz fortgeschrittener Techniken konnten wie erwähnt dann 1965 und 1988 die ternären Spezies Dichlorgallan, $(\text{HGaCl}_2)_2$ ^[32] und Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$,^[33,34] als wichtige Vorläufer auf dem Weg zur endgültigen und zweifelsfreien Darstellung und Charakterisierung des freien Gallans $(\text{GaH}_3)_2$ im Jahr 1989,^[35,36] isoliert werden. Zahlreiche spektroskopische und theoretische Arbeiten hatten auch die Struktur, Bindungsverhältnisse und Stabilität einfacher Vertreter MH (M

= Al, Ga, In Tl) und MH_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) sowie mehrkerniger Spezies M_2H_2 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$), M_2H_4 ($\text{M} = \text{Al, Ga}$) und M_2H_6 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In, Tl}$) in der Gasphase oder in festen Edelgasmatrices zum Gegenstand.^[31,37,61–63] Bis heute bleiben aber, abgesehen von den Boranen, $[\text{AlH}_3]_n$ und $(\text{GaH}_3)_2$ die einzigen unkoordinierten binären Hydride der Gruppe 13, die in Substanz isoliert werden können. Bei allen anderen binären Hydriden dieser Gruppe scheint die thermodynamische Instabilität (gegenüber einem Zerfall in die Elemente) keine Isolierung zuzulassen.^[37]

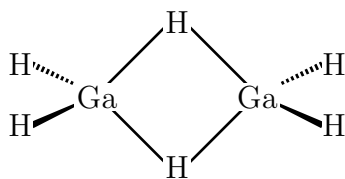
3.1.2 Gallan, Monochlorgallan und Dichlorgallan

3.1.2.1 Gallan, GaH_3

Die Darstellung binärer Galliumhydride wurde erstmals in der Mitte des vorigen Jahrhunderts beschrieben. So berichteten *Wiberg* und Mitarbeiter^[64–69] von der Isolierung eines polymeren Galliumhydrids $[\text{GaH}_3]_n$ sowie der flüssigen, dimeren Spezies $(\text{GaH}_3)_2$, die entweder aus der Umsetzung von Galliumtrichlorid mit Lithiumgallanat (Gl. 3.1a) oder aus der Reaktion von Galliumtrimethyl mit Wasserstoff in einer elektrischen Entladung und anschließender Umsetzung des Produkts, $(\text{Me}_2\text{GaH})_2$, mit einem Unterschuß Triethylamin hervorgehen (Gl. 3.1b). Die beiden binären Galliumhydride wurden, mit Zersetzungstemperaturen von 140 und 130°C, als thermisch recht stabile Verbindungen beschrieben.

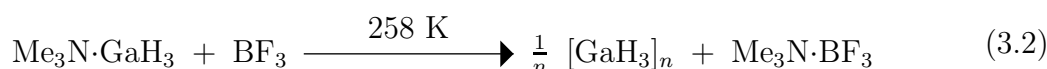


Spätere Arbeiten, insbesondere von *Shriver* und *Greenwood*,^[70,71] konnten diese Ergebnisse jedoch nicht reproduzieren, so daß die Authentizität dieser Verbindungen wieder in Frage gestellt wurde. Versuche freies Galliumhydrid durch Ligandenaustausch zwischen $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{GaH}_3$ und BF_3 darzustellen (Gl. 3.2), führten zu einem flüssigen Produkt, welches



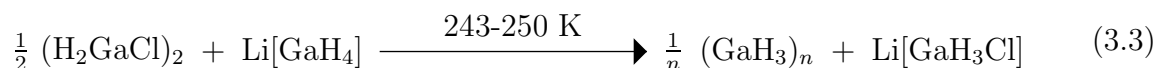
Schema 3.1: Diboranalogue Struktur von Digallan, $(\text{GaH}_3)_2$, in der Gasphase.

im IR-Spektrum für Ga-H-Schwingungen typische Absorptionen bei 1980 und 700 cm^{-1} zeigte.^[71, 72]

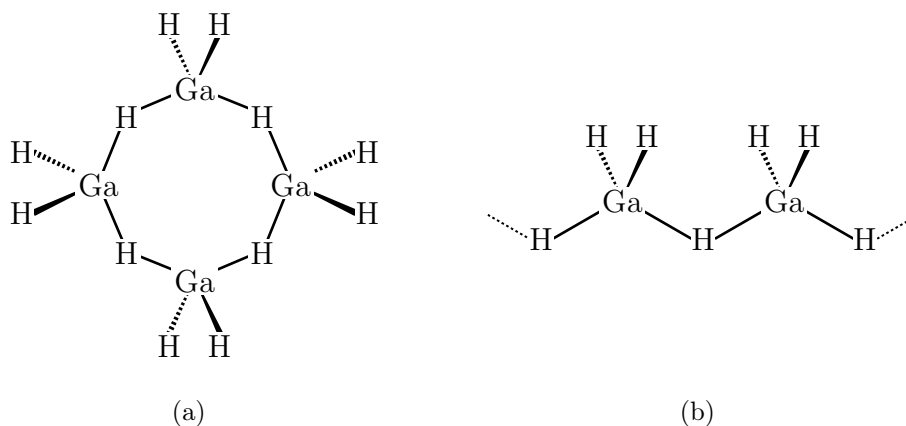


Eingehendere Untersuchungen dieser Reaktion zeigten allerdings, daß die hauptsächlich ablaufende Reaktion nicht der Ligandenaustausch, sondern der Halogen-Wasserstoff-Austausch ist und bei der Reaktion nach Gleichung 3.2 eine Mischung verschiedener Fluor-gallane $[\text{H}_x\text{GaF}_{3-x}]_n$ entsteht.^[35, 36, 73]

Die erste zweifelsfreie Darstellung des freien Gallans gelang im Jahr 1989 *Downs* und Mitarbeitern.^[35, 36] In der von ihnen entwickelten Synthese wird das relativ einfach zugängliche ternäre Galliumhydrid Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ (s. u.) als Edukt eingesetzt und mit Lithiumgallanat, $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ reduziert (Gl. 3.3). Aus der Reaktionsmischung kann das Gallan durch fraktionierende Kondensation entfernt werden.



Die Verbindung ist unterhalb ihres Schmelzpunkts von -50°C ein farbloser Feststoff und zerfällt bei Temperaturen über -30°C in die Elemente. Durch IR- und Raman-Studien in der Gasphase oder in festen Gasmatrixen sowie durch Gasphasenelektronenbeugung konnte gezeigt werden, daß das gasförmige Gallan als über zwei Wasserstoffatome verbrücktes Dimer vorliegt und ihm damit eine dem Diboran analoge Struktur mit D_{2h} -Symmetrie zukommt (Schema 3.1).^[36, 74] Die Struktur des Gallans im festen oder flüssigen Aggregatzustand ist hingegen ungeklärt. Die IR-Spektren des kondensierten Materials unterscheiden sich von denen der dimeren Gasphasenspezies in einer Art und Weise, die einen höhe-

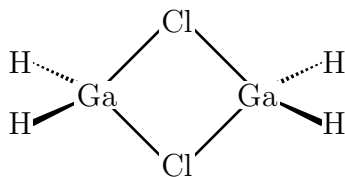


Schema 3.2: Mögliche Strukturen des kondensierten Gallans: tetramer (a) und polymer (b).^[36]

ren Aggregationsgrad nahelegt. In diesem Zusammenhang wird neben einer cyclischen, tetrameren Spezies (Schema 3.2a) auch eine eindimensional polymere Spezies (Schema 3.2b) diskutiert. Die physikalischen Eigenschaften des Gallans, wie seine Flüchtigkeit und die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, sprechen allerdings nicht für eine polymere Form sondern eher für eine niedermolekulare Variante. In jedem Fall gilt als gesichert, daß auch in den kondensierten Formen terminale Ga-H-Einheiten erhalten bleiben, da ihre IR-Spektren die dafür typischen Banden zeigen.^[35,36] Eine Struktur analog zu der des polymeren $\alpha\text{-AlH}_3$ ^[60] wird dementsprechend ausgeschlossen.

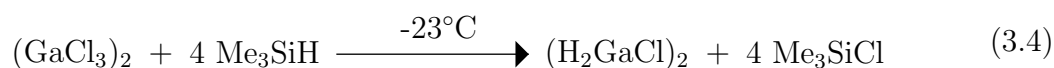
3.1.2.2 Monochlorgallan, H_2GaCl

Eine Ausgangsverbindung zur Darstellung des freien Gallans und anderer, wasserstoffreicher Gallane ist, wie oben bereits dargestellt, das ternäre Galliumhydrid Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$. In einem älteren Bericht^[75] wird zwar eine Verbindung der formalen Zusammensetzung $(\text{H}_2\text{GaCl})_n$ beschrieben, die aus einer Ligandenaustauschreaktion zwischen $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_2\text{Cl}$ und BF_3 hervorgehen soll. Es sind diesbezüglich jedoch dieselben Vorbehalte geltend gemacht worden, wie bei der Darstellung des Gallans nach Gleichung 3.2.^[33,35,36,73] Die erste eindeutige Darstellung des Dichlorgallans durch *Downs* und Mitarbeiter im Jahr 1988 gelang, mehr oder weniger zufällig, über einen völlig anderen Syntheseweg.^[30,33,34] Bei dem Versuch, das schon länger bekannte und in einfacher Weise durch Metathese aus stöchiometrischen Mengen Galliumtrichlorid und Trimethylsilan zu-

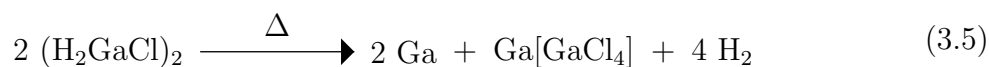


Schema 3.3: Chlor-verbrückte, dimere Struktur von Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$.^[33, 34]

gängliche ternäre Galliumhydrid Dichlorgallan, $(\text{HGaCl}_2)_2$ ^[32] (s. u.) darzustellen, wurde versehentlich ein großer Überschuß an Trimethylsilan eingesetzt. Als Produkt wurde dann nicht Dichlorgallan, sondern das durch zweifache Methathese nach Gleichung 3.4 entstandene Monochlorgallan isoliert.



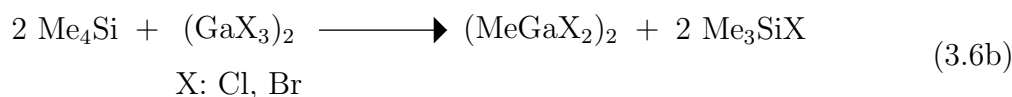
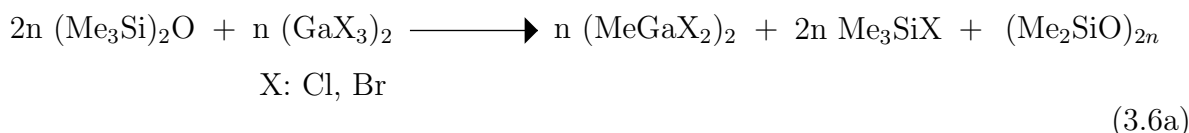
In der Gasphase liegt die Verbindung als Chlor-verbrücktes Dimer mit terminalen Wasserstoffatomen vor (Schema 3.3). Dem Molekül kommt damit ebenfalls D_{2h} -Symmetrie zu.^[33, 34] Die gute Übereinstimmung der IR- und Ramanspektren des gasförmigen $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ mit denen des kondensierten Materials ist ein deutliches Indiz dafür, daß Monochlorgallan anders als Gallan auch im flüssigen und festen Zustand als $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ -Dimer vorliegt.^[33] Bei tiefen Temperaturen kondensiert die farblose Verbindung glasartig und erweicht bei Temperaturen um -60°C zu einem zähflüssigen Öl. Bei Raumtemperatur ist Monochlorgallan flüssig und zerfällt langsam zu Wasserstoff und einem Produkt der formalen Zusammensetzung 'GaCl', welches als 2:1 Mischung aus elementarem Gallium und Galliumtetrachlorogallat, $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ identifiziert wurde (Gl. 3.5).^[33, 76]



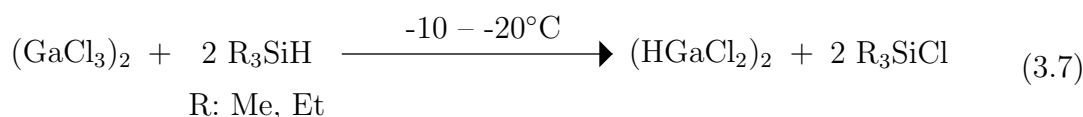
Die Annahme, daß dem thermischen Zerfall kein einfacher Mechanismus zugrunde liegt, sondern eine Reihe von labilen, durch Ligandenaustausch entstandene Zwischenprodukte, wird durch die Isolierung der längerlebigen gemischtvalenten Spezies $\text{Ga}^+[\text{HGaCl}_3]^-$ unterstrichen. Als labile Zwischenstufen werden in diesem Zusammenhang beispielsweise Spezies wie $\text{H}(\text{Cl})\text{Ga}(\mu\text{-Cl})_2\text{GaH}_2$, $\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})\text{GaH}_2$ und $\text{H}(\text{Cl})\text{Ga}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ga}(\text{Cl})\text{H}$ diskutiert.^[76]

3.1.2.3 Dichlorgallan, HGaCl₂

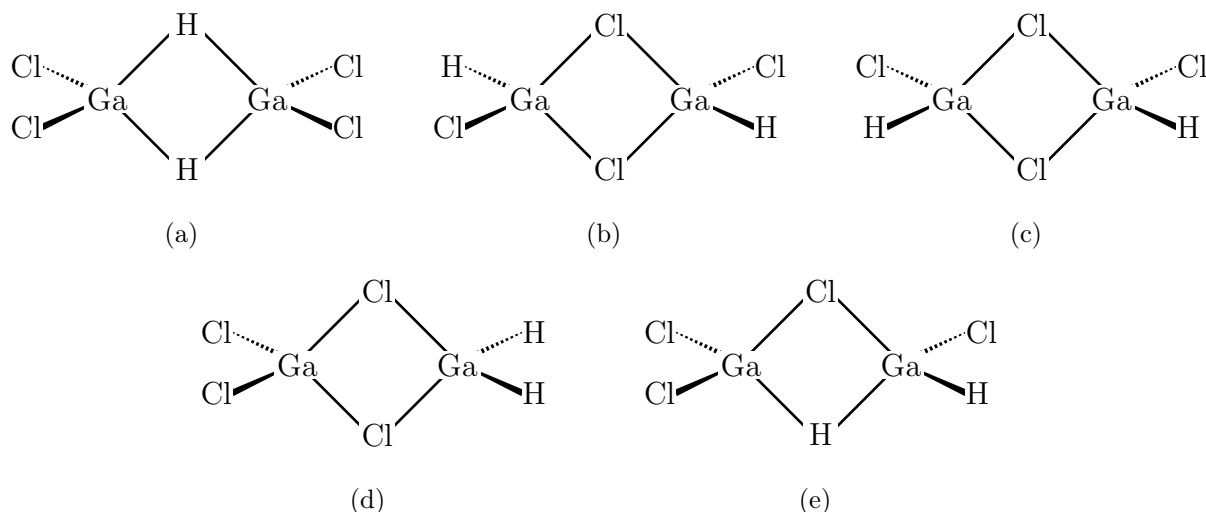
Bis zur Isolierung der oben beschriebenen Vertreter (GaH₃)₂ und (H₂GaCl)₂ war das erstmals 1965 von *Schmidbauer* und Mitarbeitern dargestellte Dichlorgallan mit der formalen Zusammensetzung HGaCl₂ die einzige zweifelsfrei charakterisierte und nicht durch Komplexbildung mit Hilfsliganden stabilisierte, neutrale Gallium-Wasserstoffverbindung.^[32,77] Seine erstmalige Synthese erfolgte im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Reaktivität von Organosilanen und Organosiloxanen mit Galliumtrihalogeniden.^[77-80] Dabei wurde gefunden, daß diese Verbindungsklassen mit Galliumtrichlorid und -bromid in quantitativ ablaufenden Metathesereaktionen zu Organohalogenasilanen und Organogalliumdihalogeniden reagieren (Gl. 3.6a und 3.6b).



In der Folge konnte gezeigt werden, daß die Verwendung von Trialkylsilanen wie Trimethylsilan, Me₃SiH oder Triethylsilan, Et₃SiH, in quantitativen Metathesereaktionen zur Übertragung des an das Silizium gebundenen Wasserstoffs führt und bei Reaktionstemperaturen von -10 bis -20°C neben dem entsprechenden Trialkylchlorsilan als einziges Produkt Dichlorgallan gebildet wird (Gl. 3.7).^[32,77,81,82] Wie sich Jahrzehnte später herausstellte, war die Entdeckung dieses Reaktionsprinzips für die weitere Entwicklung der Chemie binärer und ternärer Gallium-Wasserstoffverbindungen von entscheidender Bedeutung (s. o.).



Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen in Benzol ergaben, daß Dichlorgallan unter diesen Bedingungen als Dimer (HGaCl₂)₂ vorliegt.^[32,77] Spätere Arbeiten beschäftigten sich



Schema 3.4: Mögliche Isomere des dimeren Dichlorgallans, $(\text{HGaCl}_2)_2$: (a) verbrückende Wasserstoffatome, D_{2h} -Symmetrie; (b) verbrückende Chloratome, *trans* 1,2 -Wasserstoffatome, C_{2h} -Symmetrie; (c) verbrückende Chloratome, *cis* 1,2 Wasserstoffatome, C_{2v} -Symmetrie; (d) verbrückende Chloratome, 1,1 Wasserstoffatome, C_{2v} -Symmetrie; (e) gemischte H/Cl-Brücken, C_1 -Symmetrie.

mit den strukturellen Verhältnissen im Dichlorgallan. Hauptaugenmerk lag dabei insbesondere auf der Art der Verknüpfung von zwei HGaCl_2 -Formeleinheiten zu dimeren Molekülen. Wird von jeweils vierfach koordinierten Galliumatomen ausgegangen, sind die fünf in Schema 3.4 wiedergegebenen Isomere denkbar. Durch IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen^[32,83] konnten alle Isomere mit verbrückenden Wasserstoffatomen (Schema 3.4a und 3.4e) ausgeschlossen werden, da in den Spektren nur eine Bande für die Ga-H-Streckschwingung zwischen 2000 und 2050 cm^{-1} zu erkennen ist. Für verbrückende Wasserstoffatome wären ausschließlich (Schema 3.4a) oder zusätzlich (Schema 3.4e) Banden weit unterhalb von 2000 cm^{-1} zu erwarten. Eine Struktur gemäß Schema 3.4d würde zwei Banden für die Ga-H Streckschwingung erfordern, eine für die symmetrische und eine für die antisymmetrische. Demnach sind die Chlor-verbrückten Spezies 3.4b und 3.4c die aussichtsreichsten Kandidaten. Quantenchemischen Berechnungen zufolge käme dabei dem *trans*-Isomer die niedrigste Energie und damit die höchste Stabilität zu.^[84] Eine Überprüfung dieser Annahmen durch strukturelle Methoden, wie zum Beispiel Röntgenstrukturanalyse, ist der Literatur zufolge bisher nicht unternommen worden.

Dichlorgallan ist ein farbloser, kristalliner Feststoff der bei 29°C schmilzt, sich jedoch, wie das Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ und das Gallan, $(\text{GaH}_3)_2$, bereits unterhalb des Schmelz-

punktes langsam unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Langsames Erhitzen auf 150°C führt zum quantitativen Zerfall der Verbindung in Wasserstoff und das gemischtvalente Galliumtetrachlorogallat $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ ("Galliumdichlorid", GaCl_2) streng nach Gleichung 3.8. Dichlorgallan ist damit eine ausgezeichnete und verhältnismäßig leicht zugängliche Quelle für hochreines Galliumtetrachlorogallat.^[32,77,81,82]

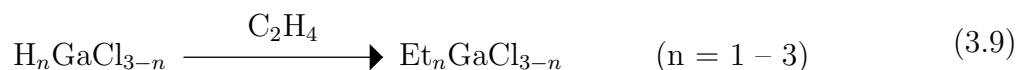


3.1.3 Chemische Eigenschaften von Gallan, Monochlorgallan und Dichlorgallan

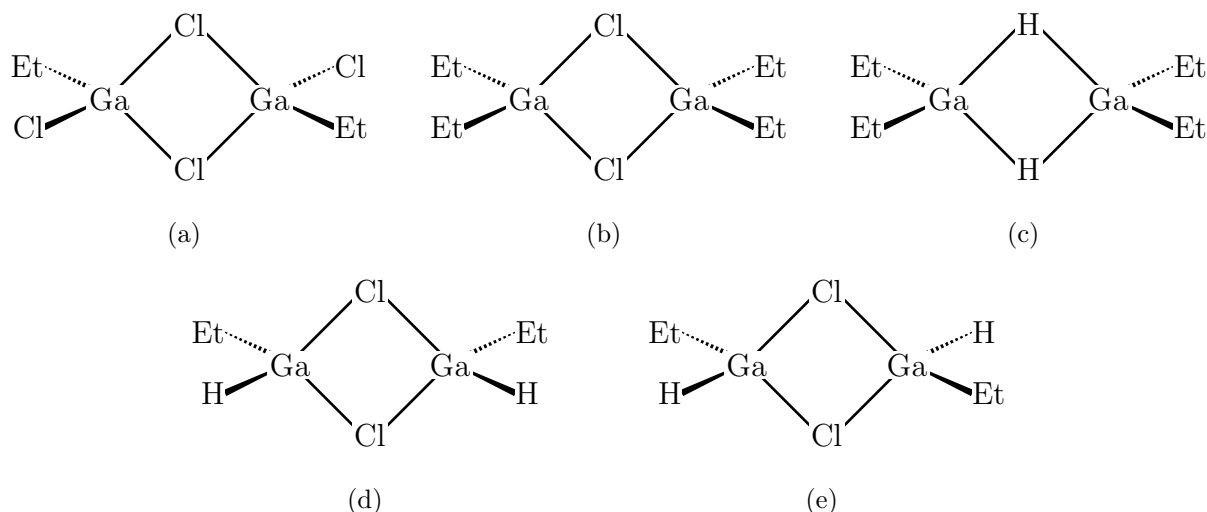
Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Galliumhydride $(\text{GaH}_3)_2$, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ und $(\text{HGaCl}_2)_2$ sind in mehrfacher Hinsicht nützliche Ausgangsmaterialien für eine ganze Reihe von Umsetzungen.^[27,31,37,85] Verantwortlich dafür ist nicht nur das Vorliegen von reaktiven Gallium-Wasserstoff-Bindungen, sondern im Fall des Monochlor- und Dichlorgallans auch die für zahlreiche Reaktionen zugängliche Gallium-Chlor-Bindung.

3.1.3.1 Hydrogallierungsreaktionen

Die Galliumhydride Dichlorgallan, Monochlorgallan und Gallan gehen, wie Bor- und Aluminiumhydride,^[86,87] mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter entsprechenden Bedingungen Hydrometallierungsreaktionen ein. Am Beispiel der Etheninsertion in die Gallium-Wasserstoff-Bindung ist dies für die drei oben genannten Vertreter in der Literatur dokumentiert (Gl. 3.9).^[36,76,80,81]



Die Reaktionen laufen schon bei Raumtemperatur oder darunter ab. Im Fall des Dichlorgallans^[80,81] wird als einziges Produkt Ethylgalliumdichlorid, $(\text{EtGaCl}_2)_2$ (Schema 3.5a) isoliert, während die Reaktion von Gallan mit Ethen ausschließlich zur Bildung des



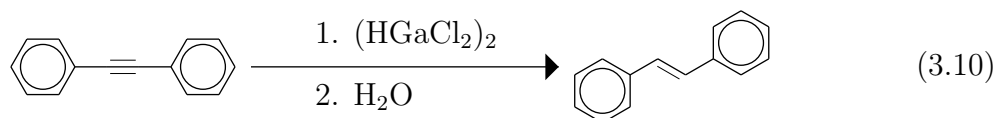
Schema 3.5: Produkte der vollständigen Hydrogallierung von Ethen mit Dichlorgallan, $(\text{HGaCl}_2)_2$, (a);^[80, 81] Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$, (b);^[76] Gallan, $(\text{GaH}_3)_2$, (c);^[36] sowie der cis- und trans-Isomeren, (d) und (e), der unvollständigen Hydrogallierung von Ethen mit Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$.^[76]

in der Gasphase dimeren und in kondensierter Form höhermolekularen Diethylgallans, $(\text{Et}_2\text{GaH})_2$ (Schema 3.5c) bzw. $(\text{Et}_2\text{GaH})_n$ (mit $n \geq 3$) führt.^[36, 88] Neben der vollständigen Etheninsertion in alle Gallium-Wasserstoff-Bindungen unter Bildung des dimeren Diethylgalliumchlorids, $(\text{Et}_2\text{GaCl})_2$ (Schema 3.5b) werden beim Monochlorgallan auch die beiden möglichen Produkte einer Monohydrogallierung, cis- $[\text{Et}(\text{H})\text{GaCl}]_2$ (Schema 3.5d) und trans- $[\text{Et}(\text{H})\text{GaCl}]_2$ (Schema 3.5e) beobachtet.^[76]

Systematische Untersuchungen zur Reaktivität und Regioselektivität von Hydrogallierungsreaktionen mit unterschiedlich substituierten Olefinen, Acetylenen, α, β -ungesättigten Ketonen, Ketonen und Nitrilen sind in der Literatur lediglich für das Dichlorgallan festgehalten.^[80, 81, 89–92] Demnach hängt der Verlauf solcher Reaktionen stark von der Natur des eingesetzten ungesättigten Systems ab. Während Reaktionen zwischen aliphatischen 1-Olefinen und $(\text{HGaCl}_2)_2$ in guten Ausbeuten und mit spezifischer *Anti-Markownikoff-Orientierung* zur Bildung der entsprechenden 1-Organogalliumdihalogenide führen,^[81, 89–91] wird bei konjugierten Olefinen und Acetylenen auch die Bildung polymerer Produktgemische beobachtet.^[81, 90]

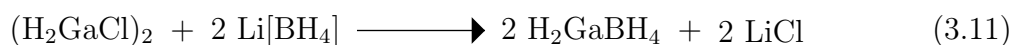
Mechanistisch unterscheiden sich Hydrogallierungsreaktionen offensichtlich deutlich von den auf den ersten Blick ähnlichen Hydroborierungsreaktionen, die immer über eine *syn-*

Addition an die Doppelbindung verlaufen.^[86] So führen die Hydrogallierung von Diphenylacetylen und die nachfolgende Hydrolyse ausschließlich zur Bildung von (E)-Stilben (Gl. 3.10). Bei einer *syn*-Addition wäre aber die Bildung von (Z)-Stilben zu erwarten.^[90]



3.1.3.2 Reaktionen an der Gallium-Chlor-Bindung

Aufgrund der Gallium-Chlor-Funktionen sind Mono- und Dichlorgallan vielseitige Ausgangsmaterialien zur Darstellung weiterer GaH_2 - und GaH -Derivate, die sonst nur schwer zugänglich sind. Die Reaktionsfreudigkeit der Gallium-Chlor-Bindung nutzten *Downs* und Mitarbeiter zur Darstellung verschiedener gemischter Gallium-Bor-Wasserstoff-Verbindungen mit interessanten strukturellen Merkmalen.^[93–102] So entsteht zum Beispiel bei der Umsetzung von Monochlorgallan mit Lithiumborhydrid, $\text{Li}[\text{BH}_4]$, das Gallaboran $(\text{H}_2\text{GaBH}_4)_n$ (Gl. 3.11). Die Verbindung besitzt in der Gasphase eine zum Diboran $(\text{BH}_3)_2$ und Digallan $(\text{GaH}_3)_2$ analoge Struktur (Schema 3.6a). Im Kristallgitter von Gallaboran sind GaH_2 - und BH_2 -Einheiten mit terminalen Wasserstoffatomen über verbrückende Wasserstoffatome zu polymeren, helikalen Ketten verknüpft (Abb 3.1).^[93–95] Das Gallaboran ist die bisher einzige rein anorganische und nichtionische Gallium-Wasserstoff-Verbindung, deren Festkörperstruktur aufgeklärt werden konnte.



Dichlorgallan reagiert mit Lithiumborhydrid ebenso wie Monochlorgallan unter Austausch aller Cl^- - durch $[\text{BH}_4]^-$ -Einheiten. Als Hauptprodukt wird entsprechend Gleichung 3.12b Hydridogallium-bis(tetrahydroborat) $\text{HGa}(\text{BH}_4)_2$ gebildet.^[96–99] Zum Zeitpunkt seiner erstmaligen Isolierung im Jahr 1976 war es eines der sehr seltenen Beispiele basenfreier Gallium-Wasserstoff-Verbindungen. Damals wurde die Verbindung aber nicht ausge-

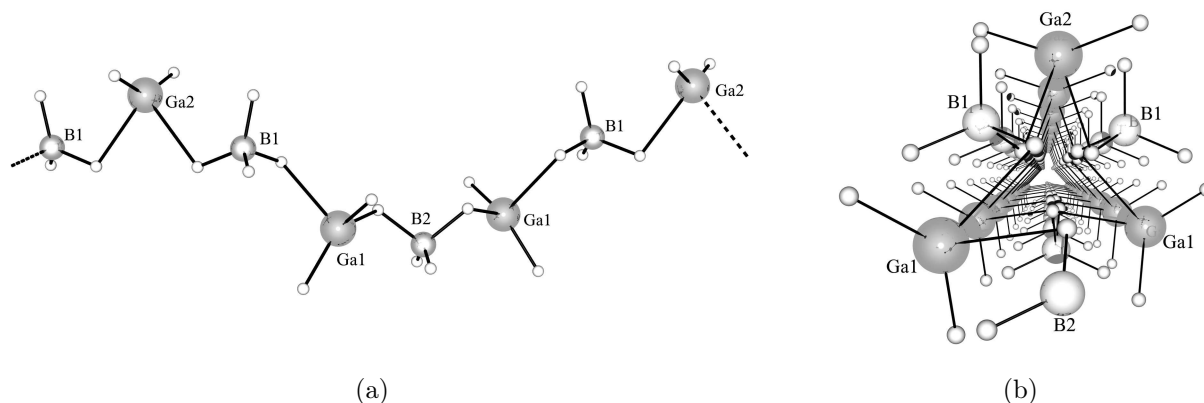
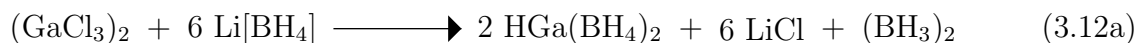
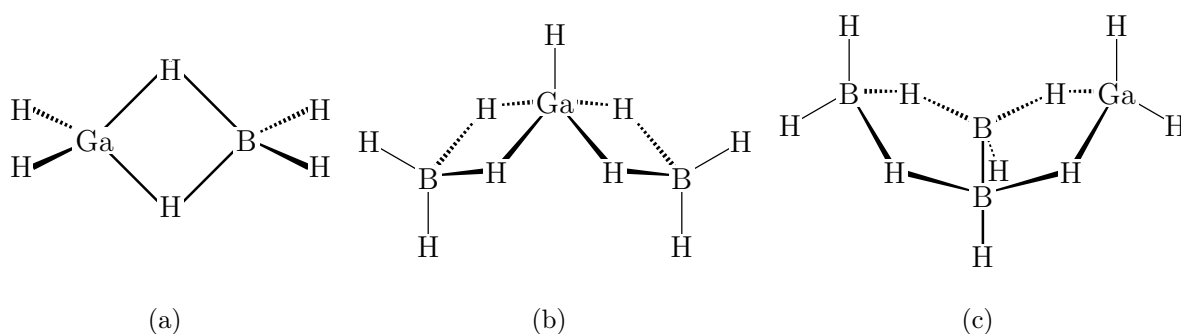


Abb. 3.1: Struktur von Gallaboran im Festkörper mit Blick senkrecht zur helikalen Achse(a) und entlang der helikalen Achse (b).^[94,95]

hend von Dichlorgallan dargestellt, sondern entstand entgegen den Erwartungen bei der Umsetzung von Galliumtrichlorid mit Lithiumborhydrid (Gl. 3.12a).^[96]



Vom niedrigeren Homologen des Galliums, dem Aluminium, war schon länger bekannt, daß die analoge Umsetzung von Aluminiumtrichlorid und Lithiumborhydrid als Produkt Aluminium-tris(tetrahydroborat), $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ liefert.^[103] Wie durch Gasphasenelektronenbeugung gezeigt werden konnte, ist im $\text{HGa}(\text{BH}_4)_2$ jede $[\text{BH}_4]^-$ -Einheit über zwei verbrückende Wasserstoffatome an das Gallium gebunden, welches zusätzlich ein terminales Wasserstoffatom trägt. Damit ist das Gallium von insgesamt fünf Wasserstoffatomen umgeben. Das gesamte, in Schema 3.6b dargestellte Molekül besitzt annähernd C_{2v} -Symmetrie.^[97,98] Eine weitere eingehend untersuchte Gallium-Bor-Wasserstoff-Spezies ist das aus Monochlorgallan und $[\text{Bu}_4]^+[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ zugängliche (Gl. 3.13), flüchtige *Arachno*-2-gallatetra-boran(10) mit der in Schema 3.6c dargestellten Gasphasenstruktur. Verglichen

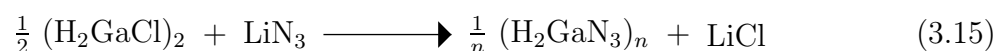
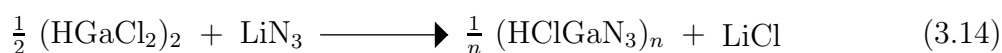


Schema 3.6: Strukturen von Gallaboran, H_2GaB_4 (a), Hydridogallium-bis(tetrahydroborat), $HGa(BH_4)_2$ (b) und 2-Galla-arachno-tetraboran(10), $H_2GaB_3H_8$ (c) in der Gasphase.^[93-102]

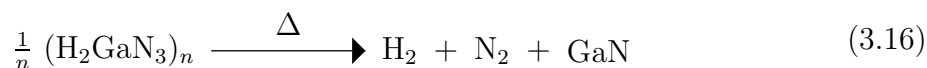
mit dem Tetraboran(10), B_4H_{10} , ist hier eine BH_2 -Einheit durch eine GaH_2 -Einheit ersetzt.^[100-102]



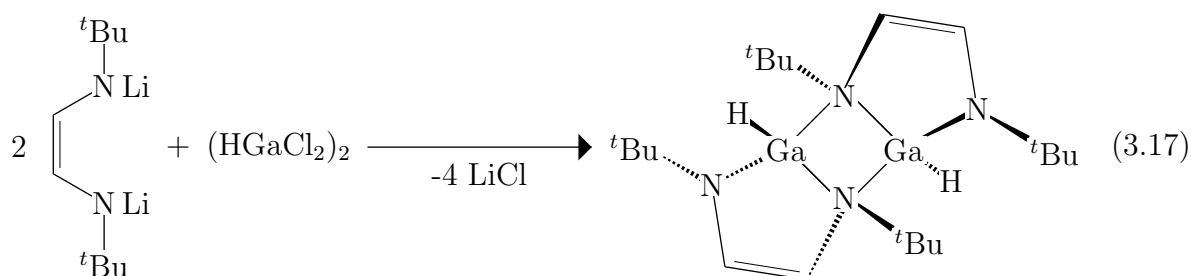
Ein weiteres Beispiel für Reaktionen an den Gallium-Chlor-Bindungen der freien Halogen-Gallane sind die in den Gleichungen 3.14 und 3.15 gezeigten Umsetzungen von Mono- und Dichlorgallan mit Lithiumazid.^[104,105] Die Produkte Azidogallan und Azidochlorgallan bestehen in der Gasphase aus trimeren Formeleinheiten, $(HClGaN_3)_3$ und $(H_2GaN_3)_3$. Die Struktur im Festkörper ist lediglich vom Azidochlorgallan bekannt. Anders als in der Gasphase liegen in diesem Fall tetramere Moleküle $(HClGaN_3)_4$ vor. Jeweils zwei $HGaCl$ -Einheiten werden derart vom α -Stickstoffatom eines Azids verbrückt, daß sich als Grundgerüst ein Ga_4N_4 -Achtring ergibt. Die übrigen Positionen an den Galliumatomen sind von den Wasserstoff- und Chloratomen besetzt.^[104]



Die Azidogallane sind relativ fragile Verbindungen, die sich bereits unter milden Bedingungen zersetzen. Neben elementarem Wasserstoff und Stickstoff wird dabei auch das z.B. für blaue Leuchtdioden interessante Galliumnitrid GaN gebildet (Gl. 3.16).^[27]



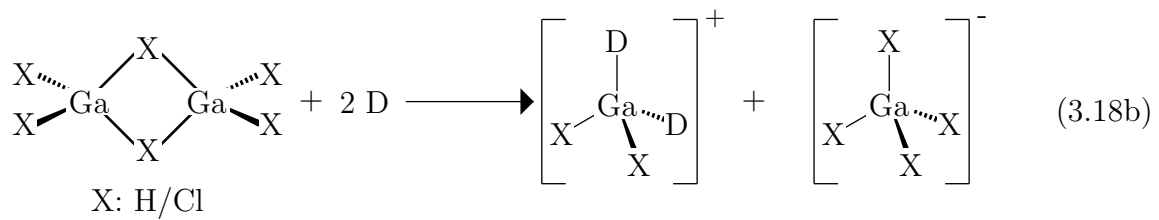
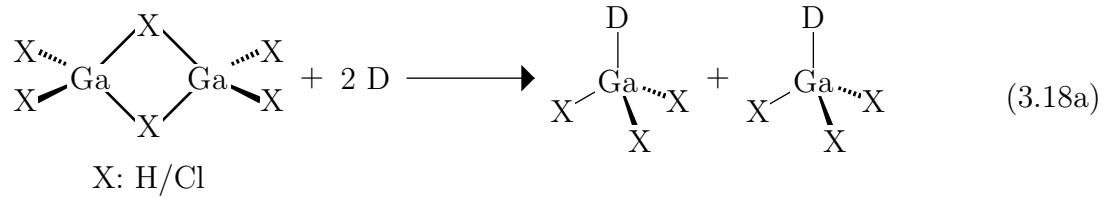
Eine weitere Arbeit hatte die Reaktion zwischen Dichlorgallan und 1,4-Dilithio-1,4-di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien zum Gegenstand.^[106] Wie in den bereits beschriebenen Fällen reagiert das Dichlorgallan mit dem Amid selektiv an den Gallium-Chlor-Bindungen. Das Produkt der Umsetzung ist das *cis*-Ethen-1,2-di(*tert*-butylamido)galliumhydrid, das sowohl in Lösung, wie auch im Festkörper als Dimer vorliegt. Obwohl in Lösung mehrere Isomere nebeneinander beobachtet werden, kristallisiert nur das in Gleichung 3.17 skizzierte zentrosymmetrische Isomer.



3.1.3.3 Reaktionen mit Lewis-Basen

Wie das wasserfreie ebenfalls in dimerer Form vorliegende Galliumtrichlorid,^[107,108] $(\text{GaCl}_3)_2$, sind $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ und $(\text{HGaCl}_2)_2$ sowie $(\text{GaH}_3)_2$ Lewis-saure Verbindungen und reagieren dementsprechend bereitwillig mit Donormolekülen unter Spaltung des Chlor- oder Wasserstoff-verbrückten Grundgerüsts. Für diese Spaltung sind im wesentlichen zwei Varianten denkbar. Im ersten Fall erfolgt eine symmetrische Spaltung der dimeren Einheit unter Anlagerung eines Donormoleküls an jedes Galliumzentrum. Dies führt zur Bildung von Addukten des Typs $\text{D} \cdot \text{GaH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0 - 3$; Gl. 3.18a). Im zweiten Fall erfolgt

die Spaltung asymmetrisch unter Entstehung der in Gleichung 3.18b gezeigten ionischen Spezies.



Für das Gallan werden in den Reaktionen mit Trimethylamin und Ammoniak die beiden angeführten Möglichkeiten realisiert. Die Reaktion mit einem Überschuß Trimethylamin bei -95°C führt zur symmetrischen Spaltung der dimeren Formeleinheit unter Bildung des Bis(trimethylamin)-Addukts $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{GaH}_3$, welches beim Erwärmen im Vakuum ein Äquivalent des Amins verliert und dabei das einfache Addukt $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ bildet.^[35,36] Im Gegensatz dazu geht das bei der Reaktion des Gallans mit Ammoniak entstehende Produkt der Zusammensetzung $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{NH}_3)_4]^+\text{GaH}_4^-$ formal aus einer unsymmetrischen Spaltung des Gallan-Grundgerüsts hervor.^[36] Die Reaktionen des Mono- und Dichlorgallans mit Trimethylamin verlaufen völlig analog. Als Produkte einer symmetrischen Spaltung werden die Addukte $\text{Me}_3\text{NGaH}_2\text{Cl}$ und $\text{Me}_3\text{NGaHCl}_2$ erhalten.^[32,33,76] Über das Verhalten gegenüber Ammoniak sind der Literatur nur Informationen zum Monochlorgallan zu entnehmen. Das Kation des bei der Reaktion gebildeten Produkts $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ entspricht dem bei der Umsetzung von Gallan mit Ammoniak gebildeten Tetrahydrogallanat (s. o.).^[76]

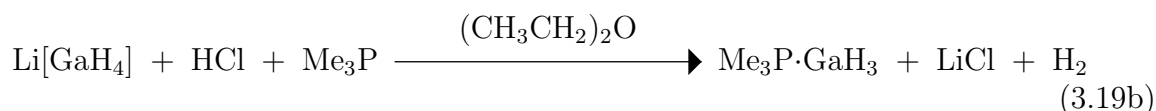
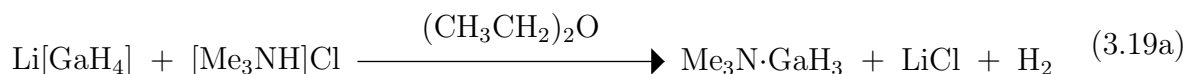
3.2 Einfache Lewis-Basen-Addukte des Gallans sowie des Mono- und Dichlorgallans mit Gruppe 15 Donoren

Obwohl viele der bekannten Gallium-Wasserstoff-Verbindungen formal als einfache Addukte der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen, binären und ternären Gallium-Wasserstoffverbindungen betrachtet werden können, sind bisher die wenigsten auch tatsächlich aus dem freien Gallan oder aus Mono- und Dichlorgallan dargestellt worden. Sie werden deshalb in diesem Abschnitt gesondert behandelt.

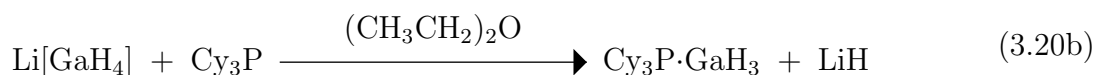
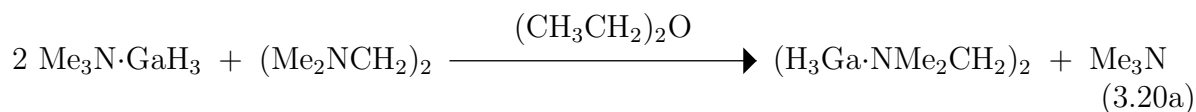
3.2.1 Synthese

Im Gegensatz zum freien Gallan, dessen Existenz, wie in Abschnitt 3.1.2.1 beschrieben, bis 1989 fraglich war, sind Basen-stabilisierte Derivate des Gallans bereits seit langem bekannt und haben sich als wertvolle Ausgangsmaterialien für eine Reihe von Umsetzungen erwiesen (s. Abschn. 3.2.4). Von zentraler Bedeutung für die Entwicklung der Chemie koordinationsstabilisierter Derivate des Gallans war die erstmalige Darstellung des Lithiumgalliumhydrids, $\text{Li}[\text{GaH}_4]$, im Jahr 1947.^[109] Die dem analogen Lithiumaluminiumhydrid in vielerlei Hinsicht sehr ähnliche Verbindung^[110,111] erwies sich als leicht zugängliches Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe von einfachen Addukten des Gallans vom Typ $\text{L}\cdot\text{GaH}_3$ mit Amin- oder Phosphanliganden. Der erste in der Literatur beschriebene Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das durch Umsetzung von $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ mit Trimethylammoniumchlorid in Diethylether von *Greenwood* und Mitarbeitern sowie von *Shriver* und Mitarbeitern unabhängig voneinander erhaltene Trimethylamin-Addukt $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ (Gl. 3.19a).^[112–115] Diese Art der Darstellung konnte in der Folge auch erfolgreich auf die Synthese von Gallan-Addukten mit anderen Aminliganden übertragen werden.^[116–120] Die entsprechenden Verbindungen mit Phosphanliganden anstelle der Aminliganden sind ebenfalls durch einfache Säure-Base-Reaktionen zugänglich. In den meisten Fällen werden die dazu benötigten Phosphoniumsalze jedoch, wie in Gleichung 3.19b am Beispiel des Trimethylphosphans gezeigt, *in situ* aus stöchiometrischen Mengen Phosphan und

Halogenwasserstoff gebildet und direkt mit einem Überschuß an $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ zur Reaktion gebracht.^[117, 120–122]

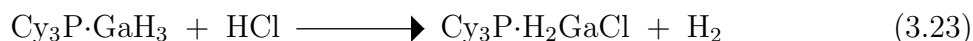
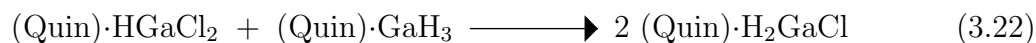


Andere Vorgehensweisen zur Darstellung koordinierter Gallane nutzen Ligandenaustauschreaktionen am Galliumzentrum. Eine der verbreitetsten Varianten ist dabei die Verdrängung des Trimethylamins aus dem Trimethylamingallan (Gl. 3.20a).^[116, 122–126] Eine Arbeit berichtet zudem von der Lithiumhydrid-Eliminierung aus $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ durch Tricyclohexylphosphin (Gl. 3.20b) oder 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan.^[123] Eine Übersicht über die bisher in der Literatur beschriebenen Addukte des freien Gallans ist zusammen mit der jeweiligen Darstellungsweise Tabelle 3.1 zu entnehmen.

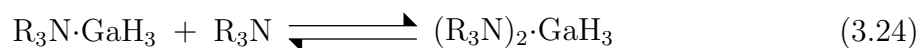


Die Anzahl bekannter Addukte, die sich formal vom Mono- oder Dichlorgallan ableiten, ist dagegen im Vergleich zu denen des Gallans wesentlich geringer. Auf direktem Weg, durch die Umsetzung der Halogengallane mit den entsprechenden Liganden, sind bisher nur die Trimethylamin-Addukte dargestellt worden.^[32, 33, 76] In allen anderen Fällen wurden die entsprechenden Addukte entweder durch Hydrid-Halogen-Austauschreaktionen oder durch die Umsetzung der jeweiligen Gallan-Addukte mit HCl gewonnen.^[75, 127, 128] Die Umsetzung des Quinuclidin-Gallan-Addukts $\text{Quin}\cdot\text{GaH}_3$ ^[116] (Quin = Quinuclidin = 1-Aza-bicyclo[2.2.2]octan = $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$) mit Galliumtrichlorid und anschließende Zugabe des Liganden führt beispielsweise, wie in Gleichung 3.21 gezeigt, zum Dichlorgallan-Addukt $\text{Quin}\cdot\text{HGaCl}_2$. Die weitere Umsetzung dieser Verbindung mit $\text{Quin}\cdot\text{GaH}_3$ liefert das Monochlorgallan-Derivat, $\text{Quin}\cdot\text{H}_2\text{GaCl}$ (Gl. 3.22).^[127] Gleichung 3.23 zeigt, wie

durch die Reaktion stöchiometrischer Mengen an wasserfreiem HCl und $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{GaH}_3$ das Tricyclohexylphosphin-Addukt des Monochlorgallans erhalten wird.^[128]



Die oben genannten Addukte mit Aminliganden können ein weiteres Äquivalent Amin unter Bildung von Komplexen des Typs $(\text{D})_2\cdot\text{H}_n\text{GaCl}_{3-n}$ ($n = 1-3$; $\text{D} = \text{Stickstoffdonor}$) reversibel addieren (Gl. 3.24).^[112,114,116,125,127] Dabei neigen insbesondere die 2:1-Addukte mit GaH_3 bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zur Dissoziation in das freie Amin und die entsprechenden 1:1-Komplexe $\text{D}\cdot\text{GaH}_3$. Eingehend untersucht ist dieses Verhalten insbesondere am Beispiel des Trimethylamin-Addukts anhand von Dampfdruckmessungen im System $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3 / \text{Me}_3\text{N}$, die eindeutig die Existenz monomerer $(\text{Me}_3\text{N})_2\cdot\text{GaH}_3$ -Einheiten belegen.^[112,114] Neben dem Bistrimethylamin-Addukt des Gallans sind analoge Verbindungen mit anderen Aminen sowohl vom Gallan als auch von Mono- und Dichlorgallan bekannt und teilweise auch strukturell charakterisiert (s. u.).^[116,125,127] Dabei sind die 2:1-Addukte des Mono- und Dichlorgallans offenbar deutlich stabiler gegenüber einem Zerfall in das freie Amin und die 1:1-Addukte.^[127] Mit Phosphanen wird dagegen die Bildung der entsprechenden 2:1-Addukte nicht beobachtet.^[121]



An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, daß vom Aluminium ebenfalls eine Reihe analoger Addukte $\text{L}\cdot\text{H}_n\text{AlCl}_{3-n}$ und $\text{L}_2\cdot\text{H}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($n = 2, 3$) mit Amin- und Phosphanliganden zugänglich sind.^[116,119,122,129-134]

Tab. 3.1: Übersicht über die in der Literatur bisher eingehender charakterisierten Amin- und Phosphan-Addukte des Gallans, sowie des Mono- und Dichlorgallans.

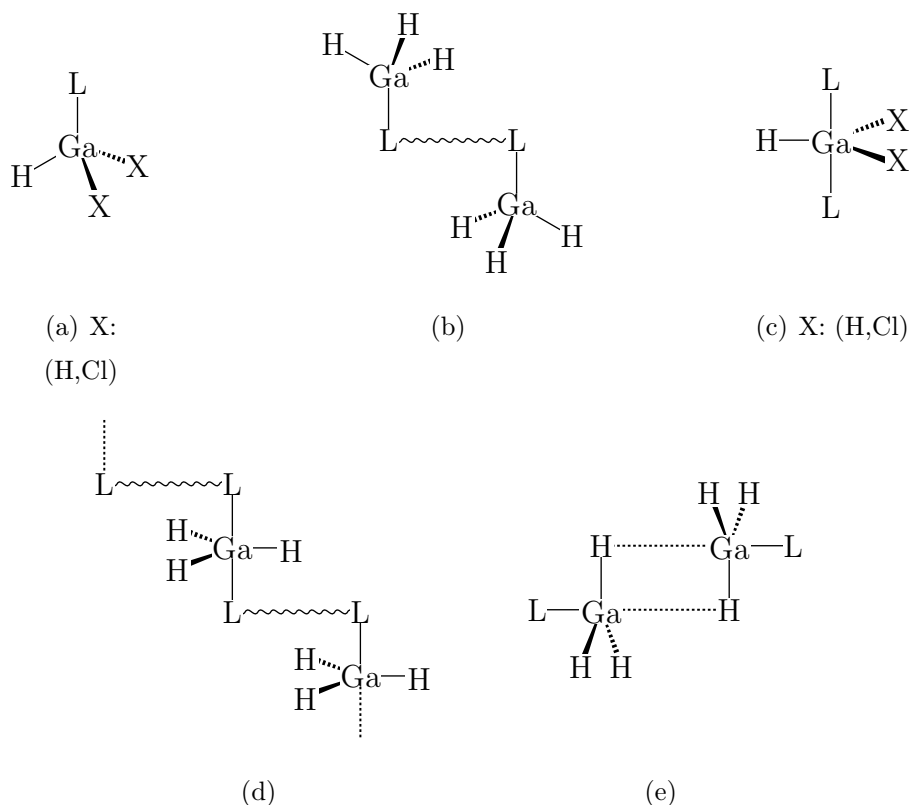
Addukt	Synthese nach Gleichung	Zersetzungstemperatur [°C] [†]	Strukturtyp [‡]	ν -GaH [cm ⁻¹] ^{††}	Literatur
Me ₃ N·GaH ₃	3.19a	> 0	I	1852 / 1832	[112–115, 129, 135, 136–138]
Me ₂ (H)N·GaH ₃	3.19a, 3.20a	> 20	V	1838	[117–119]
PhCH ₂ (Me) ₂ N·GaH ₃	3.19a	n. a.	I	1835	[129]
HC(CH ₂ CH ₂) ₃ N·GaH ₃	3.19a	> 100	I	1810	[116]
[CH ₂ (Me) ₂ N·GaH ₃] ₂	3.20a, 3.19a	> -10	II	1840	[116, 124]
[N(Me) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (Me) ₂ N]·GaH ₃	3.20a	n. a.	IV		[125]
Me ₃ P·GaH ₃	3.19b	> 77	I	1831 / 1807	[121, 139, 140]
^t Bu ₃ P·GaH ₃	3.19b, 3.20a	> 115	I	1835	[122]
Cy ₃ P·GaH ₃	3.20b, 3.20a	> 130	I	1800	[123]
Ph ₃ P·GaH ₃	3.19b	> 20	(I)	1880	[121]
^t Bu(^t BuNH) ₂ P·GaH ₃	3.20a	> 120	I	1819 / 1799	[126]
[CH ₂ (Me) ₂ P·GaH ₃] ₂	3.20a, 3.20b	> 65	II	1829	[123, 124]
[CH ₂ (^t Pr) ₂ P·GaH ₃] ₂	3.19b	> 130	(II)	1810	[122]
[CH ₂ (Ph) ₂ P·GaH ₃] ₂	3.19b	> 0	(II)	1800	[122]
HC(CH ₂ CH ₂) ₃ N·H ₂ GaCl	3.22	> 89	I	1892	[127]
HC(CH ₂ CH ₂) ₃ N·HGaCl ₂	3.21	> 92	I	1946	[127]
[HC(CH ₂ CH ₂) ₃ N] ₂ ·H ₂ GaCl	3.24	n. a.	III	1852 / 1817	[127]
[HC(CH ₂ CH ₂) ₃ N] ₂ ·HGaCl ₂	3.24	n. a.	III	1882	[127]
Cy ₃ P·H ₂ GaCl	3.23, 3.21	> 164	I	1880	[128]
Cy ₃ P·HGaCl ₂	3.23, 3.21	> 185	(I)	1925	[128]

[†] Sind in der Literatur mehrere Zersetzungstemperaturen für eine Verbindung vorhanden, ist die niedrigste angegeben; [‡] bei in Klammern dargestellten Strukturtypen liegen keine expliziten Strukturdaten vor; ^{††} zwei Schwingungsfrequenzen stehen jeweils für die asymmetrische und symmetrische Ga-H-Streckschwingung, sofern hierzu Angaben in der Literatur vorhanden sind.

3.2.2 Strukturen

Viele Arbeiten zu den Lewis-Base-Addukten des Gallans sowie des Mono- und Dichlorgallans beschäftigen sich auch mit den strukturellen Verhältnissen in dieser Verbindungs-klasse. Der größte Teil der Strukturdaten stammt aus Einkristallröntgenstrukturanalysen und bezieht sich deshalb auf den festen Zustand.^[116, 119, 122–129, 135, 138, 140] Daneben sind von den einfachen Vertretern $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ und $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{GaH}_3$ auch die durch Elektronenbeugung ermittelten Gasphasenstrukturen bekannt.^[137, 138, 140] Auf dieser Basis können die Addukte im wesentlichen in fünf Strukturtypen eingeteilt werden. In nahezu allen Fällen sind die Addukte $\text{L}\cdot\text{H}_n\text{GaCl}_{3-n}$ mit monodentaten Liganden monomere Moleküle ohne signifikante intermolekulare Wechselwirkungen. Das vierfach koordinierte Gallium ist jeweils tetraedrisch von den Wasserstoffatomen und / oder Halogenatomen sowie dem Stickstoff- oder Phosphoratom des Liganden umgeben (Typ **I** in Schema 3.7).^[116, 119, 122, 123, 126–129, 135, 138, 140] In mehrkernigen Spezies mit bidentaten Liganden, wie zum Beispiel $[(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\cdot(\text{GaH}_3)_2]$, sind jeweils zwei tetraedrisch koordinierte Galliumzentren über das Rückgrat des Liganden so miteinander verbunden, daß die GaH_3 -Einheiten im Festkörper möglichst weit voneinander entfernt sind (Typ **II** in Schema 3.7).^[116, 123, 124] Strukturen vom Typ **III** mit fünffach koordiniertem Gallium in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung und den Liganden in den apikalen Positionen werden bei den Quinuclidin-Addukten $\text{Quin}_2\cdot\text{H}_n\text{GaCl}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) des Mono- und Dichlorgallans beobachtet.^[127] Aufgrund der thermischen Instabilität der Addukte $\text{L}_2\cdot\text{GaH}_3$ gegenüber einem Zerfall in den freien Liganden und $\text{L}\cdot\text{GaH}_3$ wird bisher nur in einem Fall von einer trigonal-bipyramidalen GaH_3 -Einheit berichtet.^[125] Im Addukt mit N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin wird jedes Galliumzentrum so von den Stickstoffatomen zweier Liganden koordiniert, daß sich der in Schema 3.7 skizzierte polymere Strukturtyp **IV** mit trigonal-bipyramidaler Koordinationssphäre ergibt.

Ein Vergleich zwischen der Koordinations- und Strukturchemie der Lewis-Basen-Addukte des Gallans und Alans offenbart signifikante Unterschiede.^[38] So neigen zum Beispiel die einfachen Addukte $\text{L}\cdot\text{AlH}_3$ mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden im Festkörper zur Assoziation über verbrückende Wasserstoffatome, während die korrespondierenden Galliumverbindungen nahezu ausschließlich in monomerer Form vorliegen. Zur



Schema 3.7: Identifizierte Strukturtypen in den Addukten des Gallans und des Mono- und Dichlorgallans

Verdeutlichung dieses Sachverhalts sind in Abbildung 3.2 die Festkörperstrukturen[†] der Dimethylbenzylamin-Addukte des Gallans^[129] und des Alans^[130] einander gegenüber gestellt. In der Galliumreihe ist lediglich in der Kristallstruktur des Dimethylamin-Addukts $\text{Me}_2(\text{H})\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ eine entsprechende Dimerisierung angedeutet (Typ **V** aus Schema 3.7).^[119] Im Vergleich zum Aluminium ist diese offenbar aber wesentlich schwächer, da die Anordnung der Substituenten um das Gallium kaum von der üblichen tetraedrischen Koordination abweicht, während beim Aluminium fast immer von einer etwas verzerrten trigonal-bipyramidalen Anordnung gesprochen werden kann. Diese Bevorzugung höherer Koordinationszahlen äußert sich beim Aluminium auch in der wesentlich größeren Beständigkeit der Addukte $\text{L}_2\cdot\text{AlH}_3$. $(\text{Me}_3\text{N})_2\cdot\text{GaH}_3$ neigt beispielsweise bereits bei Temperaturen um -20°C zur Abspaltung eines Äquivalents Ligand,^[113,114] wohingegen die entsprechende Aluminiumverbindung $(\text{Me}_3\text{N})_2\cdot\text{AlH}_3$ unzersetzt sublimiert werden kann.^[142] Allgemein

[†] In der Gasphase sind die Addukte $\text{L}\cdot\text{MH}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) beider Elemente monomere Moleküle vom Typ **I**, wie am Beispiel der Trimethylaminaddukte gezeigt werden konnte.^[136–138,141]

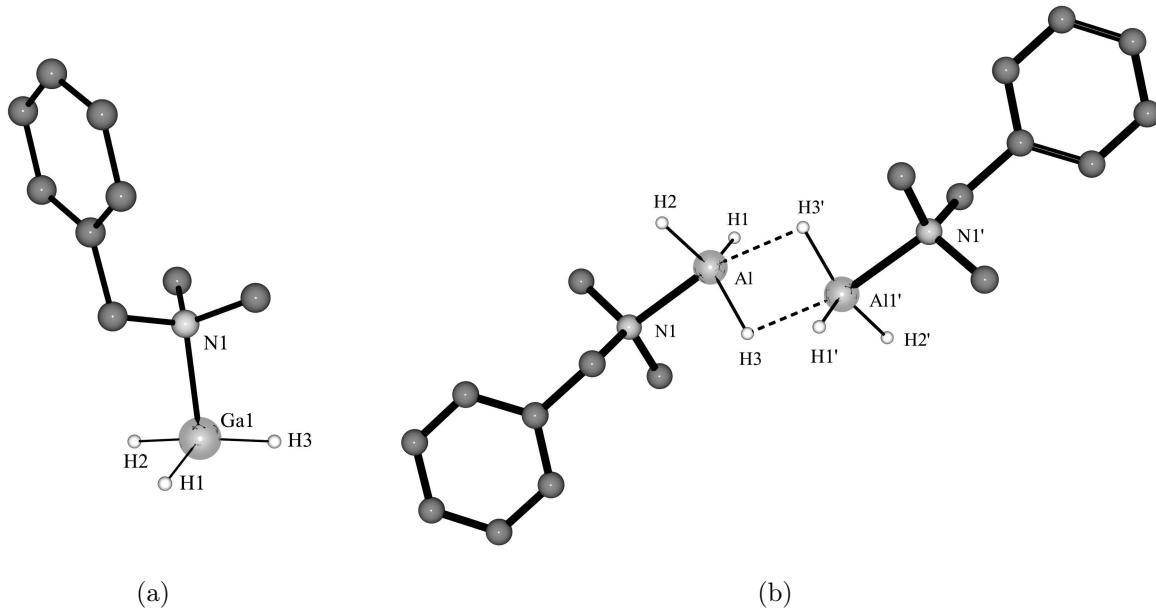


Abb. 3.2: Gegenüberstellung der Festkörperstrukturen der Dimethylbenzylamin-Addukte des Gallans^[129] (a) und des Alans^[130] (b). Das Gallan-Addukt liegt in Form monomerer Moleküle $\text{PhCH}_2(\text{Me})_2\text{NGaH}_3$ vor, in denen das Galliumzentrum tetraedrisch von den drei Wasserstoffatomen und dem Liganden koordiniert ist. Im Gegensatz dazu aggregieren in der homologen Aluminiumspezies zwei $\text{PhCH}_2(\text{Me})_2\text{NAlH}_3$ -Einheiten zu Dimeren. Das Aluminium befindet sich in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung.

besitzen Addukte des Alans gegenüber denen des Gallans eine deutlich größere strukturelle Diversität. Für eine Übersicht wird auf die Literatur verwiesen.^[38]

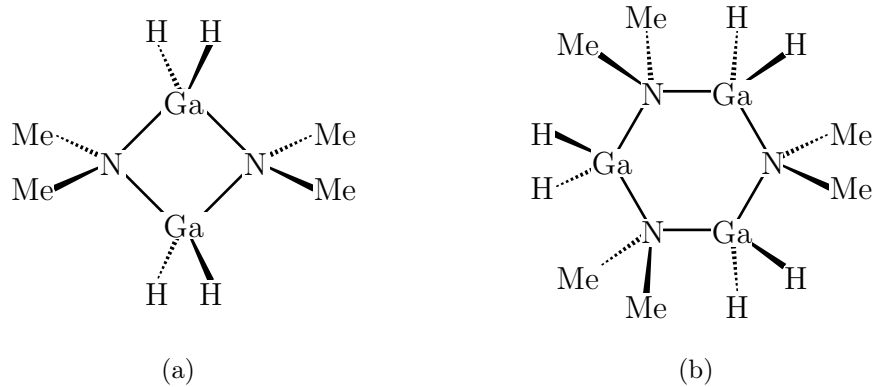
3.2.3 Exkurs: Koordinationschemie der Galliumtrihalogenide

Die ternären Galliumhydride der Zusammensetzung $(\text{H}_{3-n}\text{GaCl}_n)_2$ ($n = 1, 2$; Abschn. 3.1) werden formal aus dem Gallan durch schrittweise Substitution der Wasserstoffatome durch Chloratome erhalten. Eine Fortführung dieser Reihe bis $n = 3$ führt zum Galliumtrichlorid, welches in Analogie zum Mono- und Dichlorgallan ebenfalls in Form Chlor-verbrückter Dimere, $(\text{GaCl}_3)_2$,^[107,108] vorliegt und eine starke Lewis-Säure darstellt.^[143–145] Sie reagiert mit Lewis-Basen zu Produkten, die sich formal ebenfalls aus einer symmetrischen (Gl. 3.18a, S. 19) oder einer asymmetrischen Spaltung (Gl. 3.18b, S. 19) der dimeren Formeleinheit ableiten lassen. Im ersteren Fall entstehen Addukte, deren strukturelle Merkmale anhand der Strukturtypen **I–IV** aus Schema 3.7 beschrieben werden können. Verbin-

dungen vom Typ $L \cdot GaCl_3$ mit tetraedrisch koordiniertem Gallium sind für eine Vielzahl von Liganden bekannt. Explizit genannte Beispiele seien in diesem Zusammenhang die 1:1-Addukte mit Tetrahydrofuran^[146] und Trimethylphosphin,^[147] sowie mit den aromatischen Basen Pyridin,^[148,149] N-Methylimidazol^[150] und Benzotriazol.^[151] Von Komplexen des Typs **II** mit bidentaten Liganden, in denen ein Galliumhalogenid:Ligand Verhältnis von 2:1 vorliegt, wird nur im Fall des Bis(diphenylphosphino)ethen-Addukts des Galliumtribromids berichtet.^[152] Während die Lewis-Basen-Addukte der binären und ternären Galliumhydride ein zweites Äquivalent Base unter Bildung von Komplexen mit einem in der Regel trigonal-bipyramidal koordiniertem Galliumatom addieren, existieren im Fall der bisher strukturell untersuchten Verbindungen des Galliumchlorids mit der Nettozusammensetzung $\{L_2 \cdot GaCl_3\}$ weitere Strukturmöglichkeiten. Solche des Typs **III** werden mit Tetrahydrofuran^[153] und Benzotriazol^[151] gefunden, während Typ **IV** im Festkörper des Dioxan-Addukts^[154] (Dioxan)· $GaCl_3$ vorliegt. Im Gegensatz dazu bilden sich insbesondere mit Pyridinen,^[155–157] 5-Methylpyrazol^[158] oder O,O'-Dimethylglycoether^[159] im Sinne einer Ligandumverteilung ionische Produkte der allgemeinen Zusammensetzung $[L_4 \cdot GaCl_2]^+ [GaCl_4]^-$. Im Kation befindet sich das Gallium in einer oktaedrischen Umgebung aus den vier Donoratomen der Liganden und den zwei *trans* zueinander stehenden Chlorliganden, während das Tetrachlorogallat-Anion einen tetraedrischen Bau aufweist. Sie sind damit Produkte einer asymmetrischen Spaltung des dimeren Galliumtrichlorids.

3.2.4 Eigenschaften und Reaktionen

Wie der Übersicht in Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, sind alle Basen-Addukte des Gallans mehr oder weniger thermisch labile Verbindungen, wobei die Stabilität vom jeweiligen Liganden bestimmt wird. Das Trimethylamin-Addukt $Me_3N \cdot GaH_3$ zersetzt sich beispielsweise bereits bei Temperaturen über $0^\circ C$, während das Addukt $HC(CH_2CH_2)_3N \cdot GaH_3$ mit dem stärker basischen Quinuclidin noch bis $100^\circ C$ stabil ist. Im Fall der Verbindungen mit tertiären Aminen sowie sekundären und tertiären Phosphanen wird bisher nur von einem Zerfall zu Galliummetall, Wasserstoff und den freien Liganden berichtet.^[38,117] Anders verhalten sich dagegen die Addukte des Gallans mit sekundären Aminen, aus denen unter Wasserstoff-Eliminierung bereits bei niedrigen Temperaturen definierte Amidogallane ge-



Schema 3.8: Dimeres Grundgerüst des Dimethylamidogallans in der Gasphase (a)^[118] und trimeres Grundgerüst (b)^[118] im Festkörper.

bildet werden. In Gleichung 3.25 ist dies exemplarisch für das Dimethylamin-Gallan aus Tabelle 3.1 gezeigt.^[117–119]



Mit anderen Aminen, wie Ammoniak,^[160,161] Diethylamin,^[162] Piperidin,^[163] Aziridin,^[164] und 1,1-Dimethylhydrazin,^[165] werden analoge Reaktionen beobachtet. Die jeweiligen Addukte $\text{L}\cdot\text{GaH}_3$ treten bei den Umsetzungen von $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ mit den entsprechenden Ammoniumchloriden $[\text{R}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ oder bei Ligandenaustauschreaktionen zwischen $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ oft nur als Zwischenprodukte (*in situ*) auf. Die Endprodukte liegen als dimere oder trimere Moleküle der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{R}_2\text{N}\cdot\text{GaH}_2)_n$ ($n = 2, 3$) mit cyclischem Gallium-Stickstoffgrundgerüst vor. Schema 3.8 illustriert diesen Sachverhalt am Beispiel des Dimethylamidogallans, das in der Gasphase als Dimer und im Festkörper als Trimer vorliegt.^[118,119] Andere Amide des Gallans sind zudem durch Hydrometallierung der C=N-Doppelbindungen von 1,4- und 2,3-Diazabutadienderivaten mit $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ ^[166,167] und $\text{Me}_2\text{EtN}\cdot\text{GaH}_3$ ^[168] oder durch Umsetzung der Quinuclidinaddukte des Mono- und Dichlorgallans mit Lithiumamiden zugänglich.^[169,170] Auf ganz ähnliche Art und Weise kann auch das trimere Phosphid $[\text{Cy}_2\text{P}\cdot\text{GaH}_2]_3$ aus Cy_2PLi und $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{H}_2\text{GaCl}$ dargestellt werden.^[128] Eine andere Strategie zur Synthese der strukturell eng verwandten Pnictidogallane $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{EGaH}_2]_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) nutzt die in Gleichung 3.26 gezeigte Dehydrosilylierungsreaktion. $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ reagiert mit Tris(trimethylsilyl)phosphan und -arsan unter

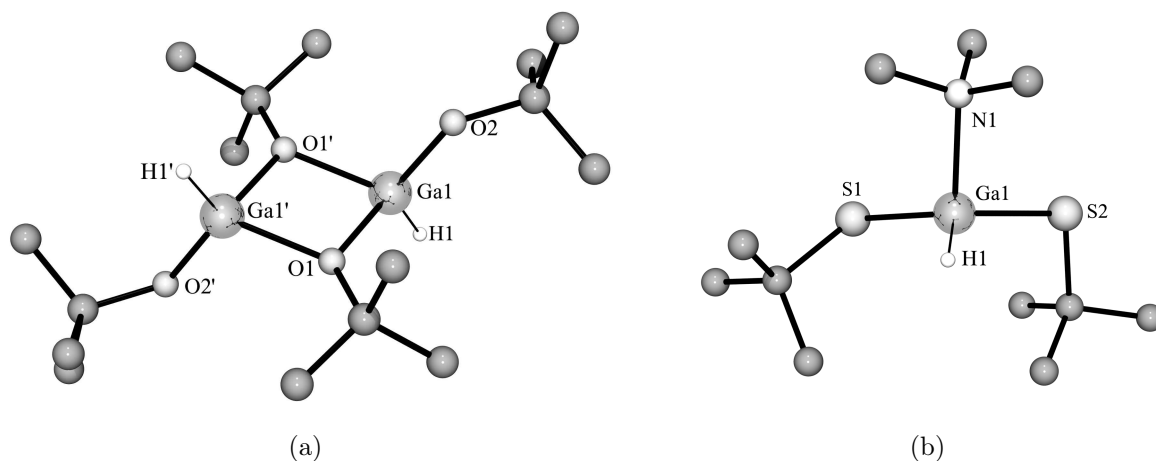
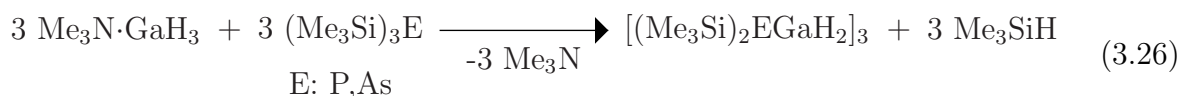


Abb. 3.3: Gegenüberstellung der dimeren Festkörperstruktur von $[(^t\text{BuO})_2\text{GaH}]_2$ (a)^[172] und der monomeren von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HGa}(\text{S}^t\text{Bu})_2$ (b).^[173]

Abspaltung eines Äquivalents des flüchtigen Trimethylsilans zu den genannten Phosphido- und Arsenidogallanen. Die Produkte sind im Festkörper trimere Moleküle, deren Grundgerüst ein, wie in Schema 3.8b für des Dimethylamidogallan gezeigt, Ga-E-Sechsring ist.^[171]



Das in Gleichung 3.25 angeführte Reaktionsprinzip der Wasserstoff-Eliminierung beschränkt sich nicht nur auf die dort erwähnten Derivate des Ammoniaks. Die Lewis-Basen-stabilisierten Addukte des Gallans gehen analoge Reaktionen auch mit Alkoholen und Mercaptanen ein. Allerdings ist die Anzahl der bisher untersuchten Systeme relativ gering und beschränkt sich im wesentlichen auf die Reaktionen von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ oder $\text{Quin}\cdot\text{GaH}_3$ mit t Butanol, t Butylmercaptan und N-Methyldiethanolamin.^[172–174] Im Fall der Alkohole geht die Wasserstoff-Eliminierung mit einer Abspaltung des ursprünglich an das Gallium gebundenen Liganden einher, es entstehen Produkte der Zusammensetzung $[(\text{RO})_n\text{GaH}_{3-n}]_n$ ($n = 1-3$). Die resultierende formale Verringerung der Koordinationszahl am Gallium von vier auf drei wird, wie im Fall der Amidogallane, durch die Oligomerisierung zu Alkoxy-verbrückten Dimeren des in Abbildung 3.3a am Beispiel $[(^t\text{BuO})_2\text{GaH}]_2$, gezeigten Typs kompensiert.^[172, 174] Im Gegensatz dazu bleiben bei den Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ oder $\text{Quin}\cdot\text{GaH}_3$ mit t Butylmercaptan die Aminliganden

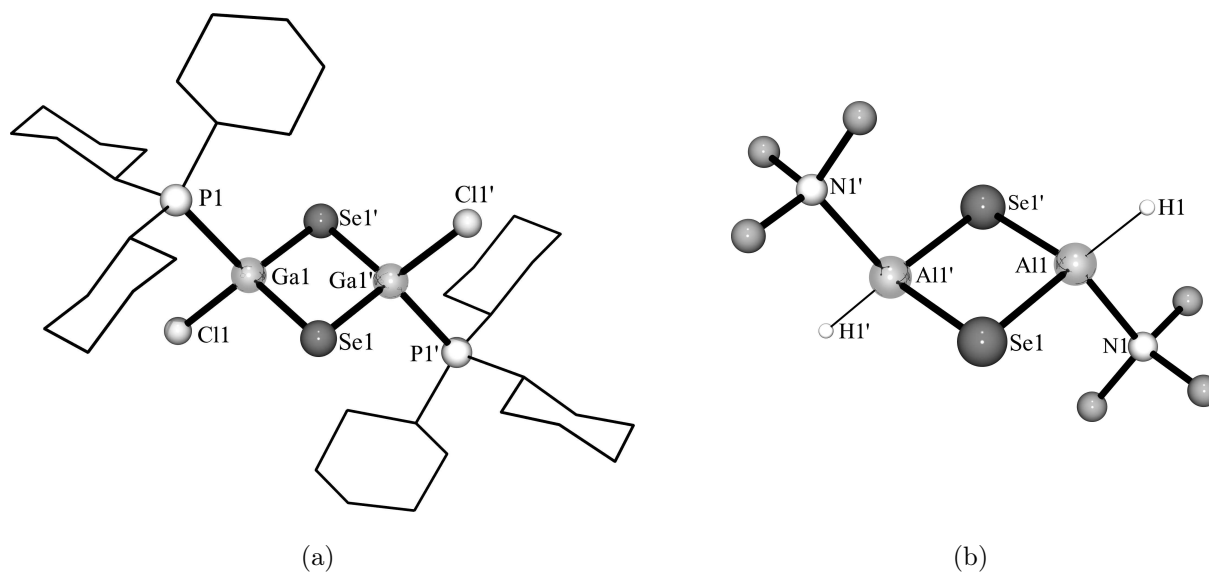


Abb. 3.4: Festkörperstruktur von $[\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{Ga}(\mu_2\text{-Se})\text{Cl}]_2$ (a)^[175] im Vergleich zum strukturell verwandten dimeren Aluminiumselenidhydrid $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HAl}(\mu_2\text{-Se})]_2$ (b).^[40]

am Galliumatom koordiniert. In den resultierenden Komplexen $\text{L}\cdot\text{H}_{3-n}\text{Ga}(\text{S}^t\text{Bu})_n$ sind lediglich die Hydridliganden teilweise oder vollständig durch Thiolat-Einheiten ersetzt (Abb. 3.3b).^[173] Analoge monomere, komplexierte Tris-Chalkogenolate, $\text{L}\cdot\text{Ga}(\text{ER})_3$ (E: S, Se, Te) des Galliums sind auch durch die reduktive Spaltung von Diorganodichalkogeniden mit $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ oder $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{GaH}_3$ zugänglich. Eine nur teilweise Substitution der hydridischen Wasserstoffatome wird jedoch bei dieser Reaktion auch bei der Anwendung eines Überschusses an Gallan-Addukt nicht beobachtet.^[175] In diesem Zusammenhang wird aber auch von einer bevorzugten Eliminierung von Lithiumhydrid bei der Umsetzung des Tricyclohexylphosphin-Addukts von Monochlorgallan mit Lithiumselenid berichtet.



Die dabei entstehende Verbindung, $[\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{Ga}(\mu_2\text{-Se})\text{Cl}]_2$ kann als Tricyclohexylphosphin-Komplex des Galliumselenidchlorids beschrieben werden (Abschn. 3.3.3). Jedes Galliumatom ist so von einem Chloratom und einem Phosphanliganden umgeben, daß jeweils Substituenten des selben Typs am viergliedrigen Ring *trans* zueinander stehen (Abb. 3.4a). Eine bevorzugte Abspaltung des Halogens aus $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{H}_2\text{GaCl}$ mit Li_2Se in der oben be-

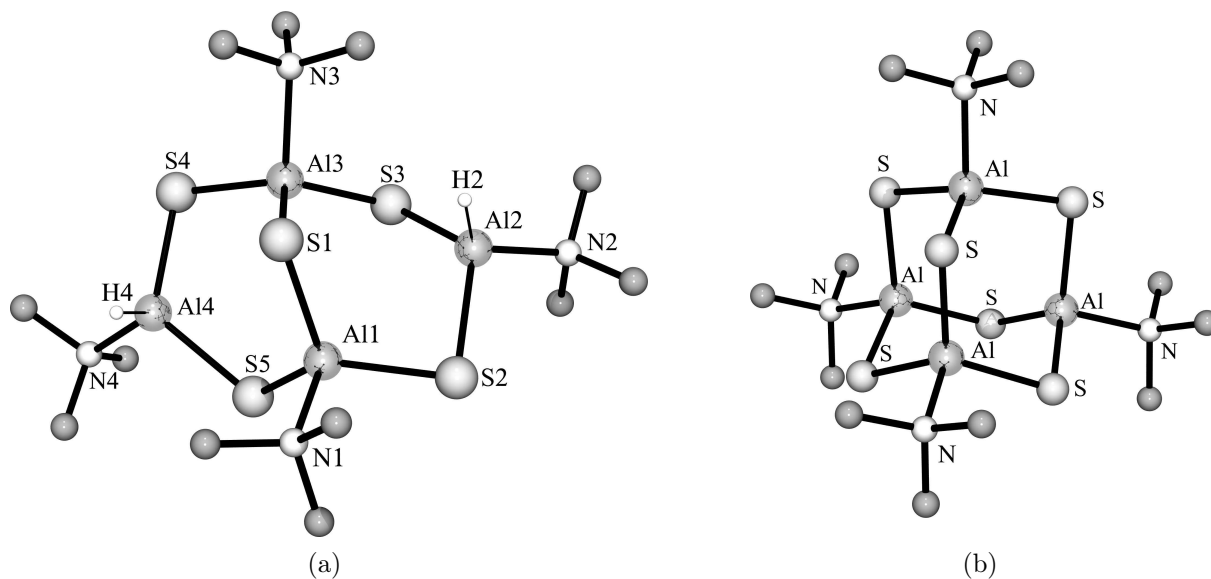
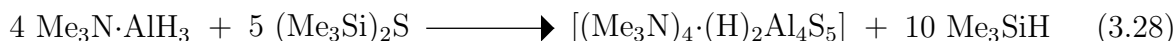


Abb. 3.5: Das Gerüst des schwefelreichen Aluminiumsulfidhydrids, $[(\text{Me}_3\text{N})_4(\text{H})_2\text{Al}_4\text{S}_5]$ (a) besteht aus einer zum B_4O_5 -Skelett des Minerals Borax,^[176–181] $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$, analogen Al_4S_5 -Einheit.^[41] Gleiches gilt für das entsprechende Selenid.^[39] Der Austausch aller Hydridliganden führt zum Trimethylamin-Aluminiumsulfid-Komplex (b) mit Adamantan-artiger Struktur.^[41]

beschriebenen Reaktion hätte alternativ auch zur Bildung eines donorstabilisierten Galliumselenidhydrids $[(\text{Cy}_3\text{P})\cdot\text{HGaSe}]_x$ führen können. Bisher wird in der Literatur allerdings weder ein ternäres Galliumchalkogenidhydrid noch ein davon abgeleitetes Addukt beschrieben. Im Gegensatz dazu sind vom Aluminium einige derartige Verbindungen bekannt. So führt die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3$ mit Selen oder Tellur zur Bildung von basenstabilisierten Aluminiumchalkogenidhydriden, deren Grundgerüst ein Ga_2Y_2 -Vierring ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$) bildet (Abb. 3.4b).^[40] Die in Abbildung 3.5a gezeigten chalkogenreicheren Spezies $[(\text{Me}_3\text{N})_4(\text{H})_2\text{Al}_4\text{Y}_5]$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) sind im Fall des Sulfids^[41] durch die Metathesereaktion von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (Gl. 3.28) oder im Fall des Selenids^[39] durch Ligandenumverteilung in Anwesenheit von N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin zugänglich.



Der Einsatz eines weiteren Äquivalents Hexamethyldisilthian führt zum Austausch aller Hydridliganden am Aluminiumatom. Der so gebildete niedermolekulare Trimethylamin-

Aluminiumsulfid-Komplex mit einem Adamantan-artigen Al_4S_6 -Skelett ist in Abbildung 3.5b gezeigt.^[41]

3.3 Binäre und ternäre Galliumchalkogenide und deren niedermolekulare Derivate

3.3.1 Binäre Galliumchalkogenide

Binäre Chalkogenide mit den Elementen Schwefel, Selen und Tellur sind von allen Elementen der Gruppe 13 bekannt. Während im Fall des Aluminiums, vom Tellurid $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ abgesehen,^[182] unter Normalbedingungen lediglich die vom dreiwertigen Aluminium abgeleiteten Spezies Al_2Y_3 ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) stabil sind, findet man bei den schwereren Homologen aufgrund der zunehmenden Stabilität niedriger Oxidationsstufen eine deutlich größere Vielfalt. So existieren zum Beispiel neben den Chalkogeniden Ga_2Y_3 des dreiwertigen Galliums auch diskrete Phasen der Zusammensetzungen Ga_2Y ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$), GaY ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und Ga_4S_5 , in denen die Metallatome in den Oxidationsstufen +I, +II und / oder +III vorliegen. Die Darstellung der Chalkogenide erfolgt in den meisten Fällen durch die Umsetzung entsprechender Mengen Gallium und Chalkogen in abgeschmolzenen Ampullen bei erhöhten Temperaturen.^[183,184] Ga_2S_3 wird auch beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über Gallium bei 950°C als farbloser Feststoff erhalten.^[185]

Im Festkörper sind die hexagonalen Modifikationen der Gallium(II)-chalkogenide, GaY , isotyp. In allen Fällen ist jedes Galliumatom so von 3 Chalkogenatomen umgeben, daß sich eine Schicht aus gewellten, kondensierten GaY -Sechsringen in Sesselkonformation ergibt. Die Oxidationsstufe +II am Gallium wird dabei durch die Ausbildung von Gallium-Gallium-Bindungen zwischen zwei derartigen Schichten festgelegt. Folglich befindet sich jedes Metallatom in einer tetraedrischen Umgebung aus drei Chalkogen- und einem weiteren Galliumatom. Entlang der c-Achse des Kristallgitters ergibt sich dadurch die Schichtfolge $\dots\text{YGaGaY}, \text{YGaGaY}\dots$ ^[186–191] Die Gallium(III)-chalkogenide, Ga_2Y_3 , können allgemein als komplizierte Defekt-ZnS-Strukturen beschrieben werden, in denen mit ver-

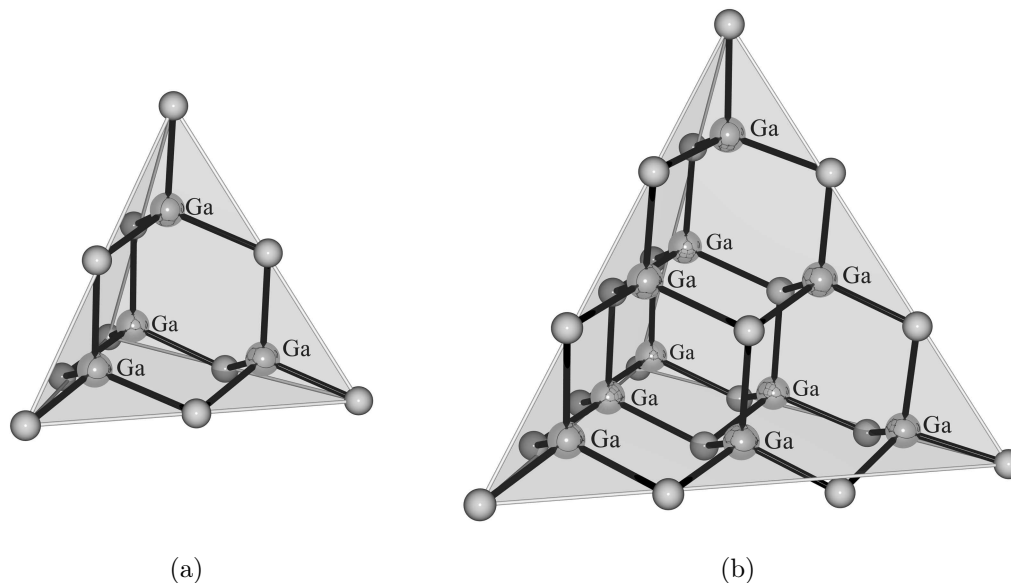


Abb. 3.6: (a) “Künstliches tetraedrisches Atom“ T2 mit zentraler Ga_4S_6 -Einheit. In der Struktur des größeren, supertetraedrischen $[Ga_{10}S_{18}]^{8-}$ -Clusters (b) ist deutlich die Verwandtschaft zum Zinkblendegitter zu erkennen. Die Verknüpfung dieser supertetraedrischen Cluster zu dreidimensionalen, porösen Netzwerken erfolgt durch Sulfidbrücken an den Ecken der Tetraeder.^[197,198] Die Schwefelatome in den Abbildungen sind nicht gekennzeichnet.

brückenden Chalkogenatomen tetraedrisch koordinierte Galliumatome vorliegen.^[183,184] Dabei sind im Fall des Sulfids und des Selenids mehrere polymorphe Formen bekannt. Den geordneten monoklinen Modifikationen, wie zum Beispiel dem α - Ga_2S_3 , liegt ein verzerrtes Wurzitgitter mit regelmäßig unbesetzten Zinkplätzen zugrunde, so daß sich ein dreidimensionales Netzwerk aus gewellten Gallium-Schwefel-Sechsringen ergibt.^[192–194] Die fehlgeordneten hexagonalen und kubischen Modifikationen leiten sich ebenfalls vom Wurzit- oder Zinkblendegitter ab, allerdings mit statistisch unterbesetzten Galliumlagen.^[195,196]

Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich auch mit der Synthese und den strukturellen Verhältnissen in porösen polymeren Netzwerken, deren Grundbausteine binäre Galliumchalkogenidcluster, wie zum Beispiel $Ga_{10}S_{18}^{6-}$ (Abb. 3.6b), sind.^[197,198] Ebenfalls bekannt sind analoge Indiumsysteme und ternäre Systeme, deren Gitter zusätzlich andere Elemente wie Cadmium, Zink, Germanium oder Zinn enthalten.^[197–201] Eine Beschreibung derartiger Strukturtypen geht von Bauelementen aus, denen im Kern Ga_4S_6 -Einheiten mit Adamantan-artiger Struktur zugrunde liegen (Abb. 3.6a) und klassifiziert diese als “künstliches tetraedrisches Atom“ T2. Entsprechend können auch größere, supertetraedrische

Tn-Cluster, wie zum Beispiel $\text{Ga}_{10}\text{S}_{18}^{6-}$, abgeleitet werden.^[199,202] Die Struktur der Cluster kann als geordneter Ausschnitt aus dem kubischen Ga_2S_3 vom Defekt-ZnS-Typ beschrieben werden.^[197,198] Von einem anderen Strukturmotiv wird im Fall einer durch Umsetzung von Gallium, Selen und Ethylendiamin (en) im Autoklaven bei 140°C erhaltenen Verbindung berichtet. Das Produkt, $\text{Ga}_4\text{Se}_7 \cdot (\text{en})_2$, ist aus einer zum Dianion $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ des Minerals Borax analogen Ga_4Se_5 -Einheiten aufgebaut. Jedes Galliumatom ist dabei zusätzlich so von einem verbrückenden Selenatom koordiniert, daß die Ga_4Se_5 -Baugruppen zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft werden.^[203]

3.3.2 Galliumchalkogenidhalogenide

Von den Elementen der Gruppe 13 sind mit wenigen Ausnahmen alle ternären Chalkogenidhalogenide der allgemeinen Formel EYX (E = B, Al, Ga, In, Tl; Y = S, Se, Te; X = Cl, Br, I) bekannt. Doch trotz dieser formal einheitlichen Zusammensetzung sind die Strukturen und Eigenschaften dieser Verbindungsklasse stark vom jeweiligen Metall abhängig. Hierin spiegeln sich auch die allgemeinen Trends des chemischen Verhaltens innerhalb dieser Gruppe des Periodensystems wieder.^[204] Entsprechend der Sonderstellung des Halbmetalls Bor als erstes Element der Gruppe 13 sind hier die Unterschiede am größten. So sind zum Beispiel die Borsulfidhalogenide niedermolekulare und in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Verbindungen, die sowohl in Substanz (Borsulfidchlorid und Borsulfidbromid sind Flüssigkeiten) als auch in Lösung in Form trimerer Moleküle mit planarem Bor-Schwefel-Sechsring vorliegen.^[205–207] Dadurch sind sie organischen Molekülen ähnlicher als den entsprechenden Verbindungen der schwereren Elemente der Gruppe, welche stark hygroskopische und in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Festkörper sind, die bei erhöhten Temperaturen in die binären Elementchalkogenide und die Halogenide zerfallen.^[204] Dieses Verhalten wird auch durch die bisher ermittelten Strukturen der Metallchalkogenidhalogenide, MYX (M = Al, Ga, In, Tl), wiedergegeben, die in allen Fällen einen polymeren Aufbau zeigen. Ein einheitlicher Strukturtyp der Elementchalkogenidhalogenide wird allerdings nicht gefunden, sondern vielmehr eine große strukturelle Vielfalt. Das Spektrum der Strukturen erstreckt sich dabei von ecken- oder kantenverknüpften Tetraedern für die Aluminiumverbindungen^[208] und InTeCl ^[209] über

Strukturen vom CdCl_2 -Typ im Fall der Indiumsulfid- und Indiumselenidchloride und -bromide bis hin zu kanalartigen Strukturen im Fall des Indiumselenidiodids.^[210] Im Fall der Telluridhalogenide des Galliums und des Indiums werden zusätzlich Schichtstrukturen aus kondensierten Metall-Chalkogen 6- oder 4- und 8-Ringen gefunden.^[45, 47, 210, 211]

Das erste Chalkogenidhalogenid des Galliums war ein schon von *Lecoq de Boisbaudran* beschriebenes Oxychlorid der Zusammensetzung $\text{GaOCl} \cdot 2^{1/3} \text{H}_2\text{O}$.^[212] Später wurden dann in einer systematischen Untersuchung von *Hahn* und *Katscher*^[44] die Chalkogenidhalogenide GaYX (Y: S, Se, Te; X: Cl, Br, I), GaSF , sowie die Oxidhalogenide GaOX (X: F, Cl, Br, I) rein dargestellt und durch Aufnahme von Röntgenpulverdiagrammen charakterisiert. Die Phasendiagramme der Systeme GaX_3 - Ga_2Y_3 zeigen, daß es sich bei den meisten Galliumchalkogenidhalogeniden um diskrete, inkongruent schmelzende Verbindungen handelt, deren peritektische Zerfallstemperaturen zwischen 511°C (GaSeCl) und 645°C (GaSBr) liegen.^[45, 46] Nur Galliumsulfidchlorid und Galliumsulfidbromid weisen bei höheren Temperaturen eine Phasenbreite zur halogenreicheren Seite auf.^[46] In diesen Bereich des Phasendiagramms fällt auch eine diskrete, kristalline Phase der Zusammensetzung $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{X}_{11}$ (X: Cl, Br).^[48] Die einzigen bisher strukturell charakterisierten Galliumchalkogenidhalogenide sind GaTeCl und GaTeBr . Die beiden Verbindungen kristallisieren isotyp in Form paralleler, gewellter Ga-Te-Schichten, die in Analogie zum schwarzen Phosphor aus kondensierten Ga-Te-Sechsringen aufgebaut sind. Jedes Galliumatom ist zusätzlich von einem über- oder unterhalb der Schicht stehenden Chlor- oder Bromatom koordiniert und befindet sich damit in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung.^[45, 47]

Die Darstellung der Galliumchalkogenidchloride und -bromide erfolgt üblicherweise in einer typischen Festkörperreaktion durch Erhitzen einer Mischung aus den Gallium(III)-chalkogeniden Ga_2Y_3 und den entsprechenden Galliumtrihalogeniden GaX_3 in abgeschmolzenen Ampullen (Gl. 3.29), während die Iodverbindungen auch direkt aus den Elementen erhalten werden können.^[44]



Eine zur Festkörperreaktion alternative Synthese nutzt die gute Löslichkeit der gemischt-

valenten Gallium(I)-tetrahalogenogallate(III), $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), in aromatischen Kohlenwasserstoffen in Form von Gallium(I)-Arenkomplexen.^[7-11] Die in Gleichung 3.30 gezeigte homogene Reaktion mit elementarem Schwefel in Toluol führt zu Galliumsulfidchlorid und -bromid.^[42,43] GaSCl , GaSeCl und GaSeBr können desweiteren in unreiner Form auch durch die Umsetzung von elementarem Gallium mit den entsprechenden Dichalkogendihalogeniden S_2Cl_2 bzw. Se_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erhalten werden (Gl. 3.31).^[43]



3.3.3 Molekulare Galliumchalkogenide und verwandte Verbindungen

Neben den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Berichten über "polymere" binäre und ternäre Galliumchalkogenide, sind in der Literatur auch eine Reihe von Arbeiten zu finden, die sich mit der Synthese, den strukturellen Verhältnissen und den Eigenschaften molekularer Galliumchalkogenid-Spezies beschäftigen. Einige dieser Verbindungen sind niedermolekulare Ausschnitte aus den oben vorgestellten anorganischen Festkörpern.

So konnte zum Beispiel von *Schmidbaur* und *Ohshita*^[42] gezeigt werden, daß die Zugabe von Pyridin zu einer Suspension des ansonsten in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Galliumsulfidchlorids in Toluol in einer exothermen Reaktion zur Bildung eines in Pyridin löslichen, definierten 1:1 Galliumsulfidchlorid-Pyridin-Addukts $[\text{Py}\cdot\text{GaSCl}]_n$ führt. Dieses Reaktionsprinzip konnte später auch auf andere Galliumchalkogenidhalogenide GaYX ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ausgedehnt werden.^[43] Einkristallröntgenstrukturanalysen der erhaltenen Produkte zeigen, daß es sich bei den Produkten dieser Umsetzungen um trimere Komplexe $[\text{Py}\cdot\text{GaYX}]_3$ mit alternierendem Gallium-Chalkogen-Sechsring in Wannenkonformation handelt. Jedes Galliumatom ist zusätzlich so von einem Pyridinliganden und einem Halogenatom koordiniert, daß es sich in einer quasi-tetraedrischen Umgebung befindet. Relativ zum Ringgerüst befinden sich die Pyridin- und Halogenliganden in den

äquatorialen und axialen Positionen.^[42,43] Die Abbildungen 3.7a und 3.7b zeigen exemplarisch die Pyridinkomplexe des Galliumsulfidchlorids und des Galliumselenidbromids.

Die gleichen Produkte werden auch aus den Galliumtetrahalogenogallaten und Schwefel bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pyridin erhalten. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion dann über eine Schwefel-Insertion in eine Gallium-Gallium-Bindung verläuft.[†] Chalkogen-Insertionen in Ga-Ga-Bindungen sind auch an anderer Stelle nachgewiesen worden.^[223,224] So führt die Umsetzung von Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallan, $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Ga}\}_2$, mit Triethylphosphanchalkogeniden Et_3PY ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) zur Bildung von Verbindungen des Typs $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Ga}\}_2\text{Y}$.

Der Literatur sind neben den oben genannten Pyridinkomplexen der Galliumchalkogenidhalogenide weitere Beispiele für Verbindungen zu entnehmen, deren Grundgerüst ebenfalls ein Gallium-Chalkogen-Sechsring ist. Das neben $[\text{GaSCl}\cdot\text{Py}]_3$ in Abbildung 3.7 gezeigte Komplexanion $[\text{GaSCl}_2]_3^{3-}$ aus der Verbindung $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{GaSCl}_2]_3\cdot\text{THF}$ stellt einen Chloro-Komplex des Galliumsulfidchlorids dar. Dieser wird bei der Umsetzung von Et_4NSH mit Galliumtrichlorid erhalten.^[225] Auch einfache Galliumorganyle, wie zum Beispiel Trimethylgallium, Triethylgallium oder Tri-*tert*-butylgallium, wurden als Ausgangsmaterialien zur Darstellung einer Reihe von Verbindungen mit einem Gallium-Chalkogen-Grundgerüst benützt. Aus der Reaktion von Triethylgallium mit Thioessigsäure und anschließender Umsetzung mit Pyridin geht zum Beispiel ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{Py}\cdot\text{SGa}(\text{SCOCH}_3)]_3$ hervor. Die Struktur dieser Verbindung ist in der räumlichen Anordnung der Liganden am Ring völlig analog zum in Abbildung 3.7a gezeigten Pyridinkomplex des Galliumsulfidchlorids. Anstelle der Chloratome sind Thioacetat-Reste über ihr Schwefelatom an das Galliumatom gebunden.^[226] Galliumorganyle sind auch gegenüber

[†] Während die Ga(I)-Ga(III)-Halogenide, wie bereits erwähnt, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie z. B. Benzol oder Toluol heterovalente Aren-Komplexe bilden,^[7-11] reagieren sie mit Lewis-Basen wie Ethern, Aminen, Phosphanen oder Pyridinen, unter Bildung von homovalenten Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{L}\cdot\text{X}_2\text{Ga}]_2$. Aus Röntgenstrukturanalysen einer Reihe von Komplexen dieses Typs geht hervor, daß der Valenzausgleich über die Bildung einer Gallium-Gallium-Bindung erfolgt.^[12-15,213-218] Im Gegensatz dazu liegen in den Aren-Komplexen, wie auch in den solvatenfreien Festkörpern,^[219-222] diskrete Ga(I)- und Ga(III)-Zentren vor. So bildet $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ mit Benzol einen zentrosymmetrischen Komplex der Zusammensetzung $\{[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ga}]^+[\text{GaCl}_4]^- \}_2$, in dem zwei $[\text{Ar}_2\text{Ga}]^+$ -Einheiten über zwei $[\text{GaCl}_4]^-$ -Einheiten verbrückt sind.^[7]

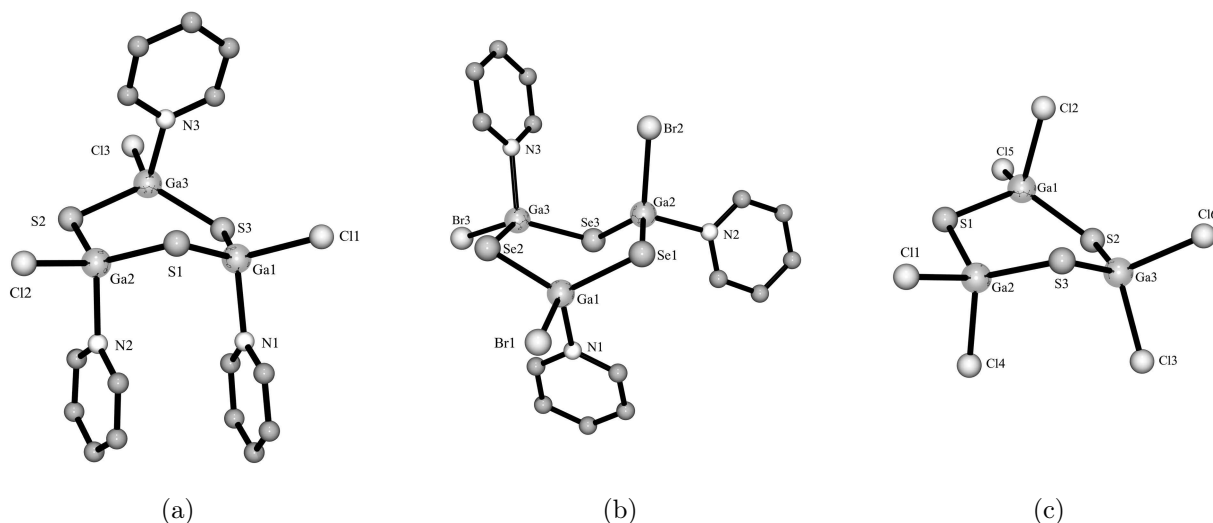


Abb. 3.7: (a) Festkörperstruktur des Pyridinkomplexes $[\text{Py} \cdot \text{GaSCl}]_3$ des Galliumsulfidchlorids. Der Gallium-Schwefel-Sechsring liegt in einer verzerrten Wannenkonformation vor. Die Anordnung kommt der Punktgruppe C_s für Spiegelsymmetrie sehr nahe.^[42] (b) Festkörperstruktur des Pyridinkomplexes $[\text{Py} \cdot \text{GaSeBr}]_3$ des Galliumselenidbromids. Ein Pyridinring ist äquatorial orientiert, die Konformation zeigt keine Symmetrie (Punktgruppe C_1).^[43] (c) Festkörperstruktur des Anions aus $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{GaSCl}_2]_3 \cdot \text{THF}$. Es kann auch als hochsymmetrischer Halogenokomplex des Galliumsulfidchlorids angesprochen werden (C_s in der Wannenkonformation des Kristalls, D_{3h} bei rascher Inversion in Lösung).^[225]

elementaren Chalkogenen und H_2S reaktionsfreudige Verbindungen. Im Fall kleiner Alkylreste, wie Methyl oder Ethyl, wird eine Chalkogen-Insertion in die Gallium-Kohlenstoff-Bindung beobachtet, wobei die Produkte, je nach Reaktionsbedingungen, angeblich den Zusammensetzungen $\text{Ga}[(\text{S-S})\text{R}]_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) und $\text{Ga}[(\text{S-S-S})\text{Et}]_3$ entsprechen.^[227]

Im Fall größerer organischer Reste werden mit Schwefel, Selen und Tellur Verbindungen vom Typ $[\text{RGaS}]_4$ erhalten. Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen^[228–235] und in zwei Fällen auch durch Gasphasenelektronenbeugung^[231,236] konnte gezeigt werden, daß es sich bei diesen Verbindungen um Heterokubane mit alternierender Besetzung der Ecken durch Gallium- und Chalkogenatome handelt. An jedes Galliumatom ist terminal ein organischer Rest gebunden. Am eingehendsten untersucht sind die chemischen Eigenschaften der *tert*-Butyl-Spezies, $[\text{tBuGaS}]_4$.^[237,238] Die Verbindung unterliegt bei erhöhten Temperaturen einer topologischen Reorganisation, die zum Aufbau komplizierter Käfigstrukturen führt.^[237] Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Einwirkung von Trifluormethylsulfonsäure und primären Aminen gemacht.^[238] Die Umsetzung mit Pyridin führt im

Gegensatz dazu in einer exothermen Reaktion zur Spaltung des Heterokubangerüsts unter Bildung des trimeren Komplexes $[\text{Py}\cdot^t\text{BuGaS}]_3$.^[237] Wie im Fall des Pyridin-Addukts von Galliumsulfidchlorid findet man als Grundgerüst einen Gallium-Schwefel-Sechsring mit äquatorialer Orientierung der organischen Substituenten und axialer Anordnung der Pyridinliganden. Die Konformation des Gallium-Schwefel-Rings kann als Twist-Wannen-Konformation beschrieben werden. Die Methyl- und Ethylverbindungen, $[\text{Py}\cdot\text{RGaS}]_3$ werden in ähnlicher Weise durch Auflösen von $\text{Ga}(\text{S-S-Me})_3$ bzw. $\text{Ga}(\text{S-S-Et})_3$ in Pyridin erhalten.^[227]

In den meisten der bisher vorgestellten molekularen Galliumchalkogenid-Derivate liegen Chalkogen und Gallium im Verhältnis 1:1 vor. Chalkogenreichere, molekulare Spezies sind nur selten festgestellt worden. Zwei derartige Gallium-Tellur-Verbindungen sind $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][(\text{en})_2\cdot\text{GaTe}_2]$ und $\text{K}[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})_2[\text{GaTe}_3]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.^[239, 240] Beide Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen der seltene Fall terminaler Gallium-Chalkogen-Bindungen realisiert ist. Die erste der beiden Verbindungen entsteht durch kathodisches Auflösen einer Ga_2Te_3 -Elektrode in einer Lösung von Tetraphenylphosphoniumbromid in Ethylendiamin. Im Produkt befinden sich die Galliumatome in einer tetraedrischen Umgebung aus zwei terminalen Telluratomen und zwei monodentat gebundenen Ethylendiaminliganden.^[239] $\text{K}[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})_2[\text{GaTe}_3]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ wird durch Umsetzung von Ga_2Te_3 mit Kalium in Gegenwart von [18]Krone-6 in flüssigem Ammoniak dargestellt. Im Kristallgitter liegt das Gallium in Form isolierter, trigonal-planarer $[\text{GaTe}_3]^{3-}$ -Ionen vor.^[240]

Diskrete Baueinheiten aus den in Abschnitt 3.3.1 behandelten Zeolith-artigen Gallium-Chalkogen-Netzwerken finden sich in den Thiogallaten mit anionischen $[\text{Ga}_4\text{S}_{10}]^{8-}$ -Clustern.^[241, 242] Die Verbindungen werden entweder durch die Umsetzung von Ga_2S_3 mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden im wässrigen Milieu in Form von Hydraten, wie zum Beispiel $\text{K}_8[\text{Ga}_4\text{S}_{10}]\cdot 16 \text{H}_2\text{O}$,^[241] oder alternativ wasserfrei in typischen Festkörperreaktionen aus den Elementen erhalten.^[242] Den Anionen liegt ein Gallium-Schwefel-Adamantankäfig zugrunde, wobei das Gallium jeweils die Brückenkopfpositionen besetzt. Zusätzlich ist jedes Galliumzentrum von einem, terminalen Sulfidion koordiniert und befindet sich so in einer tetraedrischen Umgebung aus vier Schwefelatomen. Die Struktur entspricht damit völlig der eines isolierten "künstlichen tetraedrischen Atoms" T2 wie es in Abbildung

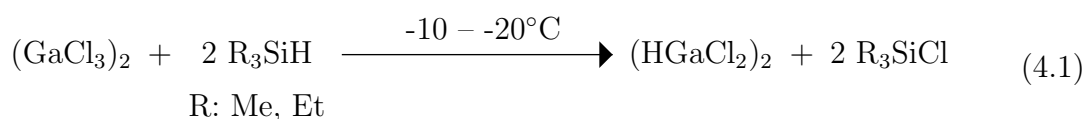
3.6a gezeigt ist. Ein ungeladener Gallium-Schwefel-Adamantankäfig ist dagegen bisher nur in einem Fall bekannt. In $\text{Ga}_4\text{I}_4(\text{SCH}_3)_4\text{S}_2$ bildet das Gallium wiederum alle vier Brückenköpfe. Vier der insgesamt sechs Brücken werden durch die Schwefelatome aus den Thiomethanolat-Liganden gebildet, zwei Brücken sind reine Sulfidbrücken.^[243]

4. EIGENE ERGEBNISSE

4.1 Festkörperstruktur und thermische Zersetzung von Dichlorgallan

4.1.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{HGaCl}_2)_2$

Die Umsetzung von wasserfreiem Galliumtrichlorid mit einer äquimolaren Menge an Trimethylsilan in Abwesenheit eines Lösungsmittels führt bei ca. -20°C zur Bildung von Dichlorgallan (Abschn. 3.1.2.3). Nach Entfernen des entstandenen Trimethylchlorsilans im Vakuum wird $(\text{HGaCl}_2)_2$, **1**, in quantitativen Ausbeuten erhalten.^[32,77] Eine Verbesserung der Synthese stellt der Einsatz des flüssigen und kommerziell erhältlichen Triethylsilans anstelle des gasförmigen Trimethylsilans dar.^[82]



Das Entfernen des bei der Reaktion entstehenden Triethylchlorsilans hat, aufgrund der thermischen Labilität des Dichlorgallans, bei Temperaturen um 0°C zu erfolgen. Wegen des Siedepunkts von Triethylchlorsilan ($142\text{-}144^\circ\text{C}$) ist dies auch bei kleinen Mengen ein langwieriger Vorgang. Es wurde jetzt gefunden, daß eine vereinfachte Aufarbeitung durch langsames Erwärmen der Reaktionsmischung auf ca. 5°C und anschließendes Abkühlen der entstandenen homogenen Lösung auf -30°C über Nacht erreicht werden kann. Dichlorgallan fällt dabei in Form von großen, farblosen Einkristallen nahezu quantitativ aus der Lösung aus, die durch einfache Filtration vom Chlorsilan abzutrennen sind. Dadurch wurde nun auch eine Kristallstrukturbestimmung möglich.

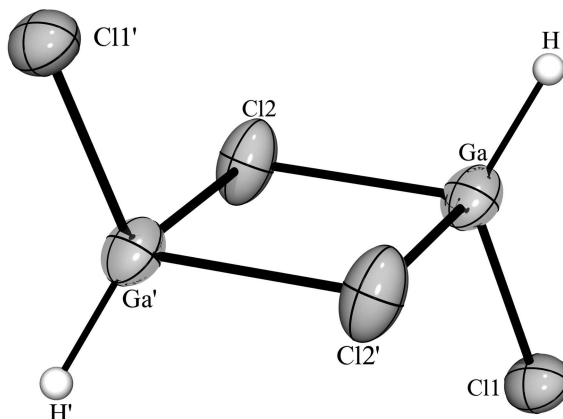


Abb. 4.1: Dimere Struktur von $(\text{HGaCl}_2)_2$, **1** im Festkörper.

Die zur Aufnahme eines röntgenographischen Datensatzes erforderliche Auswahl und Präparation der Kristalle unter einem Polarisationsmikroskop sowie der Transfer auf das Diffraktometer wurden unter einem stetigen Strom von, auf ca. -20°C gekühltem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Diese Maßnahme ist wegen der thermischen Labilität, dem niedrigen Schmelzpunkt und der Luftempfindlichkeit der Verbindung erforderlich. Dichlorgallan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z=4$ Molekülen in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein HGaCl_2 -Monomer, aus dem das in Abbildung 4.1 gezeigte Dimer durch ein kristallographisches Inversionszentrum generiert wird.

Wie bereits in früheren Arbeiten auf der Basis spektroskopischer Beobachtungen vorhergesagt,^[32,83] erfolgt die Dimerisierung dabei über zwei verbrückende Chloratome unter Ausbildung eines Ga_2Cl_2 -Vierrings. Jedes Galliumzentrum ist von einem terminalen Wasserstoff- und Chloratom umgeben, so daß es sich in einer stark verzerrten tetraedrischen Umgebung befindet. Die Wasserstoff- und Chloratome stehen an gegenüberliegenden Seiten des Vierrings jeweils *trans* zueinander. Auf das Molekül können dementsprechend die Symmetrieeoperationen der Punktgruppe C_{2h} angewendet werden. Der Vierring bildet mit den $\text{Ga-Cl}_2\text{-Ga}'$ - und $\text{Cl}_2\text{-Ga-Cl}_2'$ -Winkeln von $90.53(2)^\circ$ bzw. $89.47(2)^\circ$ sowie den Ga-Cl_2 - und $\text{Ga-Cl}_2'$ -Abständen von $2.3165(5)$ bzw. $2.3383(5)$ Å ein nahezu ideales Quadrat. Entsprechend den Erwartungen sind die verbrückenden Gallium-Chlor Abstände damit länger als die terminalen ($\text{Ga-Cl}_1/\text{GaCl}_1'$) mit $2.1538(5)$ Å. Tabelle 4.1 sind alle

Tab. 4.1: Bindungslängen und -winkel von Dichlorgallan, $(\text{HGaCl}_2)_2$, 1.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga-Cl1	2.1538(5)	Cl2-Ga-Cl2'	89.467(18)
Ga-Cl2	2.3165(5)	Ga-Cl2-Ga'	90.533(18)
Ga-Cl2'	2.3383(5)	Cl1-Ga-H	127.3(10)
Ga-H	1.39(2)	Cl2-Ga-H	112.3(10)
		Cl2'-Ga-H	114.1(10)
		Cl1-Ga-Cl2	104.77(2)
		Cl1-Ga-Cl2'	101.98(2)

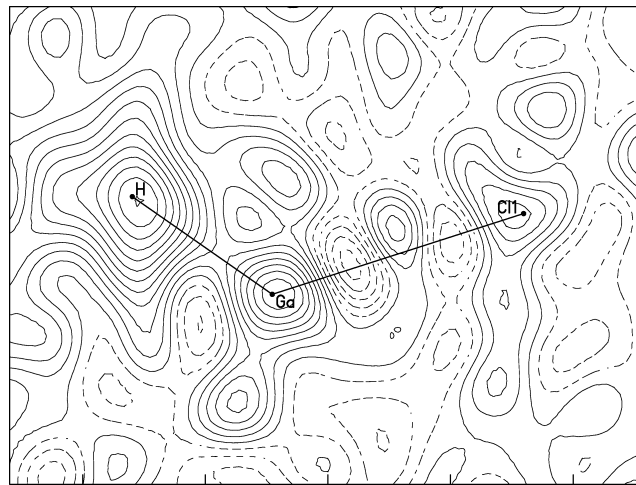


Abb. 4.2: Schnitt durch die Differenz-Elektronendichtekarte von $(\text{HGaCl}_2)_2$ vor der Platzierung und Verfeinerung des Wasserstoffatoms. Die Schnittebene entspricht der als Überlagerung gezeigten H-Ga-Cl1-Ebene mit der endgültig verfeinerten Position des Wasserstoffatoms. Die Konturlinien sind jeweils in einem Abstand von $0.07 \text{ e}/\text{Å}^3$ gezeichnet. Bereiche positiver und negativer Elektronendichte sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien dargestellt. Das Maximum der Elektronendichte liegt bei ca. $0.77 \text{ e}/\text{Å}^3$.

unabhängigen Bindungslängen und -winkel einer dimeren $(\text{HGaCl}_2)_2$ -Einheit zu entnehmen.

Die Lage des Wasserstoffatoms konnte nach der anisotropen Verfeinerung aller Schweratomlagen der größten noch vorhandenen Restelektronendichte zugeordnet und mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern frei verfeinert werden. Abbildung 4.2 zeigt einen Schnitt durch die entsprechende Region der Differenz-Elektronendichtekarte vor der Platzierung des Wasserstoffatoms. Dort ist deutlich die gute Übereinstimmung der endgültig verfeinerten Position des Wasserstoffatoms mit dem höchsten Peak der Differenz-

Tab. 4.2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $(\text{HGaCl}_2)_2$ mit den entsprechenden Parametern der Gasphasenstruktur von $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ ^[34] sowie der Festkörperstrukturen von $(\text{GaCl}_3)_2$, $(\text{MeGaCl}_2)_2$ und $(\text{Me}_2\text{GaCl})_2$.^[108] Aufgeführt sind jeweils die Ga-Cl-Abstände im Ring und die zu den terminal gebundenen Chloratomen. Entsprechend sind jeweils die Cl-Ga-Cl- und Ga-Cl-Ga-Winkel der Ga_2Cl_2 -Vierringfragmente und die exocyclischen X-Ga-X'-Winkel angegeben.

Bindungslängen	$(\text{HGaCl}_2)_2$	$(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ †	$(\text{GaCl}_3)_2$	$(\text{MeGaCl}_2)_2$	$(\text{Me}_2\text{GaCl})_2$
Ga-Cl	2.1538(5)	-	2.112(1)	2.151(1)	-
	-	-	2.091(2)	-	-
Ga-Cl(Ring)	2.3165(5)	2.350(2)	2.290(1)	2.331(1)	2.403(2)
Ga-Cl(Ring)	2.3383(5)	-	-	2.327(1)	2.412(2)
Bindungswinkel					
Cl-Ga-Cl(Ring)	89.467(18)	89.7(5)	90.1(1)	89.1(1)	89.2(1)
Ga-Cl-Ga(Ring)	90.533(18)		89.9(1)	90.9(1)	90.4(1)
X-Ga-X'	127.3(10)	(135.1)	122.2(1)	127.1(1)	139.4(4)

† In der Gasphase.

Elektronendichte zu erkennen. Es ergibt sich ein Ga-H-Abstand von 1.39(2) \AA mit einem exocyclischen H-Ga-Cl1-Winkel von 127(1) $^\circ$.

Unter den Verbindungen der Elemente der Gruppe 13 ist die Selbstorganisation durch Aggregation kleiner, formal unabhängiger Baueinheiten ein weit verbreitetes Phänomen. Häufig an einer derartigen Aggregation beteiligt sind insbesondere die weicheren Halogene Cl, Br und I.^[244] Ein dabei im Fall des Galliums oft anzutreffendes Strukturmotiv ist die Ausbildung von Ga_2X_2 -Vierringen, die oft auch in der Gasphase beständig sind. Einschlägige, dem Dichlorgallan vergleichbare Verbindungen sind das Monochlorgallan, $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$,^[33,34] das Galliumtrichlorid, $(\text{GaCl}_3)_2$,^[107,108,245] sowie die Methylgalliumchloride, $(\text{MeGaCl}_2)_2$,^[108,246,247] und $(\text{Me}_2\text{GaCl})_2$.^[108,248] Während sich die Informationen im Fall des Monochlorgallans lediglich auf die Gasphase beschränken, sind von allen anderen genannten Verbindungen sowohl die Strukturen in der Gasphase als auch im Festkörper bekannt. In Tabelle 4.2 sind zum Vergleich ausgewählte Parameter des Dichlorgallans denen der Festkörperstrukturen der oben genannten Verbindungen sowie der Gasphasenstruktur von $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ gegenüber gestellt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sind die für das Dichlorgallan gefundenen Werte in guter Übereinstimmung mit den Referenzdaten. In allen Fällen sind die verbrückenden Ga-Cl-Abstände im Ring deutlich länger als die ent-

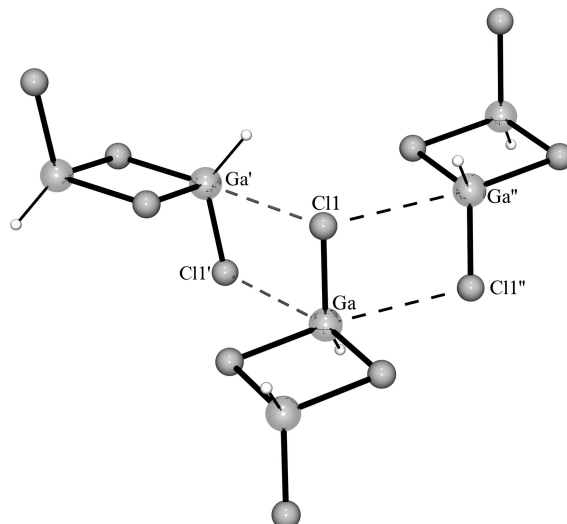


Abb. 4.3: Gezeigt sind die kürzesten intermolekularen Ga-Cl Kontakte: Ga-Cl1'/Ga'-Cl1 3.416 Å und Ga-Cl''/Cl''-Ga 3.297 Å.

sprechenden terminalen Abstände. Der Ring selbst bildet in allen vier Fällen ein nahezu ideales Quadrat. Ausgehend vom Galliumtrichlorid führt die Substitution der terminalen Chloratome durch Hydridliganden oder Methylgruppen zu einer Aufweitung der Gallium-Chlor-Abstände im Ring. Besonders auffällig ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen den Bindungsparametern von $(\text{HGaCl}_2)_2$ und $(\text{MeGaCl}_2)_2$. Der Austausch des Hydridliganden gegen eine Methylgruppe hat offenbar nahezu keinen Einfluß auf die übrigen strukturellen Gegebenheiten. Selbst die exocyclischen H-Ga-Cl- und Me-Ga-Cl-Winkel sind mit $127.3(10)$ und $127.1(1)^\circ$ innerhalb der Standardabweichungen identisch.

Die kürzesten intermolekularen Abstände im Kristallgitter von Dichlorgallan werden jeweils zwischen den terminalen Chloratomen und zwei benachbarten Galliumzentren und entsprechend auch zwischen jedem Galliumatom und zwei benachbarten Chloratomen beobachtet. Eine Abschätzung, ob derartige intermolekulare Abstände bereits eine signifikante Wechselwirkung bedeuten, wird üblicherweise anhand der Summe der van der Waals-Radien der entsprechenden Atome getroffen. Die in der Literatur hierfür tabellierten Werte unterliegen allerdings, aufgrund einer fehlenden einheitlichen Basis zu ihrer Ermittlung, je nach Quelle einer gewissen Schwankung.^[249–253] In der Festkörperstruktur von $(\text{HGaCl}_2)_2$ liegen die in Abbildung 4.3 anhand eines kleinen Ausschnitts aus dem $(\text{HGaCl}_2)_2$ -Gitter gezeigten Abstände mit 3.416 und 3.297 Å deutlich unterhalb der mit

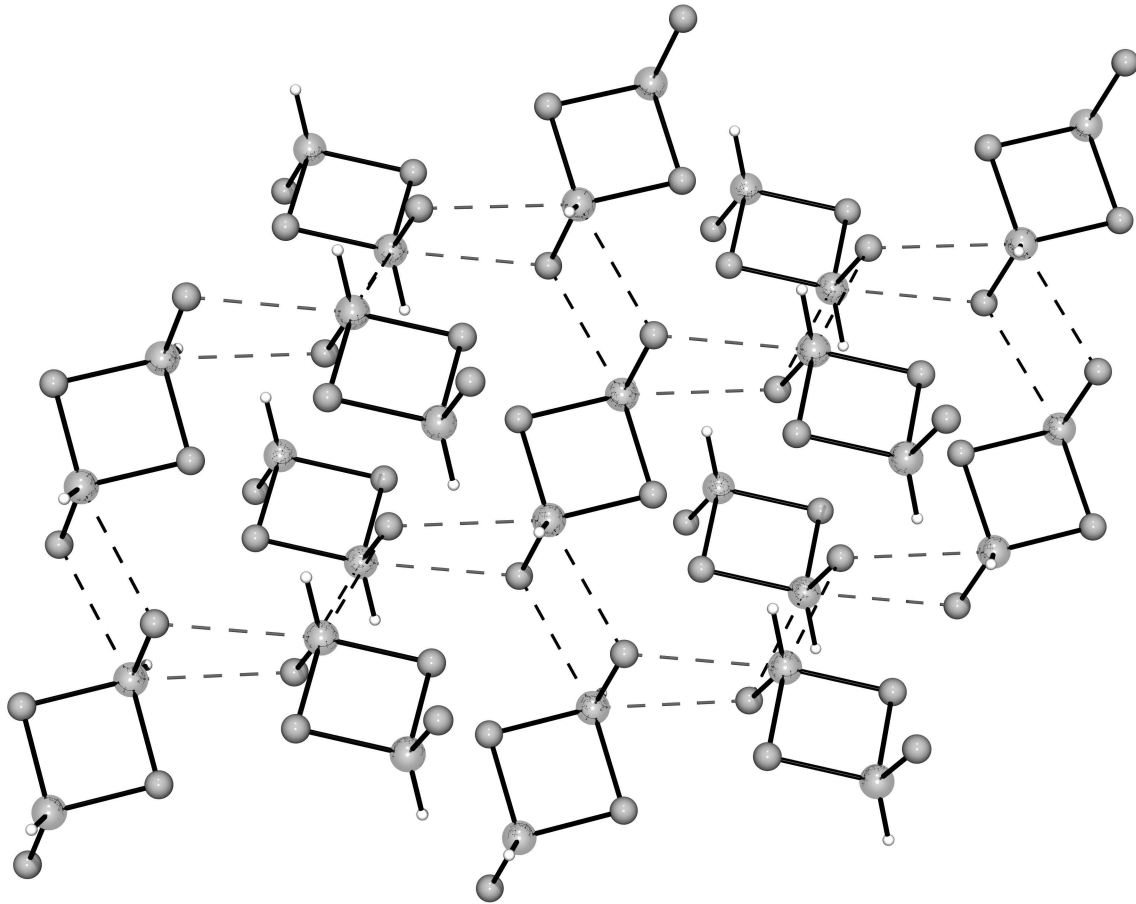


Abb. 4.4: Eine Interpretation der intermolekularen Ga-Cl-Kontakte als schwache Sekundärbindung würde im Kristallgitter von $(\text{HGaCl}_2)_2$ zu gewellten Bändern aus Ga_2Cl_2 -Vierringen mit jeweils zwei kurzen und zwei langen Ga-Cl-Abständen führen. Die längeren (3.416 Å) intermolekularen Ga-Cl-Kontakte sind grau gezeichnet, die kürzeren (3.297 Å) schwarz.

3.62 Å kürzesten in der Literatur zu findenden Summe der van der Waals-Radien von Gallium und Chlor.^[249] Durch die relative Orientierung positiv und negativ polarisierter Atome zueinander dürfte die Hauptursache hierfür eine vorwiegend elektrostatische Anziehung der Kontaktatome sein. Die beiden unterschiedlich langen intermolekularen Abstände (3.419 und 3.297 Å) führen in den $(\text{HGaCl}_2)_2$ -Molekülen zu einer leichten Torsion der Cl1-Ga-Ga'-Ebene gegenüber der Ga-Cl2-Ga'-Ebene des Ga_2Cl_2 -Vierrings. Auf der Seite des kürzeren intermolekularen Abstands stehen diese in einem Winkel von 92.1° zueinander, der entsprechende Winkel auf der Seite des längeren Abstands beträgt damit nur 87.9° . Im Fall idealer C_{2h} -Symmetrie wären die beiden Ebenen genau orthogonal zueinander.

Eine aktuelle Arbeit über die Kristallstrukturen von $(\text{GaCl}_3)_2$, $(\text{MeGaCl}_2)_2$ und $(\text{Me}_2\text{GaCl})_2$ geht ausführlich auf die supramolekulare Aggregation dieser Verbindungen im Kristallverband ein.^[108] Im Fall von $(\text{GaCl}_3)_2$ und $(\text{MeGaCl}_2)_2$ werden dort ähnliche intermolekulare Kontakte, wie sie hier für $(\text{HGaCl}_2)_2$ gefunden werden, im Sinne einer (4+2)-Koordination am Gallium interpretiert. Allerdings sind diese mit 3.727 und 3.715 Å für $(\text{GaCl}_3)_2$ und 3.764 und 3.698 Å für $(\text{MeGaCl}_2)_2$ deutlich länger als beim Dichlorgallan. Die Autoren dieser Arbeit beschreiben die Strukturen von $(\text{GaCl}_3)_2$ und $(\text{MeGaCl}_2)_2$ aufgrund dieser langen, intermolekularen Ga-Cl-Kontakte als zweidimensionale Schichtstrukturen mit einer treppenstufenartigen Anordnung der Moleküleinheiten. Abbildung 4.4 zeigt, wie eine Übertragung dieser Beschreibung auf die Struktur von $(\text{HGaCl}_2)_2$ zu gewellten Bändern aus dimeren Formeleinheiten führt.

4.1.2 Thermische Zersetzung von $(\text{HGaCl}_2)_2$ - Darstellung von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$

Dichlorgallan, **1**, zerfällt bereits unterhalb des Schmelzpunktes langsam zu elementarem Wasserstoff und Galliumtetrachlorogallat. Durch Erhitzen auf 150°C wird das gemischtvalente $\text{Ga}^I[\text{Ga}^{III}\text{Cl}_4]$ in quantitativen Ausbeuten erhalten.



Als vorteilhafte Variation dieses bereits literaturbekanntem^[32,77,81] Verfahrens erwies sich nun das einfache Aufbewahren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für mindestens 36 Stunden. Dabei scheidet sich das Galliumtetrachlorogallat aus der zunächst klaren Lösung von $(\text{HGaCl}_2)_2$ in Triethylchlorsilan in Form von großen, nadelförmigen Kristallen ab. Wegen der Wasserstoffentwicklung, die an der Entstehung von Gasblasen in der Reaktionslösung leicht feststellbar ist, ist das Reaktionsgefäß mit einem geeigneten Druckausgleich zu versehen. Die Reinigung des Produkts kann anschließend durch Filtration und Entfernen anhaftender Spuren von Et_3SiCl im Hochvakuum erfolgen. Bei der Bestimmung der Elementarzelle eines Einkristalls des auf diese Weise dargestellten

Galliumtetrachlorogallats wurde eine mit den Werten aus der Literatur^[219, 221, 222] übereinstimmende orthorhombische Zelle gefunden.

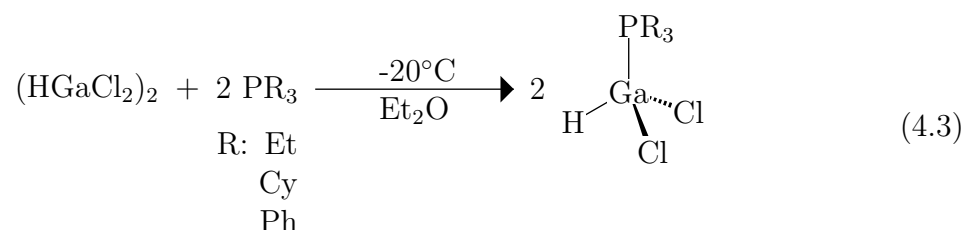
4.2 Reaktionen des Dichlorgallans sowie der Gallium(II)- und Gallium(III)halogenide mit tertiären Phosphinen

4.2.1 Phosphin-Addukte des Dichlorgallans

4.2.1.1 Reaktionen

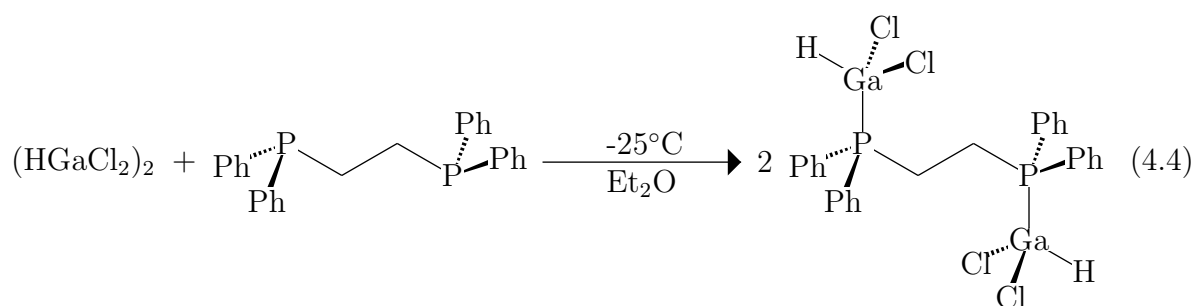
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen von Dichlorgallan mit Triethylphosphin, Et_3P , Tricyclohexylphosphin, Cy_3P , Triphenylphosphin, Ph_3P , Bis(diphenylphosphino)ethan, $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}]_2$ und Trivinylphosphin, Vi_3P , untersucht. Für das Addukt $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$, **4**, ist in der Literatur bereits eine Synthese beschrieben.^[128] Allerdings wurde die Verbindung dort über einen Hydrid-Halogen-Austausch entsprechend Gleichung 3.21 aus $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{GaH}_3$ und $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$ und nicht, wie in der vorliegenden Arbeit, direkt aus $(\text{HGaCl}_2)_2$ und Cy_3P erhalten.

Zur Darstellung der Phosphin-Addukte wird frisch hergestelltes $(\text{HGaCl}_2)_2$ vorsichtig bei Temperaturen unter -20°C in Diethylether gelöst. Anschließend werden langsam zwei Äquivalente des Liganden bei ca. -20°C unter Luftausschluß zugegeben (Gl. 4.3).



Genaugenommen tritt die in Gleichung 4.3 dargestellte symmetrische Spaltung des HGaCl_2 -Dimers bereits beim Auflösen des Dichlorgallans in Ether unter Bildung eines

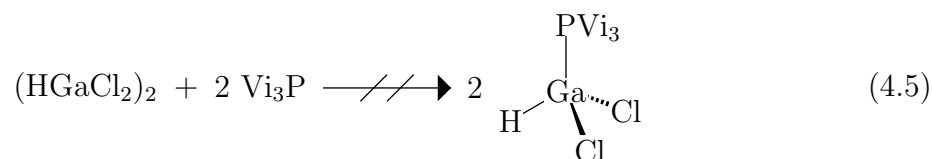
Et₂O·HGaCl₂-Addukts ein. Formal richtiger wäre daher eine Beschreibung der Reaktion als Ligandenaustausch zwischen dem Etherat, Et₂O·HGaCl₂, und dem Phosphin. Da jedoch auch aus nichtkoordinierenden Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Hexan oder Toluol, in denen Dichlorgallan unverändert als Dimer vorliegt,^[32,77] ebenfalls die entsprechenden Addukte R₃P·HGaCl₂ erhalten werden, wird die anschaulichere Darstellung der Reaktion nach Gleichung 4.3 verwendet. Die Wahl von Diethylether als Reaktionsmedium wurde aufgrund von Vorteilen bei der Reaktionsführung und der Isolierung der Reaktionsprodukte getroffen. Die Darstellung des Addukts [CH₂(Ph)₂P·HGaCl₂]₂ mit angepaßter Stöchiometrie, also mit (HGaCl₂)₂ und Ligand im Verhältnis 1:1 (Gl. 4.4).



Die Löslichkeit der entstehenden Addukte in Ether hängt stark vom eingesetzten Liganden ab. Im Fall des Triethylphosphin-Komplexes von HGaCl₂ wird nach der Zugabe des Liganden eine klare Lösung erhalten, aus der das Addukt Et₃P·HGaCl₂ erst durch Abkühlen auf -78°C über Nacht als farbloser Niederschlag ausfällt. Die anderen Addukte, Cy₃P·HGaCl₂, Ph₃P·HGaCl₂ und [CH₂(Ph)₂P·HGaCl₂]₂ sind dagegen auch nach Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließendem längeren Rühren nur begrenzt in Ether löslich. Der größte Teil des Produkts fällt daher bereits bei der Zugabe des jeweiligen Liganden als farbloser Feststoff aus der Reaktionsmischung aus. Die Isolierung von Et₃P·HGaCl₂ erfolgt durch Filtration bei -78°C, Waschen mit kaltem Pentan und anschließendem Entfernen anhaftender Lösungsmittelreste im Hochvakuum. Von allen anderen Komplexen wird die überstehende Lösung bei Raumtemperatur abfiltriert, das Produkt mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zusätzliches, kristallines Produkt kann hier jeweils durch Vereinigen der Mutterlösungen mit den Waschlösungen und anschließendes langsames Abkühlen auf -78°C erhalten werden.

Ein Versuch, durch Zugabe eines weiteren Äquivalents an Triphenylphosphin zu einer Lösung von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ in Et_2O bei Raumtemperatur und anschließendes langsames Abkühlen der Mischung auf -78°C das 2:1-Addukt, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\cdot\text{HGaCl}_2$, darzustellen, führte in Übereinstimmung mit den in der Literatur bereits für die Phosphin-Addukte des Gallans gemachten Beobachtungen (s. S. 22)^[121] nicht zum Erfolg. Aus der Lösung konnten zwar Kristalle isoliert werden, es handelte sich dabei jedoch unverändert um das einfache Addukt $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ (s. Abschn. 4.2.1.4).

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen der hiesigen Arbeitsgruppe^[254–256] zur bisher wenig ausgearbeiteten Chemie des Trivinylphosphins wurde auch versucht, das entsprechende Addukt mit Dichlorgallan, $\text{Vi}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$, darzustellen. Hierzu wurden zwei Äquivalente des Trivinylphosphins bei -78°C zu einer $(\text{HGaCl}_2)_2$ -Lösung in Diethylether gegeben und die Reaktionsmischung anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Ab einer Temperatur von ca. -10°C wurde die Abscheidung eines farblosen Niederschlags beobachtet. Nach dessen Abtrennung aus der Reaktionsmischung erwies sich der erhaltene Feststoff als in allen konventionellen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Elementaranalytischen Daten zufolge stimmt die Zusammensetzung der Substanz gut mit den für $\text{Vi}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ geforderten Werten überein. Im IR-Spektrum des Reaktionsprodukts ist allerdings weder im für Ga-H-Streckschwingungen, noch im für C=C-Doppelbindungen typischen Bereich eine Absorption zu erkennen. Es ist deshalb davon auszugehen, daß in Gegenwart von $(\text{HGaCl}_2)_2$ eine Polymerisation aller Vinylgruppen am Phosphinliganden eingeleitet wird, da bei einer selektiven Hydrogallierung nur einer der Vinylgruppen des Liganden im Produkt immer noch C=C-Doppelbindungen vorhanden sein müssten.



Die Polymerisation ungesättigter Systeme in Gegenwart von Dichlorgallan ist in der Literatur bereits an anderer Stelle beschrieben (Abschn. 3.1.3.1).^[81,90] Gegen die Entstehung einer niedermolekularen Spezies spricht außerdem das Löslichkeitsverhalten des Produkts. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die BH_3 -Addition an Vi_3P nicht

zu einer Aktivierung der Vinyl-Gruppen führt, sondern das entsprechende 1:1 Addukt $\text{Vi}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ als bei Raumtemperatur stabile, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Verbindung isoliert werden kann.^[255, 256]

4.2.1.2 Spektroskopische Charakterisierung der Addukte

Die Charakterisierung der vier Verbindungen erfolgte jeweils durch die Aufnahme ihrer IR-, ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Alle NMR-Spektren wurden in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur aufgenommen. Zusätzlich wurden die Zusammensetzungen durch Elementaranalysen bestätigt und die jeweiligen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse sind im folgenden für jede der drei Verbindungen dargestellt.

$\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$: Mit einem Schmelzpunkt von 4 - 7°C ist die Verbindung bei Raumtemperatur eine hoch viskose Flüssigkeit. Im IR-Spektrum (Abb. 4.5) ist bei 1930 Wellenzahlen die Absorption der Ga-H-Streckschwingung als stärkste Bande zu sehen. Wesentlich schwieriger zu erkennen ist dagegen das Signal des an das Gallium gebundenen Wasserstoffatoms im ^1H -NMR-Spektrum. Infolge des Quadrupol-Moments der beiden natürlich vorkommenden Galliumisotope[†] und der dadurch hervorgerufenen Quadrupolverbreiterung ist die Resonanz des Ga-H-Wasserstoffatoms nur als schwaches, stark verbreitertes Signal bei 5.3 ppm zu erkennen. Die Protonen der Methyl- und Methylengruppen des Liganden zeigen dagegen bei 0.67 bzw. 1.12 ppm die erwarteten dt- und dq-Multiplizitäten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ zeigt das Signal der Methylgruppe als Singulett bei 7.0 ppm und das der Methylengruppe als Dublett bei 12.3 ppm. Eine 2J -Kopplung des Methyl-Kohlenstoffatoms mit dem Phosphor wird nicht beobachtet. Die Phosphor-Resonanz des Liganden ergibt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, durch die direkte Nachbarschaft des Phosphoratoms zum Galliumatom, ein deutlich verbreitertes Singulett

[†] Natürlich vorkommendes Gallium besteht aus zwei Isotopen, ^{69}Ga und ^{71}Ga , der Häufigkeit 60.108 bzw. 39.892 %, die beide einen Kernspin von $\frac{3}{2}$ und ein Quadrupolmoment von 0.17 bzw. 0.10 barn haben.

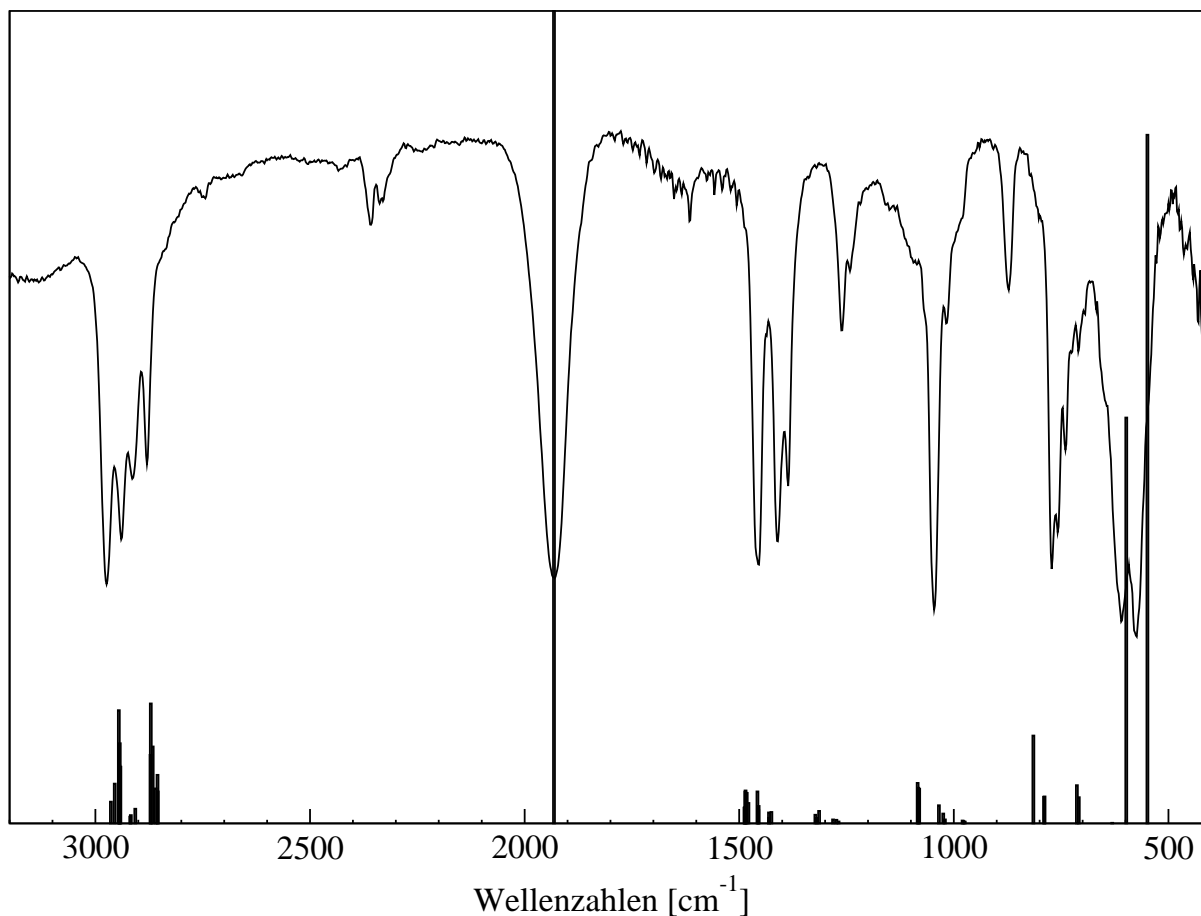


Abb. 4.5: Als Film zwischen KBr aufgenommenes Infrarotspektrum von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ (oben). Die Ga-H-Streckschwingung ist bei 1930 cm^{-1} deutlich als stärkste Bande im Spektrum erkennbar. Ebenfalls dargestellt ist das, aus einer Frequenzanalyse der theoretisch berechneten Struktur von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ erhaltene, simulierte IR-Spektrum (unten). Die simulierten Frequenzen sind mit einem Faktor von 0.92 skaliert (siehe hierzu auch Abschn. 4.2.1.6).

bei -9.1 ppm. Relativ zu dem des freien Et_3P bei -20 ppm ist es in Richtung des tieferen Feldes verschoben.

$\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$: Die für $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ erhaltenen Daten stimmen gut mit den bereits in der Literatur^[128] für diese Verbindung veröffentlichten überein. Mit einer Zersetzungstemperatur von 174°C ist die Substanz bei Raumtemperatur sehr stabil und unbegrenzt lagerbar. Die Absorption der Ga-H-Streckschwingung ist im IR-Spektrum ebenfalls als sehr starke Bande bei 1920 Wellenzahlen sichtbar, während hierfür im ^1H -NMR-Spektrum wiederum nur ein stark verbreitertes, schwaches Signal bei 5.1 ppm gefunden wird. Die

Signale der Protonen der Cyclohexyl-Reste sind als einander überlagernde, nicht aufgelöste Multipletts zwischen 0.9 und 2.4 ppm vertreten. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ sind nur die *ipso*- und "*meta*"-Kohlenstoffatome der Cyclohexylringe aufgrund der $^1J(\text{C,P})$ - und $^3J(\text{C,P})$ -Kopplungen mit dem Phosphorkern bei 27.2 und 31.2 ppm zu Dubletts aufgespalten. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der "*ortho*"- und "*para*"-Methylengruppen ergeben dagegen Singulett bei 26.0 und 29.3 ppm. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ zeigt die verbreiterte Resonanz des an das Galliumatom gebundenen Phosphoratoms bei 0.9 ppm gegenüber 9.2 ppm im freien Cy_3P .

$\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$: Diese Verbindung ist gleichfalls eine bei Raumtemperatur stabile Substanz, die sogar kurzzeitig ohne merkliche Veränderung an der Atmosphäre gehandhabt werden kann. Erst bei Temperaturen über 200°C setzt Zersetzung ein. Die starke Bande der Ga-H-Valenzschwingung wird im IR-Spektrum bei 1940 cm^{-1} beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 5.8 ppm die schwache und stark verbreiterte Resonanz des Ga-H-Wasserstoffatoms. Für die Wasserstoffatome des Liganden werden zwei Multipletts höherer Ordnung bei 6.9 und 7.5 ppm gefunden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind bei 134.0, 132.0 und 129.6 ppm die Dubletts der *ipso*-, sowie die der dazu *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatome zu erkennen. Die Resonanz der *para*-Kohlenstoffatome der Aromaten wird vermutlich vom Signal des Lösungsmittels C_6D_6 bei 128 ppm überdeckt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt eine durch die direkte Nachbarschaft zum Galliumatom leicht verbreiterte Phosphor-Resonanz, die mit -8.8 ppm gegenüber 4.3 ppm im freien Liganden in Richtung des höheren Feldes verschoben ist.

$[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$: Das IR-Spektrum der erst ab 210°C merkliche Zersetzungserscheinungen zeigenden Verbindung läßt eine sehr starke Absorption in dem für Ga-H-Streckschwingungen typischen Bereich bei 1951 cm^{-1} erkennen. Die Resonanz der Ga-H-Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum erscheint wiederum nur als schwaches, stark verbreitertes Signal bei 6.2 ppm. Sowohl das ^1H -, wie auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind mit der in Gleichung 4.4 vorgeschlagenen Struktur der Zielverbindung $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ in Einklang. Wie für eine gleichartige Koordination der beiden Phosphorzentren an jeweils eine HGaCl_2 -Einheit gemäß Typ **II** aus Schema 3.7 erwartet,

wird im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signal für die beiden CH_2 -Gruppen der Ethylenbrücke bei 2.48 ppm gefunden. Die Phenylsubstituenten an den Phosphorzentren zeigen ebenfalls die bereits beim Ph_3P -Addukt beobachteten zwei Multipletts bei 7.0 und 7.4 ppm für die *meta*- und *para*-ständigen bzw. die *ortho*-ständigen Wasserstoffkerne der Aromaten in einem Intensitätsverhältnis von 3:2. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ sind die Resonanzen des Liganden bei 22.3 ppm für die Ethylenbrücke und bei 129.2, 130.2 und 133.1 ppm für die *meta*-, *ortho*- und *ipso*-Kohlenstoffatome zu beobachten. Mit Ausnahme des zu einem Multiplett aufgespaltenen Signals der *ipso*-Kohlenstoffatome erscheinen alle Resonanzen als Singulets. Das Signal der *para*-Kohlenstoffatome wird wiederum vom Lösungsmittelsignal überdeckt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei -10.4 ppm eine scharfe Phosphorresonanz zu erkennen, in Lösung sind damit beide Phosphorzentren äquivalent. Das Ausbleiben der Quadrupolverbreiterung bei der ^{31}P -Resonanz und das Fehlen von Multiplizitäten bei den ^{13}C -Signalen deutet für die Lösung einen raschen Platzwechsel der Liganden an.

4.2.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$

Über Versuche zur Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ sind in der Literatur keine Angaben enthalten.^[128] Da durch langsamen Abkühlen einer Etherlösung des Komplexes auf -78°C schön geformte, nicht verwachsene Einkristalle erhalten wurden, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Bestimmung der Festkörperstruktur von **4** in Angriff genommen.

Für den von einem Einkristall erhaltenen Datensatz konnte eine Lösung in der monoklinen Raumgruppe Cc gefunden werden. Alle Schweratome waren entsprechenden Elektronendichtepeaks zuzuordnen und ließen sich mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinern. $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ kristallisiert mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle, wodurch sich ein unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit befindet. Nach der anschließenden anisotropen Verfeinerung aller Schweratomlagen und der Einbeziehung aller Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome in idealen Lagen wurde das in Abbildung 4.6 gezeigte Modell erhalten. Auffällig in diesem Stadium der Verfeinerung ($R1 = 0.0599$; $wR2 = 0.1674$) waren die großen Restmaxima Q1 und Q2 in der Differenz-

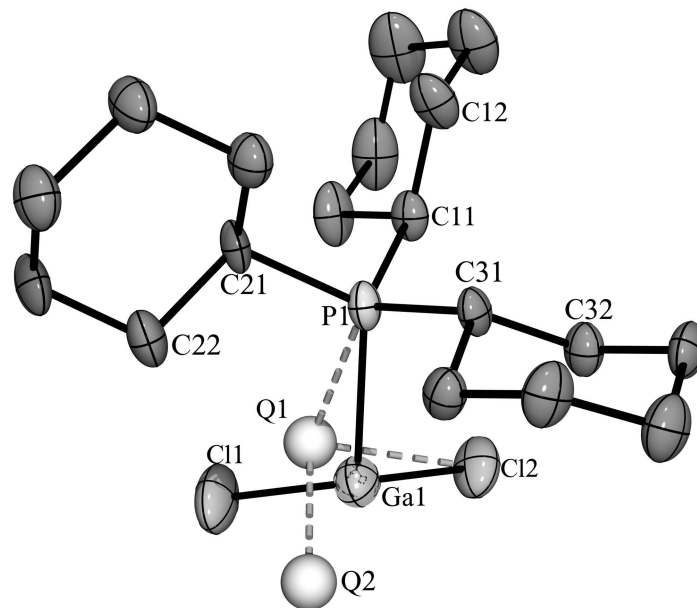


Abb. 4.6: Strukturmodell für $Cy_3P \cdot HGaCl_2$ nach anisotroper Verfeinerung aller Schweratome. Zusätzlich gezeigt sind die zwei, mit $2.67 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für Q1 und $1.29 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für Q2, größten Peaks der Differenz-Elektronendichte. Die entsprechenden Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] betragen: Ga1-Q1 0.892, Ga1-Q2 1.701; Cl1-Ga1-Q1 40.0, Cl2-Ga1-Q1 97.8, P1-Ga1-Q1 75.0, Cl1-Ga1-Q2 86.6, Cl2-Ga1-Q2 136.8, P1-Ga1-Q2 116.2.

Elektronendichtekarte. Das einzige bis dahin noch nicht im Modell vorhandene Atom war das hydridische Wasserstoffatom am Galliumatom. Im Idealfall sollte dieses einem Peak in der Differenz-Elektronendichtekarte zugeordnet werden können. Da für die Struktur eine dem Typ I aus Schema 3.7 entsprechende tetraedrische Anordnung der zwei Chloratome, des Phosphor- und des Wasserstoffatoms am Galliumzentrum zu erwarten war, kam von den beiden in Abbildung 4.6 gezeigten Restelektronendichten aufgrund ihrer räumlichen Lage allenfalls Q2 in Frage. Eine genaue Betrachtung der entsprechenden Winkel zeigte aber, daß diese Position mit einem Cl1-Ga-Q1-Winkel von 86.6° und einem Cl2-Ga1-Q2-Winkel von 136.8° stark von den für eine tetraedrische Koordination des Galliums erwarteten Werten abweichen würde. Zudem schien der Peak Q2 mit $1.29 \text{ e}/\text{\AA}^3$ zu hoch für ein Wasserstoffatom.[†] Zusätzlich auffällig waren die thermischen Auslenkungspara-

[†] In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die Lokalisation und Verfeinerung von Wasserstoffatomen in der Röntgenstrukturanalyse wegen des nur einen streu-wirksamen Elektrons grundsätzlich problematisch ist. Bei an elektronenreiche Atome gebundenen Wasserstoffatomen wird dies zusätzlich durch oft beträchtliche, diffuse Restelektronendichten in deren Umgebung erschwert oder ganz unmöglich gemacht. Zusätzlich sind die röntgenographisch bestimmten Bindungslängen

meter der Chloratome. Normalerweise würde man für die beiden chemisch äquivalenten Atome eine innerhalb der Standardabweichung gleiche thermische Bewegung erwarten. Im vorliegenden Fall wurden jedoch signifikant unterschiedliche Werte gefunden. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter wichen mit $0.065(1) \text{ \AA}^2$ für Cl1 und $0.053(1) \text{ \AA}^2$ für Cl2 deutlich voneinander ab. Entsprechend verhielten sich die anisotropen Auslenkungsparameter, deren Hauptrichtungskomponenten, wie in Abbildung 4.6 zu erkennen ist, nicht die für eine starre und gut lokalisierte GaCl_2 -Einheit zu erwartende einheitliche Bewegung mit möglichst kugelsymmetrischen Schwingungsellipsoiden zeigten.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die vorstehend beschriebenen Auffälligkeiten in der Struktur von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ war eine Fehlordnung der HGaCl_2 -Einheit. Unterstützt wurde diese Vermutung durch die geometrische Analyse der relativen Lagen der beiden größten Restelektronendichten. Ihr Abstand entsprach mit 2.253 \AA der ungefähren Länge einer Gallium-Chlor-Bindung. Testverfeinerungen mit freigegebenen Besetzungsfaktoren für das Galliumatom und die Halogenatome zeigten zusätzlich, daß sowohl die Galliumlage als auch die Lage von Cl1 aus Abbildung 4.6 zu ca. 10 % unterbesetzt waren. Um eine bessere Übereinstimmung des vorliegenden Strukturmodells mit dem gemessenen Datensatz zu erreichen, wurde deshalb versucht, schrittweise eine durch die Rotation der HGaCl_2 -Einheit um die Ga-P-Bindung verursachte Fehlordnung zu modellieren. Der Ausgangspunkt hierfür ist in Abbildung 4.6 anhand der gestrichelten Linien skizziert. Das Ergebnis ist Abbildung 4.7 zu entnehmen. Gegenüber dem ersten Modell aus Abbildung 4.6 wurde dadurch eine deutliche Verbesserung erreicht ($R1 = 0.0370$, $wR2 = 0.0870$). Dies wurde auch durch die wesentlich einheitlichere Form der Schwingungsellipsoide aller Schweratome des Moleküls im Vergleich zu denen aus Abbildung 4.6 deutlich. Alle C-gebundenen Wasserstoffatome waren im fehlgeordneten Modell als Peaks der Restelektronendichte erkennbar und konnten mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die größte noch in der Differenz-Elektronendichtekarte vorhandene Restelektronendichte liegt bei nur noch 0.448 e/\AA^3 .

Wie in der Abbildung gezeigt, ist die HGaCl_2 -Einheit im Kristall über zwei Lagen fehl-

zu H-Atomen stets deutlich kürzer als die mit anderen Methoden bestimmten, da durch die Röntgenbeugung Elektronendichten ermittelt werden. Bei nur einem Elektron im Fall des Wasserstoffs ist das Maximum seiner Elektronendichte immer in Richtung des Bindungspartners verschoben.^[257]

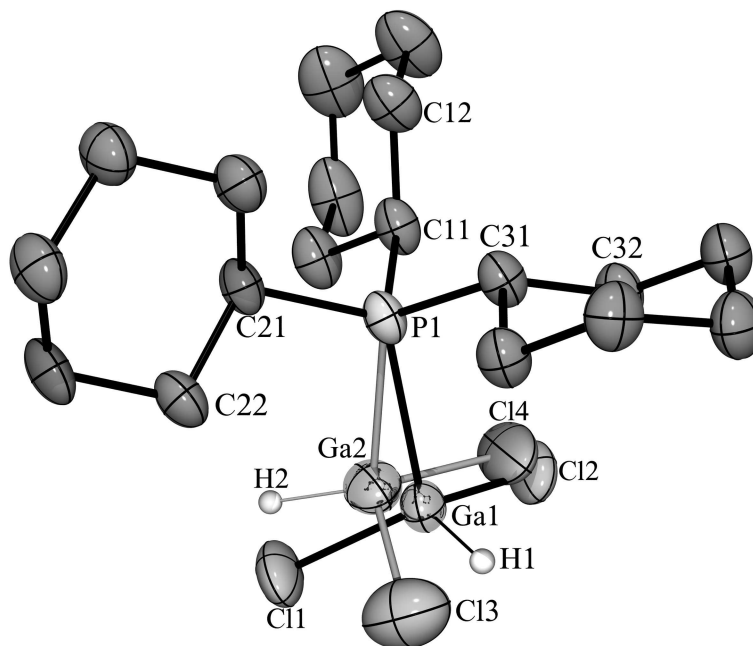


Abb. 4.7: Struktur von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$. Die HGaCl_2 -Einheit ist durch eine Rotation um die Ga-P-Bindung über zwei Lagen fehlgeordnet.

geordnet. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren ergeben, daß die Hauptkomponente (Ga1, Cl1, Cl2, H1) zu ungefähr 87% vorliegt und entsprechend die Lagen der Nebenkompone (Ga2, Cl3, Cl4, H2) nur zu 13% besetzt sind. Die leichte Translation der Nebenkompone in Richtung des Phosphoratoms (P1-Ga1 2.432(1) Å P1-Ga2 2.342(5) Å) des Liganden spiegelt sich auch in der länglichen Form und der Richtung des Schwingungselipsoids von P1 wider. Als einzige Beschränkung wurden alle Ga-Cl-Bindungen einander angeglichen, da sich ansonsten während der Verfeinerung Cl4 auf das räumlich sehr eng benachbarte Cl2 der Hauptkomponente hin bewegte. Dieses Verhalten hatte stets eine zu lange Ga2-Cl4-Bindung und ein nicht positiv definiertes Cl4-Atom zur Folge. Durch die eingeführte Einschränkung wird dies vermieden und ein mit 2.181(8) Å unauffälliger Ga2-Cl4-Abstand erhalten. Auf alle anderen Ga-Cl Abstände hat diese Einschränkung nahezu keine Auswirkung.

Das an das Galliumatom gebundene Wasserstoffatom konnte im Fall der Hauptkomponente einer Restelektronendichte zugeordnet werden und mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Um eine bessere Geometrie zu erhalten, wurden der H1-Cl1- und der H1-Cl2-Abstand einander angeglichen. Die dadurch für das Wasserstoff-

Tab. 4.3: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$. Es sind sowohl die Werte für die Haupt- und die Nebenkomponente angegeben. Die in Klammern dargestellten Abstände und Winkel beziehen sich jeweils auf die fixierten Parameter von H2.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga1-Cl1	2.1816(14)	Cl1-Ga1-Cl2	105.76(7)
Ga1-Cl2	2.1999(17)	Cl1-Ga1-P1	110.92(6)
Ga1-P1	2.4324(11)	Cl2-Ga1-P1	102.24(7)
Ga1-H1	1.46(5)	Cl1-Ga1-H1	115.7(10)
Ga2-Cl3	2.172(8)	Cl2-Ga1-H1	114.4(10)
Ga2-Cl4	2.181(8)	P1-Ga1-H1	107(2)
Ga2-P1	2.342(5)	Cl3-Ga2-Cl4	114.7(9)
(Ga2-H2)	(1.46)	Cl3-Ga2-P1	100.9(5)
		Cl4-Ga2-P1	95.0(7)
		(Cl3-Ga2-H2)	(114.6)
		(Cl4-Ga2-H2)	(114.6)
		(P1-Ga2-H2)	(114.6)

atom erhaltene Geometrie stimmt gut mit den entsprechenden Parametern vergleichbarer und ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersuchter HGaCl_2 -Addukte überein. Für die Nebenkomponente wurde das Wasserstoffatom in einer idealen Lage berechnet und die Länge der entsprechenden Bindung auf den H-Ga-Abstand der Hauptkomponente bezogen.

Die mühsam ermittelte Struktur zeigt, wie erwartet, ein vierfach koordiniertes Galliumzentrum, das verzerrt tetraedrisch von den beiden Halogenatomen, dem Phosphoratom des Liganden und dem hydridischen Wasserstoffatom umgeben ist. In Tabelle 4.3 sind die nach der Verfeinerung des endgültigen Fehlordnungsmodells für die Haupt- und die Nebenkomponente erhaltenen Bindungslängen und -winkel angegeben. Die Gallium-Chlor- und Gallium-Phosphor-Abstände liegen im üblichen Bereich. In der Hauptkomponente ist der Cl1-Ga1-Cl2-Winkel mit $105.76(7)^\circ$ kleiner als der ideale Tetraederwinkel, während der H1-Ga1-Cl1- und der H1-Ga1-Cl2-Winkel mit Werten von $116(1)$ bzw. $114(1)^\circ$ demgegenüber deutlich aufgeweitet sind. [Der entsprechende Cl3-Ga2-Cl4-Winkel liegt in der Nebenkomponente bei $114.7(9)^\circ$ und ist damit deutlich größer als der entsprechende Winkel der Hauptkomponente. Da der Nebenkomponente aber nur ein Anteil von ca. 13 % am Gesamtmodell zukommt, kann diese Abweichung über das Vorliegen der Fehlordnung und

der für die Nebenkomponente damit ohnehin geringen Genauigkeit der Strukturbestimmung begründet werden. Analog dazu sind die mit Werten zwischen $95.0(7)$ und $110.92(6)^\circ$ stark schwankenden Cl-Ga-P-Winkel vermutlich ebenfalls eine Folge der Schwächen des Fehlordnungsmodells, das am Phosphoratom des Liganden nicht mehr weiter aufgelöst werden kann.]

4.2.1.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$

Durch langsames Abkühlen einer nahezu gesättigten Lösung von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ in Diethylether auf -78°C können Kristalle erhalten werden, die zur Aufnahme eines röntgenographischen Datensatzes geeignet sind. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1.1 auf Seite 50 angemerkt, fällt beim Versuch $(\text{Ph}_3\text{P})_2\cdot\text{HGaCl}_2$ durch Abkühlen einer Etherlösung von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ in Gegenwart eines zusätzlichen Äquivalents Ph_3P darzustellen, ebenfalls $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ anstelle von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\cdot\text{HGaCl}_2$ in kristalliner Form aus der Lösung aus. Bereits die Bestimmung der Elementarzellen von Kristallen aus beiden Fraktionen zeigt, daß unter diesen, sich nur wenig unterscheidenden Bedingungen zwei verschiedene polymorphe Formen von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ erhalten werden.

Trikline Modifikation, 5a: Aus einer reinen Diethyletherlösung kristallisiert $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält dementsprechend ein unabhängiges Molekül. Eine ORTEP-Darstellung des endgültigen Strukturmodells ist Abbildung 4.8 zu entnehmen. Wie im Fall der Struktur von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ werden für die thermischen Auslenkungsparameter der beiden an das Galliumatom gebundenen Chloratome auch hier innerhalb der Standardabweichungen signifikant unterschiedliche Werte erhalten. Am einfachsten ist dieser Sachverhalt durch die isotropen Auslenkungsparameter zu verdeutlichen. Für Cl1 wird hier ein Wert von $0.039(1) \text{ \AA}^2$ gefunden, während der von Cl2 mit $0.060(1) \text{ \AA}^2$ deutlich größer ist. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter von Cl2 zeigen, wie an der langgestreckten Form des Schwingungselipsoids in Abbildung 4.8 leicht zu erkennen ist, deutliche Unterschiede in ihren Haupttrichtungskomponenten. Eine Testverfeinerung mit freigegebenem Besetzungsfaktor für Cl2 ergab in Übereinstimmung damit auch, daß

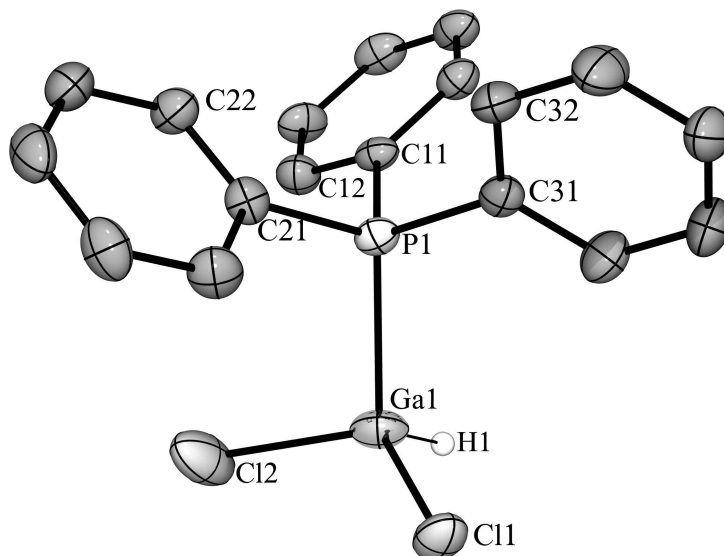


Abb. 4.8: ORTEP-Darstellung der Struktur von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ (trikline Form **5a**). Auffällig sind insbesondere die ungleichförmigen Schwingungsellipsoide der Chloratome und das deutlich anisotrope Verhalten von Cl2.

diese Position zu ca. 8 % unterbesetzt ist. Zusätzlich wird in der Struktur vor der Einbeziehung des an das Gallium gebundenen Wasserstoffatoms ungefähr in dem Raumsegment, in dem dieses sich befinden sollte, die mit $1.25 \text{ e}/\text{Å}^3$ größte noch in der Differenz-Elektronendichtekarte vorhandene Restelektronendichte gefunden ($\text{C11-Ga1-Q1 } 128.2^\circ$, $\text{Cl2-Ga1-Q1 } 97.4^\circ$, $\text{P1-Ga1-Q1 } 114.0^\circ$). Für ein Wasserstoffatom erscheint dieser Wert zu hoch. Der Abstand zum Gallium ist mit 1.85 Å zudem wesentlich länger als der durchschnittliche, aus den in der *Cambridge Structural Database* (CSD)^[258] hinterlegten Strukturen ermittelte kristallographische Ga-H-Abstand, welcher bei 1.51 Å liegt. Details hierzu sind Abbildung 4.9 zu entnehmen. Auf der Basis all dieser Beobachtungen erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß in der Struktur von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ eine ähnliche Fehlordnung der HGaCl_2 -Einheit vorliegt, wie diese auch in der Struktur von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ beobachtet wird (Abschnitt 4.2.1.3). Versuche diese dementsprechend zu modellieren führten allerdings zu keinem sinnvollen Ergebnis. Ein Grund dafür könnte ein geringerer Anteil der fehlgeordneten Spezies am Gesamtkristall sein. Dem Wasserstoffatom konnte dadurch auch kein Peak in der Differenz-Elektronendichtekarte sinnvoll zugeordnet werden. Es wurde deshalb mit einem Ga-H-Abstand von 1.51 Å auf einer idealen Lage berechnet und mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern nach dem

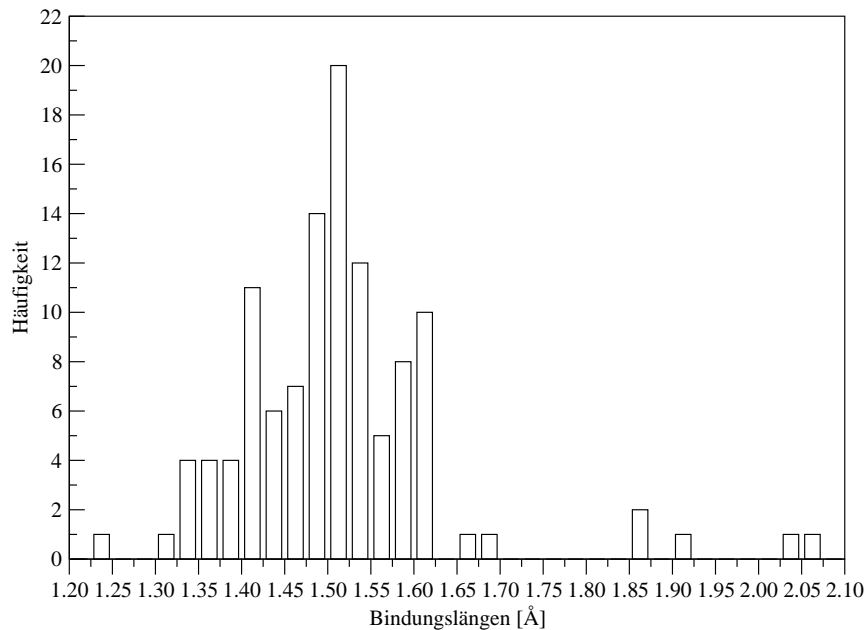


Abb. 4.9: Histogramm der Ga-H-Abstände in Intervallen von jeweils 0.025 \AA auf der Basis von in der Cambridge Structural Database (Stand: Juli 2003) enthaltenen Informationen.^[258] Suchfragment war ein vierfach koordiniertes Galliumatom mit einer Bindung zu einem einfach koordiniertem Wasserstoffatom. Aus den erhaltenen 114 Einzelwerten ergibt sich ein durchschnittlicher Ga-H-Abstand von 1.51 \AA .

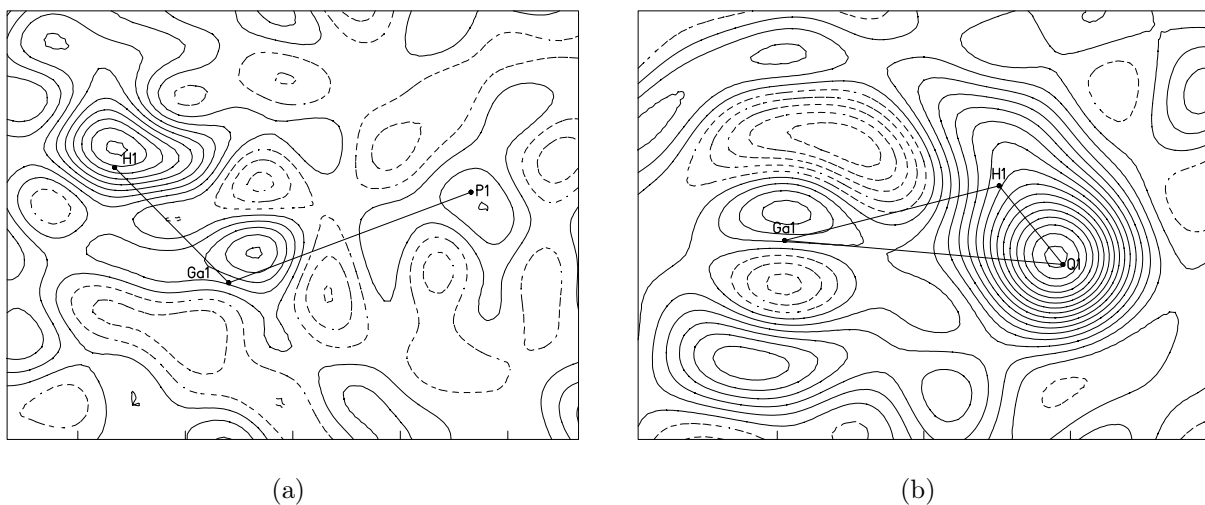


Abb. 4.10: Superposition der H1-Ga1-P1-Ebene (a) und der H1-Ga1-Q1-Ebene (b) des endgültigen Strukturmodells von triklinem $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ (**5a**) mit der entsprechenden Region in der Differenz-Elektronendichtekarte vor der Einbeziehung des an das Gallium gebundenen Wasserstoffatoms in das Modell. Die Konturlinien sind jeweils in einem Abstand von 0.1 e/\AA^3 gezeichnet. Bereiche positiver und negativer Elektronendichten sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien dargestellt. Das Maximum der Elektronendichte liegt in Abbildung (a) bei ca. 0.8 e/\AA^3 und in Abbildung (b) bei ca. 1.5 e/\AA^3 .

Tab. 4.4: Ausgewählte Zell- und Kristallparameter der triklinen und der monoklinen Modifikation von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$, **5**.

	Trikline Modifikation	Monokline Modifikation
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	9.3578(4)	12.5720(1)
b [Å]	9.8923(4)	11.1633(2)
c [Å]	10.9621(2)	12.9621(2)
α [°]	107.4679(15)	90
β [°]	95.1627(15)	90.2700(5)
γ [°]	93.8473(15)	90
Volumen [Å ³]	907.94(7)	1819.15(5)
Z	2	4
Dichte _{ber.}	1.477	1.475

sogenannten “Reitermodell“ verfeinert. Die Abbildungen 4.10a und 4.10b zeigen jeweils eine Überlagerung des endgültigen Strukturmodells mit dem entsprechenden Ausschnitt aus der Differenz-Elektronendichtekarte vor der Einbeziehung des Wasserstoffatoms. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Position des in idealer Lage berechneten H-Atoms gut mit einem Maximum der Restelektronendichte in der H1-Ga1-P1-Ebene übereinstimmt. Ein entsprechender Schnitt durch die mit 93.9° zur H1-Ga1-P1-Ebene nahezu orthogonal orientierte H1-Ga1-Q1-Ebene zeigt allerdings, daß es sich dabei nicht um ein wirkliches Maximum sondern um einen schulterförmigen Ausläufer des höchsten Peaks der Restelektronendichte handelt. Eine weitere Diskussion der Struktur erfolgt zusammen mit der der zweiten Modifikation am Ende dieses Abschnitts.

Monokline Modifikation, 5b: $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ kristallisiert aus einer Etherlösung, die ein zusätzliches Äquivalent Ph_3P enthält, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Damit befindet sich auch in dieser Modifikation ein unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit. Ein Vergleich der beiden Elementarzellen zeigt keine besonderen Auffälligkeiten. So ist zum Beispiel das Volumen der Elementarzelle, wie dies für $Z = 4$ gegenüber $Z = 2$ erwartet wird, in diesem Fall, mit 1819.15(5) Å³ fast exakt doppelt so groß wie das Volumen der triklinen Modifikation mit 907.94(7) Å³. In Übereinstimmung damit sind auch die für das jeweils fertige

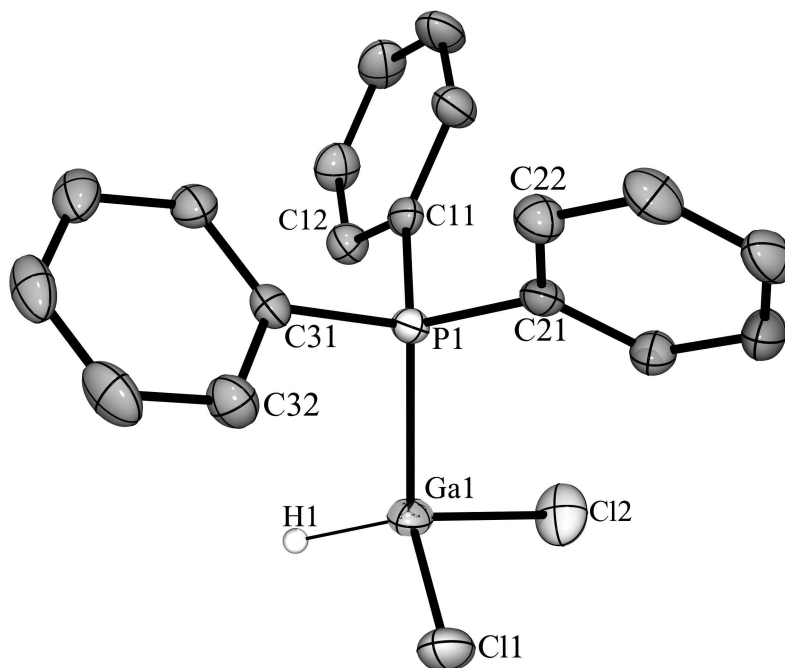


Abb. 4.11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ in der monoklinen Modifikation.

Strukturmodell berechneten Dichten mit 1.475 g/cm^3 und 1.477 g/cm^3 nahezu identisch. Ausgewählte Zell- und Kristallparameter der beiden kristallinen Modifikationen sind einander zum Vergleich in Tabelle 4.4 gegenübergestellt.

Auffälligkeiten bei den thermischen Auslenkungsfaktoren, wie sie bei der Vorstellung der Strukturen von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ und der triklinen Modifikation von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ besprochen wurden, treten bei der monoklinen Modifikation von letzterem nicht auf. Eine Lokalisierung des an das Gallium gebundenen Wasserstoffatoms in der Differenz-Fourierelektronendichtekarte nach der anisotropen Verfeinerung aller Schweratome war jedoch auch bei dem in diesem Fall erhaltenen Datensatz nicht möglich. Grund hierfür ist wiederum eine zu hohe Restelektronendichte mit einem zu großen Abstand zum Gallium. Im Gegensatz zu den anderen Strukturen befindet sich diese jedoch fast exakt auf dem für eine ideale Position des Wasserstoffatoms erwarteten Ga-H-Vektor ($Q1 \ 1.65 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $Q1\text{-Ga1} \ 1.924 \text{ \AA}$, $Q1\text{-Ga1-C11} \ 110.2^\circ$, $Q1\text{-Ga1-Cl2} \ 118.8^\circ$, $Q1\text{-Ga1-P1} \ 111.4^\circ$). Das Wasserstoffatom wurde daher mit einem fixierten isotropen Auslenkungsparameter und dem aus der CSD ermittelten durchschnittlichen Ga-H-Abstand von 1.51 \AA mit einer klei-

Tab. 4.5: Bindungslängen [\AA], -winkel und Torsionswinkel [$^\circ$] der triklinen und der monoklinen Modifikation von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$, **5**. Die in Klammern dargestellten Abstände und Winkel beziehen sich jeweils auf die in idealer Lage berechneten Wasserstoffatome, die entsprechenden Torsionswinkel sind nicht aufgeführt.

Trikline Modifikation					
Bindungslängen		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
Ga1-Cl2	2.1670(15)	Cl2-Ga1-Cl1	107.66(5)	Cl2-Ga1-P1-C11	-87.43(15)
Ga1-Cl1	2.1901(11)	Cl2-Ga1-P1	100.17(5)	Cl1-Ga1-P1-C11	160.95(14)
Ga1-P1	2.4066(11)	Cl1-Ga1-P1	105.26(4)	Cl2-Ga1-P1-C21	31.19(15)
(Ga1-H1)	(1.51)	(Cl2-Ga1-H1)	(114.2)	Cl1-Ga1-P1-C21	-80.43(14)
		(Cl1-Ga1-H1)	(114.2)	Cl2-Ga1-P1-C31	152.02(15)
		(P1-Ga1-H1)	(114.2)	Cl1-Ga1-P1-C31	40.40(15)
Monokline Modifikation					
Bindungslängen		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
Ga1-Cl2	2.1913(7)	Cl2-Ga1-Cl1	106.60(3)	Cl2-Ga1-P1-C11	59.72(8)
Ga1-Cl1	2.1981(7)	Cl2-Ga1-P1	104.73(3)	Cl1-Ga1-P1-C11	171.41(8)
Ga1-P1	2.4038(6)	Cl1-Ga1-P1	103.92(3)	Cl2-Ga1-P1-C21	-63.24(8)
(Ga1-H1)	(1.524(5))	(Cl2-Ga1-H1)	(118.4(10))	Cl1-Ga1-P1-C21	48.45(8)
		(Cl1-Ga1-H1)	(110.8(10))	Cl2-Ga1-P1-C31	175.88(9)
		(P1-Ga1-H1)	(111.2(11))	Cl1-Ga1-P1-C31	-72.43(9)

nen Standardabweichung verfeinert. Abbildung 4.11 zeigt eine ORTEP-Darstellung des endgültig für die monokline Modifikation von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ erhaltenen Strukturmodells.

Diskussion der Molekülstrukturen Die Strukturen der $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ -Moleküle zeigen in beiden Modifikationen die erwartete verzerrt tetraedrische Umgebung des Galliumatoms. Die Phenylringe der Liganden liegen in einer bei Ph_3P häufig beobachteten propellerartigen Anordnung vor. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel beider Modifikationen sind in Tabelle 4.5 wiedergegeben. Die Gallium-Chlor- und Gallium-Phosphor-Abstände liegen im üblichen Bereich. Einzig der Ga1-Cl2-Abstand der triklinen Modifikation ist mit 2.1670(15) \AA etwas kürzer als die übrigen Ga-Cl Abstände beider Modifikationen. Dies kann jedoch auf die generell schlechtere Qualität dieser Struktur mit nicht aufgelöster Fehlordnung und die dadurch stark anisotropen thermischen Auslenkungsparameter von Cl2 zurückgeführt werden. Der Cl1-Ga1-Cl2-Winkel ist mit 107.66 $^\circ$ in der triklinen und 106.60 $^\circ$ in der monoklinen Modifikation, wie in der Struktur von

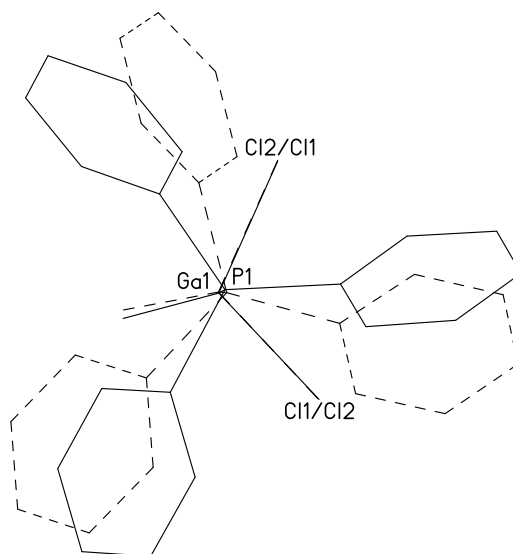


Abb. 4.12: Superposition der Molekülstrukturen der monoklinen und der triklinen Modifikation von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$. Einander überlagert sind die Atome der PGaCl_2 -Einheit. Deutlich erkennbar ist die unterschiedliche Torsion des Ph_3P -Liganden um die Ga-P-Bindung. Die trikline Modifikation ist gestrichelt dargestellt.

$\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ auch, gegenüber dem idealen Tetraederwinkel etwas gestaucht, während die H-Ga-Cl-Winkel aufgeweitet sind.

Die Konformation der Moleküle kann entlang der Ga-P-Bindungen als ethanartig gestaffelt beschrieben werden. Jeder Phenylring des Liganden befindet sich damit relativ zu einem der Chloratome oder zum Wasserstoffatom am Gallium in einer *trans*-Orientierung. Wie die Superposition der $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ -Moleküle aus beiden Modifikationen in Abbildung 4.12 deutlich zeigt, liegen hierin auch die größten Unterschiede zwischen den beiden Modifikationen. Die Torsionswinkel C11-Ga1-P1-C11 und Cl2-Ga1-P1-C31 der monoklinen Modifikation kommen mit $171.41(8)$ bzw. $175.88(9)^\circ$ den für eine ideal-gestaffelte Konformation geforderten 180° sehr nahe. Im Gegensatz dazu weichen die entsprechenden Winkel der triklinen Modifikation mit $160.95(14)$ bzw. $152.02(15)$ deutlich davon ab.

4.2.1.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$

Röntgentaugliche Einkristalle von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ konnten sowohl durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Benzol mit Pentan als auch durch langsames

Abkühlen einer nahezu gesättigten Lösung in Diethylether auf -78°C erhalten werden. In beiden Fällen kristallisiert $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ als Solvat des jeweiligen Lösungsmittels.

Benzol-Solvat $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, **6a:** Aus Benzol/Pentan kristallisiert $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Formeleinheit des Addukts zusammen mit einem halben Molekül Benzol. Die zweite Molekülhälfte von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ wird durch ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke des Liganden generiert. Das Lösungsmittelmolekül wird durch eine kristallographische zweizählige Achse vervollständigt. Eine Zuordnung aller Schweratome zu entsprechenden Peaks der Differenz-Fourierelektronendichte war problemlos möglich. Nach ihrer anisotropen Verfeinerung und der Einbeziehung aller Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome wurde das in Abbildung 4.13 gezeigte Modell erhalten. Wie bei den anderen röntgenographisch untersuchten Addukten des Dichlorgallans fällt in diesem Sta-

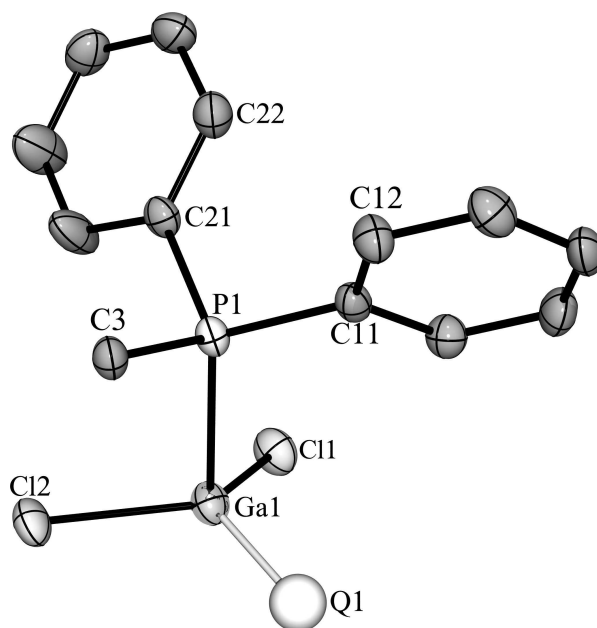


Abb. 4.13: Strukturmodell des Benzol-Solvats $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, **6a**, nach der anisotropen Verfeinerung aller Schweratomlagen und der Einbeziehung aller Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome. Zusätzlich dargestellt ist die größte noch im Modell vorhandene Restelektronendichte mit ca. $2.94 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in einem Abstand von 1.778 \AA zum Gallium. Die entsprechenden Winkel zu den anderen Substituenten betragen: $\text{Cl1-Ga1-Q1 } 111.9^{\circ}$, $\text{Cl2-Ga1-Q1 } 122.6^{\circ}$, $\text{P1-Ga1-Q1 } 105.3^{\circ}$. Gezeigt ist der Inhalt der asymmetrischen Einheit ohne das Lösungsmittelmolekül.

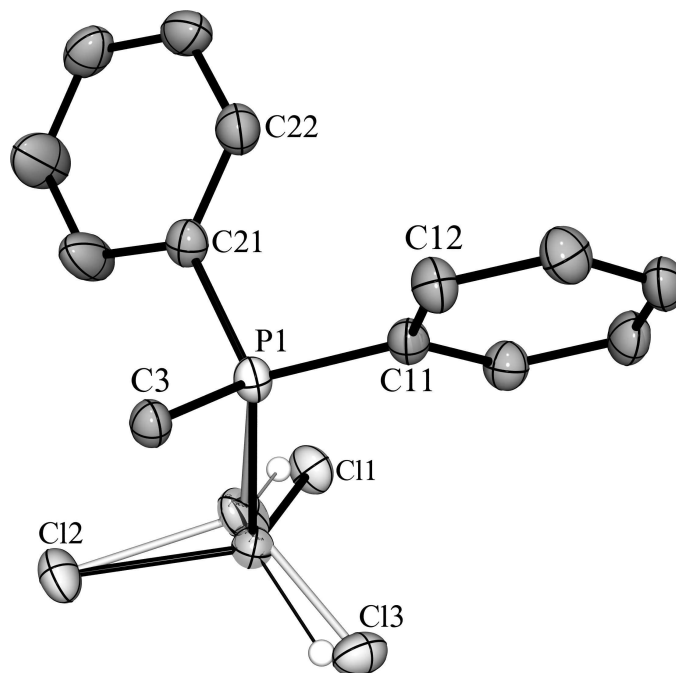


Abb. 4.14: Endgültiges Fehlordnungsmodell für das Benzol-Solvat $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, **6a**. Gezeigt ist die asymmetrischen Einheit ohne das Lösungsmittelmolekül. Der größte im endgültigen Modell noch enthaltene Peak in der Differenz-Fourierelektronendichte liegt nun bei nur noch $0.46 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

dium der Verfeinerung ($R_1 = 0.0472$, $wR_2 = 0.1287$) eine große Restelektronendichte in einem Abstand von ca. 1.778 \AA zum Gallium auf. Eine genauere Analyse der räumlichen Lage ($\text{Cl1-Ga1-Q1 } 111.9^\circ$, $\text{Cl2-Ga1-Q1 } 122.6^\circ$, $\text{P1-Ga1-Q1 } 105.3^\circ$) zeigt jedoch, daß diese Position bei einer tetraedrischen Koordination des Galliumzentrums, für das Wasserstoffatom nicht in Frage kommt. Anders als zum Beispiel in der Struktur von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ sind die Schwingungsellipsoide des Galliumatoms und der daran gebundenen Substituenten jedoch völlig unauffällig. Aufgrund der in der Struktur von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ gefundenen Fehlordnung der HGaCl_2 -Einheit, wurde dennoch auch im vorliegenden Fall versucht, über die schrittweise Entwicklung eines analogen Fehlordnungsmodells eine bessere Übereinstimmung des Strukturmodells mit dem gemessenen Datensatz zu erreichen. Das insgesamt beste Ergebnis ist in Abbildung 4.14 anhand der asymmetrischen Einheit dargestellt ($R_1 = 0.0258$, $wR_2 = 0.0695$). Die HGaCl_2 -Einheit ist also auch im Solvat $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ durch eine Rotation um die Ga-P-Bindung über zwei Lagen fehlgeordnet. Die Besetzungsfaktoren liegen bei ca. 91.3 bzw. 8.7 %. Nur Cl2 ist vollbesetzt, es gehört damit sowohl zur Haupt- als auch zur Nebenkomponente. Wie im Fall der Struk-

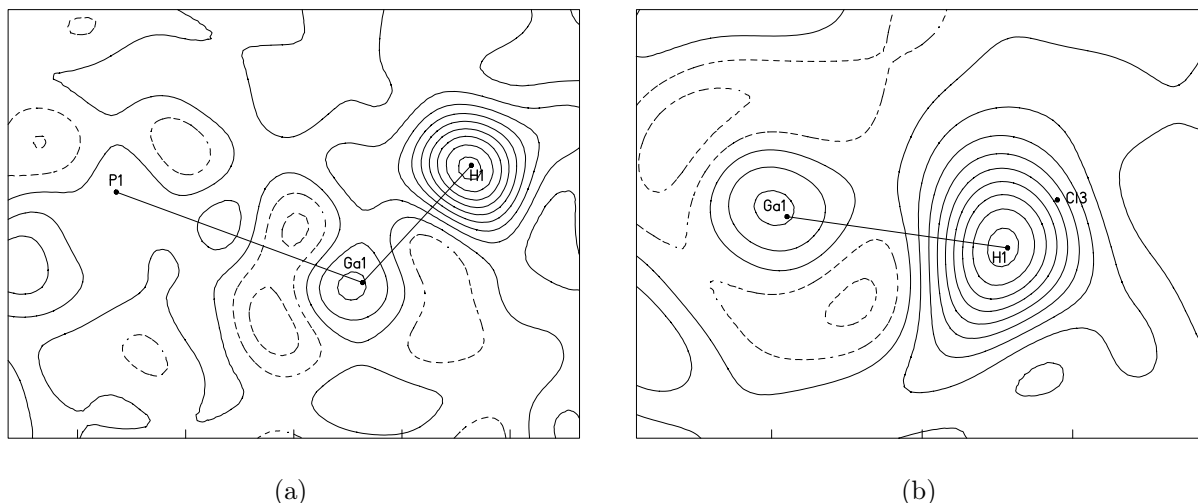


Abb. 4.15: Superposition der H1-Ga1-P1-Ebene (a) und der H1-Ga1-Cl3-Ebene (b) des endgültigen Strukturmodells von **6a** mit der entsprechenden Region in der Differenz-Elektronendichtekarte vor der Einbeziehung des an das Galliumatom gebundenen Wasserstoffatoms in das Modell. Die Konturlinien sind jeweils in einem Abstand von $0.1 \text{ e}/\text{Å}^3$ gezeichnet. Bereiche positiver und negativer Elektronendichten sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien dargestellt. Das Maximum der Elektronendichte liegt in beiden Abbildungen bei ca $0.8 \text{ e}/\text{Å}^3$.

tur von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ wurden auch hier, insbesondere um für die unterbesetzten Lagen möglichst aussagekräftige Geometrien zu erhalten, alle Ga-Cl-Abstände einer Ähnlichkeitsbeschränkung unterworfen. Das Wasserstoffatom der Hauptkomponente konnte, trotz der räumlichen Nähe zu Cl3, einem Maximum in der Differenz-Fourierelektronendichte zugeordnet und ohne geometrische Einschränkungen verfeinert werden. In Abbildung 4.15 sind Schnitte durch die entsprechende Region der Differenz-Elektronendichtekarte dargestellt. Das Wasserstoffatom der Nebenkompone wurde in einer idealen Lage berechnet. Der entsprechende H2-Ga2-Abstand ist über eine Ähnlichkeitseinschränkung auf den entsprechenden H1-Ga1-Abstand der Hauptkomponente bezogen. Eine eingehendere Diskussion der Molekülstruktur selbst erfolgt zusammen mit der des Ether-Solvats $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$, **6b**, am Ende dieses Abschnitts.

Ether-Solvat $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$, **6b:** Als 1:2 Solvat mit Diethylether kristallisiert **6** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ und zwei Molekülen des Lösungsmittels in der Elementarzelle. Damit befindet sich in der asymmetrischen Einheit eine halbe Formeleinheit des Addukts $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$, des-

sen zweite Hälfte durch ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte der CH₂-CH₂-Brücke des Liganden erzeugt wird, zusammen mit einem Molekül Ether. Im Zuge der Strukturverfeinerung traten die selben Probleme wie bei allen anderen Phosphin-Addukten des Dichlorgallans auf. Das in diesem Zusammenhang auffälligste Merkmal ist wieder eine mit 1.72 e/Å³ relativ große Restelektronendichte in einem Abstand von 1.759 Å zum Gallium. Aufgrund der Winkel relativ zu den übrigen Substituenten am Zentralatom (Cl1-Ga1-Q1 105.5°, Cl2-Ga1-Q1 126.2°, P1-Ga1-Cl1 113.3°) kommt diese Position, bei einer tetraedriscen Koordination des Galliumatoms, ebenfalls nicht für einen anderen Substituenten in Frage. Zudem ist der Peak in der Differenz-Elektronendichte zu hoch für ein Wasserstoffatom. Versuche, eine bessere Beschreibung der Struktur über ein Fehlordnungsmo-
dell zu erreichen, führten jedoch zu keinem aussagekräftigen Resultat. Grund hierfür könnte ein geringes Ausmaß der Fehlordnung sein. Gestützt wird diese Annahme durch die im Vergleich zum Benzol-Solvat **6a** mit 1.72 e/Å³ (gegenüber dort 2.94 e/Å³) deutlich kleinere Restelektronendichte. Das an das Gallium gebundene Wasserstoffatom wurde zwar der größten noch vorhandenen Restelektronendichte zugeordnet, der Ga-H-Abstand dann aber auf den durchschnittlichen Ga-H-Abstand aus der CSD fixiert (s. Abb. 4.9). Die H-Cl-Abstände wurden zusätzlich einer Ähnlichkeitsbeschränkung unterworfen, um eine möglichst tetraedrische Umgebung des Galliums zu erhalten. Alternativ hätte das H-Atom in einer idealisierten Lage berechnet werden können. Die symmetriee-
weiterte Struktur von [CH₂(Ph)₂P·HGaCl₂]₂ im Ether-Solvats **6b** ist in Abbildung 4.16 zusammen mit der des Benzol-Solvats **6a** dargestellt.

Diskussion der Molekülstrukturen von 6a und 6b: In den Strukturen der [CH₂(Ph)₂P·HGaCl₂]₂-Formeleinheiten aus dem Benzol-Solvat **6a** und dem Ether-Solvat **6b** fungiert der bidentate Ligand Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ jeweils als Brücke zwischen zwei Galliumzentren. Die Struktur der Moleküle entspricht damit Typ **II** aus Schema 3.7. Abgesehen von dem kristallographischen Inversionszentrum, über das jeweils die zweite Molekülhälfte generiert wird, sind keine weiteren, nichtkristallographischen Symmetrieelemente erkennbar, so daß dem Addukt selbst in beiden Strukturen C_i-Symmetrie zukommt. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel beider Solvate sind in Tabelle 4.6 wiedergegeben. Die Gallium-Chlor- und Gallium-Phosphor-Abstände liegen für die

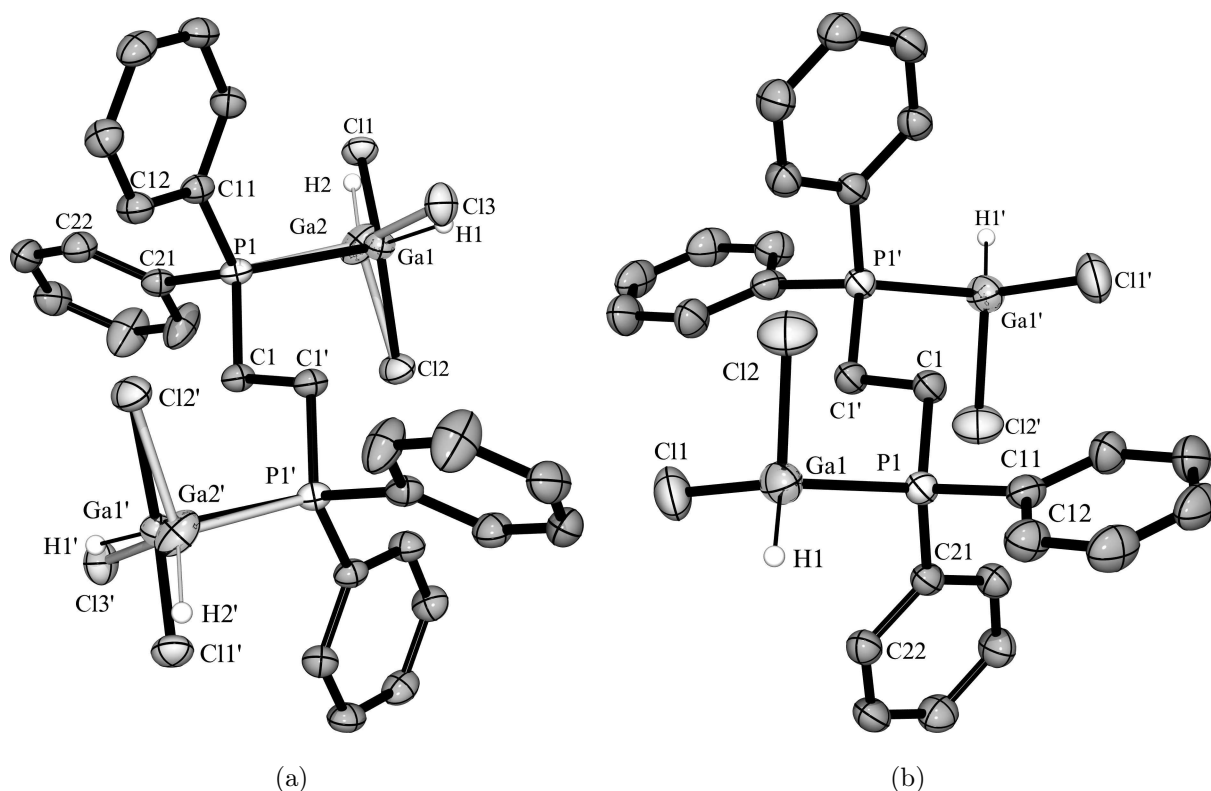


Abb. 4.16: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ aus dem Benzol-Solvat **6a** (a) und dem Ether-Solvat **6b** (b). Die Lösungsmittelmoleküle sind nicht dargestellt.

Hauptkomponente aus **6a** und für **6b** im üblichen Bereich. Die größten Schwankungen werden, aufgrund der Fehlordnung mit einer stark unterschiedlichen Besetzung der beiden Lagen, im Fall des Benzol-Solvats **6a** festgestellt ($\text{Ga1-Cl1} / \text{Ga1-Cl2} = 2.1841(9) / 2.2056(8) \text{ \AA}$; $\text{Ga2-Cl2} / \text{Ga2-Cl3} = 2.192(7) / 2.168(6) \text{ \AA}$; $\text{Ga1-P1} = 2.4263(10) \text{ \AA} / \text{Ga2-P1} = 2.283(11) \text{ \AA}$). Die Geometrie des frei verfeinerten Wasserstoffatoms H1 erscheint mit einem Ga-H-Abstand von $1.48(3) \text{ \AA}$ und H1-Ga-Cl-Winkeln von $115.8(14)$ und $113.8(13)^\circ$ realistisch. Anders als bei den Strukturen von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$, $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ und dem Ether-Solvat **6b** ist im Fall der Hauptkomponente des Benzol-Solvats **6a** der Cl1-Ga1-Cl2-Winkel mit $111.45(4)^\circ$ nicht kleiner als der ideale Tetraederwinkel, er ist aber immer noch kleiner als die entsprechenden H-Ga-Cl-Winkel. Die Orientierung der HGaCl_2 -Einheit relativ zu den Substituenten am Phosphoratom kann entlang der Ga-P-Bindungen mit Cl-Ga-P-C-Torsionswinkeln zu den jeweils *trans*-ständigen Atomen zwischen $159.29(15)$ und $174.30(9)^\circ$ sowohl für **6a** als auch für **6b** als ethanartig gestaffelt beschrieben werden.

Tab. 4.6: Bindungslängen [\AA], -winkel und Torsionswinkel [$^\circ$] des Benzol- und des Ether-Solvats von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$, **6**. Für das fehlgeordnete Benzol-Solvat **6a** sind sowohl die Parameter für die Haupt- als auch für die Nebenkomponekte angegeben. Die Werte von nicht frei verfeinerten Wasserstoffatomen stehen in Klammern, die Torsionswinkel zu den Wasserstoffatomen sind nicht angegeben.

Benzol Solvat 6a					
Bindungslängen		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
Ga1-Cl1	2.1841(9)	Cl1-Ga1-Cl2	111.45(4)	Cl1-Ga1-P1-C11	-78.87(8)
Ga1-Cl2	2.2056(8)	Cl1-Ga1-P1	104.22(3)	Cl2-Ga1-P1-C11	166.88(7)
Ga1-P1	2.4263(10)	Cl2-Ga1-P1	96.93(3)	Cl1-Ga1-P1-C21	45.69(8)
Ga1-H1	1.48(3)	Cl1-Ga1-H1	115.8(14)	Cl2-Ga1-P1-C21	-68.57(8)
		Cl2-Ga1-H1	113.8(13)	Cl1-Ga1-P1-C1	162.70(7)
		P1-Ga1-H1	112.7(14)	Cl2-Ga1-P1-C1	48.44(7)
Ga2-Cl2	2.192(7)	Cl3-Ga2-Cl2	108.9(4)	Cl3-Ga2-P1-C11	48.0(4)
Ga2-Cl3	2.168(6)	Cl3-Ga2-P1	98.1(4)	Cl2-Ga2-P1-C11	159.29(15)
Ga2-P1	2.283(11)	Cl2-Ga2-P1	101.7(4)	Cl3-Ga2-P1-C21	168.0(3)
(Ga2-H2)	(1.48)	(Cl3-Ga2-H2)	(115.4)	Cl2-Ga2-P1-C21	-80.7(2)
		(Cl2-Ga2-H2)	(115.4)	Cl3-Ga2-P1-C1	-77.1(3)
		(P1-Ga2-H2)	(115.4)	Cl2-Ga2-P1-C1	34.2(3)
Ether Solvat 6b					
Bindungslängen		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
Ga1-Cl2	2.1957(10)	Cl2-Ga1-Cl1	106.61(4)	Cl2-Ga1-P1-C11	75.87(9)
Ga1-Cl1	2.1932(8)	Cl2-Ga1-P1	98.37(3)	Cl1-Ga1-P1-C11	-174.30(9)
Ga1-P1	2.4179(8)	Cl1-Ga1-P1	105.17(3)	Cl2-Ga1-P1-C21	-160.80(9)
(Ga1-H1)	(1.534(10))	(Cl2-Ga1-H1)	(115.6(5))	Cl1-Ga1-P1-C21	-50.97(10)
		(Cl1-Ga1-H1)	(114.6(5))	Cl2-Ga1-P1-C1	-40.87(10)
		(P1-Ga1-H1)	(114.9(9))	Cl1-Ga1-P1-C1	68.96(10)

Die Abweichungen vom idealen 180° -Winkel sind hier jedoch bedeutend größer als in der monoklinen Modifikation von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ (S. 65).

Die wesentlichen Unterschiede zwischen den $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ -Molekülstrukturen aus dem Benzol- und dem Ether-Solvat werden durch die Superpositionen, sowohl der Hauptkomponente als auch der Nebenkomponekte aus **6a** mit dem für **6b** erhaltenen Modell in Abbildung 4.17 deutlich. Dabei fällt insbesondere die unterschiedliche Orientierung der HGaCl_2 -Einheit relativ zum Rückgrat des Liganden auf. So weist der an das Gallium gebundene Wasserstoff der mit ca. 91 % vorwiegend besetzten Lage aus **6a** (H1) in der in

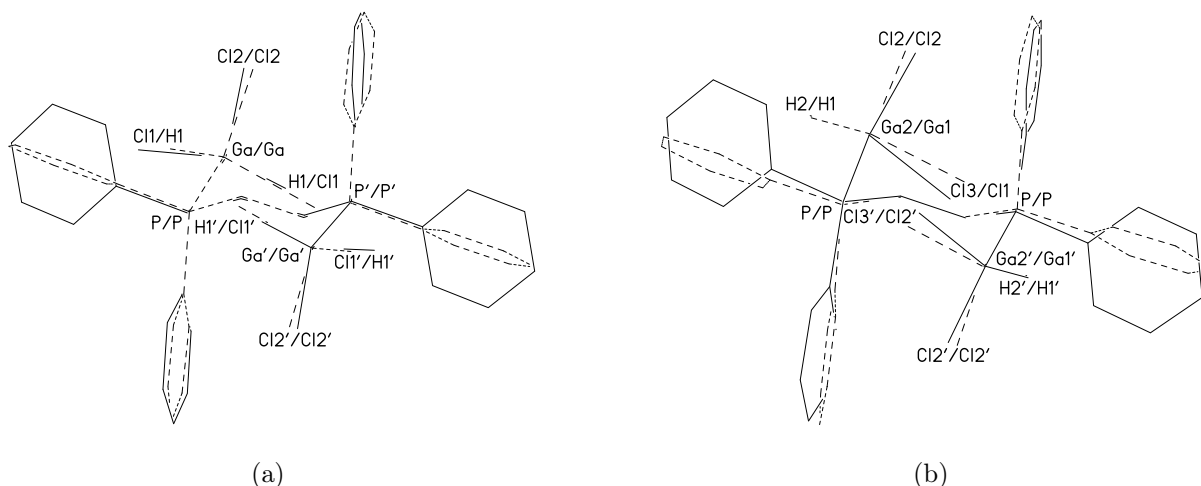


Abb. 4.17: Superposition der Molekülstrukturen von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ aus dem Benzol-Solvat **6a** und dem Ether-Solvat **6b**: (a) Hauptkomponente aus **6a**, (b) Nebenkompente aus **6a**. Überlagert wurden jeweils die beiden Gallium- und die beiden Phosphoratome.

Abbildung 4.17a gewählten Projektion in Richtung des Molekülzentrums, während er in der Struktur von **6b** in die Richtung der Molekülperipherie weist ($\text{H1-Ga1-C1-C1}'$ $13.8^\circ / 150.5^\circ$). Im Gegensatz dazu zeigen das Wasserstoffatom der nur zu ca. 9 % besetzten Lage aus **6a** (H2) und das aus **6b** eine einheitliche Orientierung ($\text{H1-Ga1-C1-C1}'$ $156.0^\circ / 150.5^\circ$, Abb. 4.17b). Jeweils einer der beiden unabhängigen Phenylringe des Liganden ist nahezu deckungsgleich mit einem der Phenylringe des zweiten Solvats, während die Ringebene des zweiten unabhängigen Phenylrests nahezu orthogonal zur Ringebene des entsprechenden Phenylrests aus dem anderen Solvat ausgerichtet ist.

4.2.1.6 *Ab-initio*-Berechnung von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$

Um die für $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ erhaltenen analytischen Daten zu untermauern, wurde eine quantenchemische Berechnung des Addukts mit dem Programmpaket Turbomol^[259] auf RI-MP2-Niveau mit einem SV(P)-Basissatz durchgeführt. Mit dem Ergebnis der konvergierten Geometrieoptimierung wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt, deren Ergebnis keine imaginären Frequenzen ergab. Die erhaltene Struktur repräsentiert daher ein lokales Minimum. In Abbildung 4.5 auf Seite 52 ist das simulierte Infrarot-Spektrum dem experimentell erhaltenen überlagert. Die sehr gute Übereinstimmung beider Spektren ist

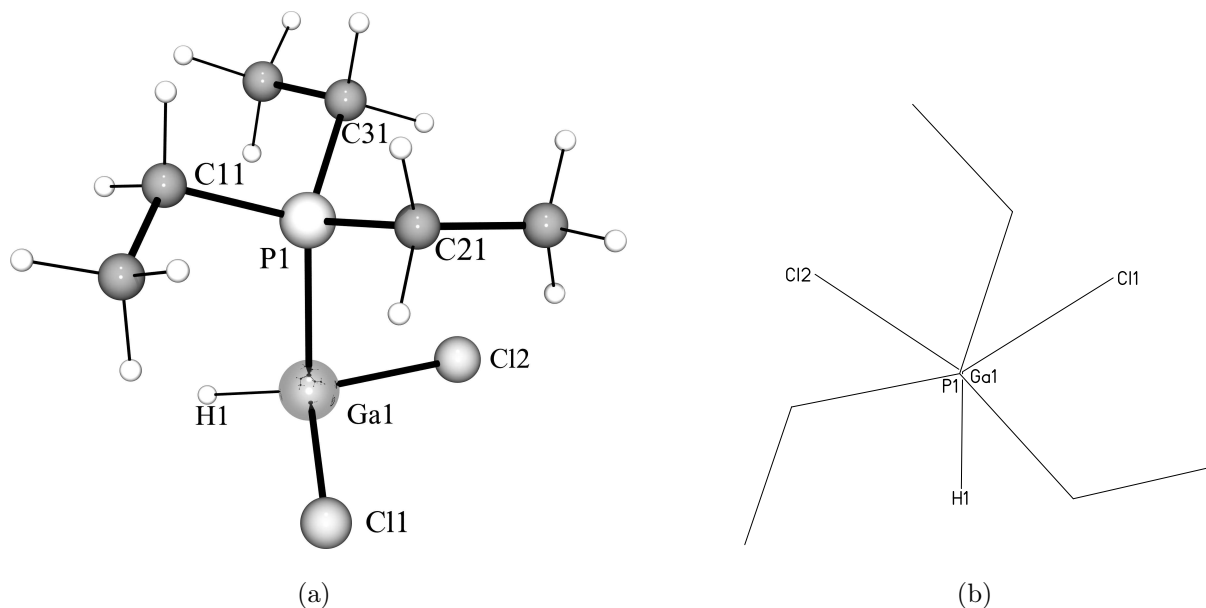


Abb. 4.18: (a): Kugel-Stab-Darstellung der berechneten Minimumsgeometrie von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$; (b): Projektion entlang der Ga-P-Bindung.

deutlich zu erkennen. Die aus der quantenmechanischen Rechnung erhaltene Minimumsgeometrie ist in Abbildung 4.18a dargestellt. In Tabelle 4.7 sind die entsprechenden, für die Koordination am Galliumatom relevanten Parameter aufgeführt. Mit einem Gallium-Phosphor-Abstand von 2.4355 Å und Gallium-Chlor-Abständen von 2.1976 und 2.1978 Å stimmen die berechneten Werte gut mit den korrespondierenden Werten aus den vorher beschriebenen Röntgenstrukturanalysen der Phosphin-Addukte des Dichlorgallans überein. Wie dort ist auch in der berechneten Struktur der Cl1-Ga1-Cl2-Winkel mit 112.95° kleiner als der Cl1-Ga1-H1- oder der Cl2-Ga1-H1-Winkel mit 116.73° bzw. 116.42° , wenngleich dieser Unterschied im Fall der Röntgenstrukturen ausgeprägter zu sein scheint. Bei dem Vergleich berücksichtigt werden muß allerdings die Tatsache, daß in allen Strukturen der Phosphin-Addukte des Dichlorgallans im Kristallgitter Fehlorderungen vorliegen bzw. vermutet werden. Aufgrund dessen sind die entsprechenden Parameter ungenauer bestimmt und unterliegen verhältnismäßig großen Schwankungen. Abbildung 4.18b zeigt eine Projektion der berechneten Minimumsgeometrie von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ entlang der Ga-P-Bindung. In Analogie zu den meisten der kristallographisch untersuchten Phosphin-Addukten wird hier ebenfalls eine um etwa 30° von der ideal gestaffelten Konformation

Tab. 4.7: Ausgewählte Bindungslängen [\AA], -winkel und Torsionswinkel [$^\circ$] der Optimierungsgeometrie von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$.

Bindungslängen		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
Ga1-Cl1	2.1976	Cl1-Ga1-Cl2	112.95	Cl1-Ga1-P1-C11	-79.21
Ca1-Cl2	2.1978	Cl1-Ga1-P1	98.16	Cl1-Ga1-P1-C21	39.77
Ga1-P1	2.4355	Cl2-Ga1-P1	98.24	Cl1-Ga1-P1-C31	159.15
Ga1-H1	1.5570	Cl1-Ga1-H1	116.73	Cl2-Ga1-P1-C11	166.03
		Cl2-Ga1-H1	116.42	Cl2-Ga1-P1-C21	-74.99
		P1-Ga1-H1	110.94	Cl2-Ga1-P1-C31	44.39
				H1-Ga1-P1-C11	43.56
				H1-Ga1-P1-C21	162.54
				H1-Ga1-P1-C31	-78.08

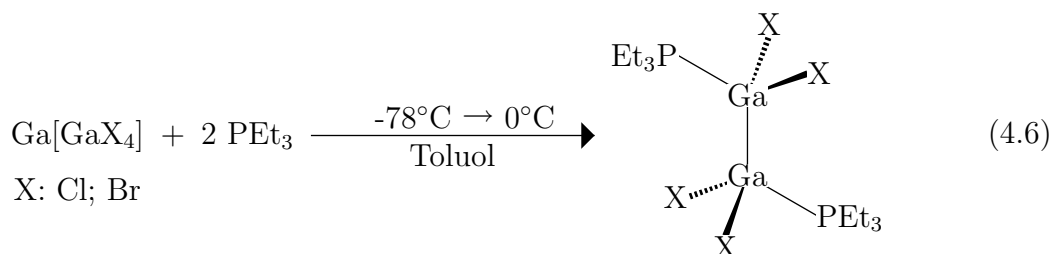
abweichende Anordnung der HGaCl_2 -Einheit relativ zur Et_3P -Einheit gefunden.

4.2.2 Triethylphosphin-Addukte von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$, $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ und $(\text{GaCl}_3)_2$

4.2.2.1 Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ und $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$

Das zur Darstellung eines Triethylphosphin-Addukts benötigte Galliumtetrachlorogallat wird wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben erhalten, während Galliumtetrabromogallat am besten nach einer Literaturvorschrift^[260] aus elementarem Gallium und Quecksilber(II)-bromid zugänglich ist. Donoraddukte der gemischtvalenten Gallium(I)-Gallium(III)-Halogenide sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben (S. 37). In vielen Fällen fungiert der Donorligand auch gleichzeitig als Lösungsmittel. Ein häufig beschrittener Syntheseweg ist dann das Aufkondensieren des Lösungsmittels in großem Überschuß bei tiefen Temperaturen gefolgt von langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur.^[12,15] In Anbetracht des relativ hohen Preises von Triethylphosphin erschien diese Vorgehensweise im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen nicht sinnvoll. Es wurde daher einer Darstellung der Zielverbindungen aus homogener Lösung der Vorzug gegeben. Als Lö-

sungsmittel wurde Toluol gewählt, in dem die Galliumtetrahalogenogallate in Form von Arenkomplexen^[7-11] sehr gut löslich sind. Die Zugabe des Liganden erfolgte, ebenfalls als Lösung in Toluol, tropfenweise bei -78°C . Die dabei entstehende tiefrote Lösung wird beim anschließenden langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wieder farblos. Während der gesamten Reaktion ist darauf zu achten, daß die Reaktionsmischung stets intensiv gerührt wird, da ansonsten leicht eine Disproportionierung der Galliumtetrahalogenogallate eintreten kann. Diese äußert sich in der Abscheidung von grauem, metallischem Gallium. Die auf diese Weise nach Gleichung 4.6 erhaltenen Zielverbindungen $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, **7**, und $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$, $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$, **8**, können aus der homogenen Reaktionslösung durch langsames Abkühlen auf -78°C in Form von farblosen Kristallen in hohen Ausbeuten isoliert werden.



Die Zusammensetzung beider Komplexe wurde durch Elementaranalysen bestätigt. Die in C_6D_6 bei 20°C aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zeigen jeweils ein breites Singulett bei -6.1 ppm (**7**) bzw. -9.8 ppm (**8**). Dementsprechend sind die beiden Phosphinliganden in Lösung äquivalent. Die große Linienbreite ist dabei vermutlich auf eine Quadrupolverbreiterung durch den direkt benachbarten Galliumkern zurückzuführen. In den ^1H -NMR Spektren beider Verbindungen werden jeweils zwei Resonanzen für die Ethylgruppen der Phosphinliganden gefunden. Dabei sind die Signale bei 0.88 ppm (**7**) und 0.90 ppm (**8**) jeweils den Methyl-Wasserstoffatomen und die bei 1.40 ppm (**7**) und 1.48 ppm (**8**) jeweils den Methylen-Wasserstoffatomen zuzuordnen. Gleiches gilt für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren mit den entsprechenden Resonanzen bei 7.43 bzw. 7.51 ppm für die Methyl-Kohlenstoffatome und 12.70 bzw. 12.93 ppm für die Methylen-Kohlenstoffatome. Deutliche Unterschiede zwischen den ^1H -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der beiden Verbindungen sind jedoch im Hinblick auf die Signalmultiplizität erkennbar. Für $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{Cl}_2\text{Ga}\cdot\text{GaCl}_2\cdot\text{PEt}_3$ werden jeweils nur zwei breite Resonanzen mit einem nicht

aufgelöstem Kopplungsmuster beobachtet. Grund hierfür ist wahrscheinlich ein schneller Ligandenaustausch in Lösung. Im Fall von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{Br}_2\text{Ga}\cdot\text{GaBr}_2\cdot\text{PEt}_3$ werden dagegen Resonanzen höherer Komplexität beobachtet, deren Multiplizität nicht mit einem $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystem übereinstimmt, wie es für eine einfache PEt_3 -Einheit zu erwarten wäre. Ursache für diese erhöhte Komplexität ist eine ${}^3J({}^{31}\text{P}\text{-}{}^{31}\text{P})$ Kopplung über die Gallium-Gallium-Bindung. Diese führt zu einem $\text{A}_2\text{XX}'\text{A}'_2$ -Spinsystem ($N = J(\text{AX}) - J(\text{AX}') = 7.2 \text{ Hz}$) für die Methylen- ${}^1\text{H}$ -Resonanzen und für die Methylen- ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen zu einem AXX' -Spinsystem ($N = J(\text{AX}) - J(\text{AX}') = 24.6 \text{ Hz}$).

4.2.2.2 Einkristallröntgenstrukturanalysen von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, und $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$

Röntgentaugliche Kristalle von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ können aus Toluol/Pentan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der zur Röntgenstrukturanalyse verwendete Einkristall von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$ wurde durch langsames Abkühlen einer Lösung der Verbindung in Toluol auf -78°C erhalten. Dabei kristallisiert $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$ als Toluol-Solvat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. In beiden Kristallen befindet sich damit nur eine Hälfte der zweikernigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die zweite Hälfte wird jeweils durch ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte der Gallium-Gallium-Bindung erzeugt. In Abbildung 4.19 sind jeweils die Formeleinheiten der beiden Verbindungen gezeigt. Das im Kristallgitter von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$ zusätzlich enthaltene Toluol ist über ein Symmetriezentrum fehlgeordnet. Nachdem mehrere Versuche das Lösungsmittelmolekül über ein FehlordnungsmodeLL zu verfeinern fehlschlugen, wurden die entsprechenden Streubeiträge über die SQUEEZE-Methode^[261] aus dem Datensatz herausgerechnet. Das gesamte, für Lösungsmittelmoleküle zugängliche Volumen beträgt 341.3 \AA^3 und enthält 59 Elektronen pro Elementarzelle.

Bedingt durch die Symmetrie im Kristallgitter kann die Konformation der Moleküle in beiden Fällen als ethanartig gestaffelt mit zueinander *trans*-ständigen Phosphinliganden beschrieben werden. Die Ga-Ga'-Abstände sind mit $2.4269(5) \text{ \AA}$ für $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ und $2.427(1) \text{ \AA}$ für $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$ innerhalb der Fehlergrenzen identisch und in guter Überein-

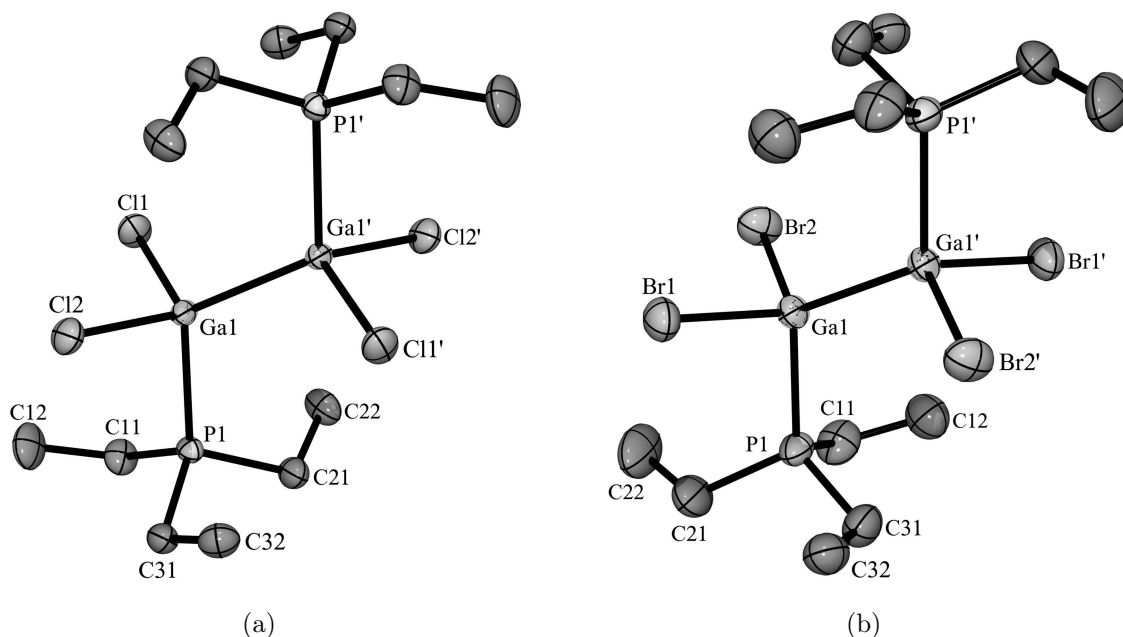


Abb. 4.19: Strukturen von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, **7** (a) und $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$, **8** (b) im Festkörper.

Tab. 4.8: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, **7** und $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$, **8**; X = Cl / Br.

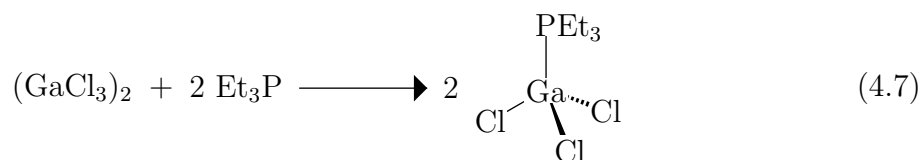
Bindungslängen	7	8	Bindungswinkel	7	8
Ga1-X1	2.2248(6)	2.3680(10)	X1-Ga1-X2	105.46(3)	106.16(4)
Ga1-X2	2.2333(6)	2.3768(10)	X1-Ga1-P1	103.77(2)	102.38(6)
Ga1-P1	2.3943(6)	2.4000(19)	X2-Ga1-P1	98.88(2)	101.75(6)
Ga1-Ga1'	2.4269(5)	2.4269(13)	X1-Ga1-Ga1'	113.51(2)	113.11(5)
			X2-Ga1-Ga1'	115.70(2)	114.32(5)
			P1-Ga1-Ga1'	117.65(2)	117.60(6)

stimmung mit den Werten, die in der Literatur^[12–15, 213–218] für vergleichbare Verbindungen angegeben werden. Jedes Galliumzentrum befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung aus einem Phosphinliganden, zwei Chlor- bzw. Bromatomen und einem Galliumatom der symmetriebezogenen zweiten Molekülhälfte. Eine genauere Betrachtung der Koordinationsgeometrie am Gallium zeigt, daß die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel (109.47°) einer gewissen Systematik folgen. In beiden Verbindungen sind die drei an die Ga-Ga'-Bindung anliegenden Bindungswinkel, mit $113.51(2) - 117.65(2)^\circ$ für $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ und $113.11(5) - 117.60(6)^\circ$ für $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$, jeweils deutlich größer, während die übrigen drei Winkel deutlich kleiner sind ($98.88(2) - 105.46(3)^\circ$ für $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$

und $101.75(6) - 106.16(4)^\circ$ für $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaBr}_2]_2$). Im einzelnen sind alle für die Koordination der Galliumzentren relevanten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 4.8 aufgeführt.

4.2.2.3 Darstellung, Charakterisierung und Kristallstruktur von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$

Als Vergleichsverbindung wurde im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen das Triethylphosphin-Addukt des Gallium(III)-chlorids durch die Umsetzung äquivalenter Mengen an Triethylphosphin und $(\text{GaCl}_3)_2$ dargestellt. Die Reaktion kann als symmetrische Spaltung des dimeren $(\text{GaCl}_3)_2$ beschrieben werden (Gl. 4.7).



Bei einer Durchführung der Reaktion in Diethylether fällt der größte Teil des Produkts direkt bei Zugabe des Liganden zum im Lösungsmittel vorgelegten $(\text{GaCl}_3)_2$ als farbloser, bei $105\text{-}108^\circ\text{C}$ schmelzender Feststoff aus. Das restliche, in Lösung verbliebene Produkt wird durch langsames Abkühlen der überstehenden Lösung auf -78°C in Form großer, farbloser Einkristalle erhalten. Lösungen der Verbindung in Benzol- d_6 zeigen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei 0.73 und 1.20 ppm mit den für das $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystem der Ethylgruppen des Liganden erwarteten dt- und dq-Multiplizitäten. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind bei 6.93 und 12.0 ppm ebenfalls zwei durch die 1J - und 2J -Kopplung zum Phosphor jeweils zu einem Dublett aufgespaltene Signale zu erkennen. Das Singulett der Phosphorresonanz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -4.6 ppm ist durch die direkte Nachbarschaft zum Gallium deutlich quadrupol-verbreitert.

Die aus Diethylether erhaltenen Kristalle von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$ gehören zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie erwartet ist das Galliumatom verzerrt tetraedrisch von einem Phosphoratom und drei Chloratomen umgeben (Abb. 4.20a) Das Molekül selbst hat keine kristallographische Symmetrie, die Abweichungen von einer gestaffelten Konformation entlang der Ga1-P1-Bindung sind allerdings, wie Abbildung 4.20b zeigt, gering. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist, daß entlang derselben

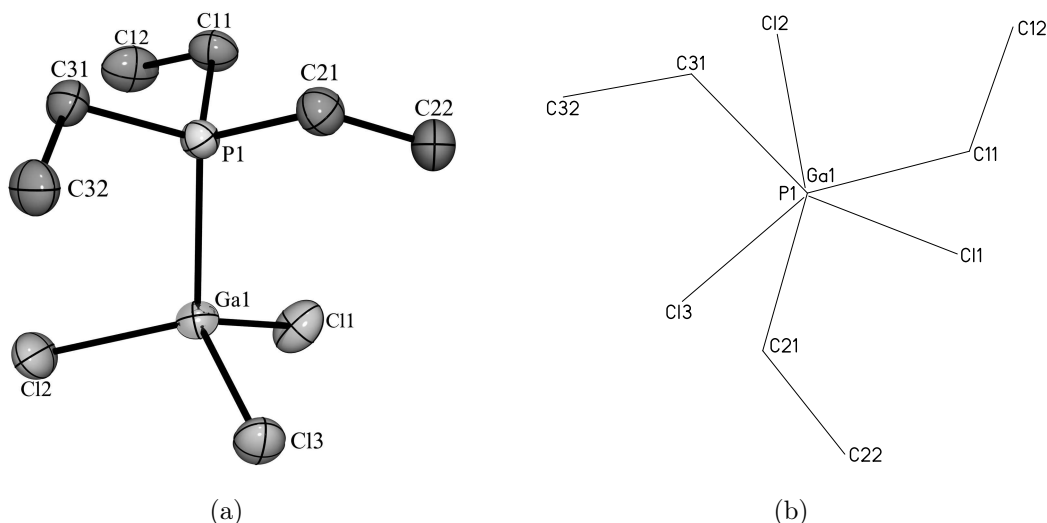


Abb. 4.20: (a): ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$; (b): Die Projektion entlang der P1-Ga1 -Achse zeigt die nahezu ethanartig-gestaffelte Konformation der Moleküle im Kristallgitter.

Tab. 4.9: Bindungslängen [\AA], -winkel und Torsionswinkel [$^\circ$] von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$, **9**.

Bindungslängen		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
Ga1-Cl1	2.1746(5)	Cl1-Ga1-Cl2	111.47(2)	Cl3-Ga1-P1-C11	153.85(7)
Ga1-Cl2	2.1756(5)	Cl1-Ga1-Cl3	108.60(2)	Cl1-Ga1-P1-C31	155.54(7)
Ga1-Cl3	2.1836(5)	Cl2-Ga1-Cl3	110.84(2)	Cl2-Ga1-P1-C21	153.93(7)
Ga1-P1	2.3531(5)	Cl1-Ga1-P1	109.41(2)	Cl1-Ga1-P1-C11	35.33(7)
		Cl2-Ga1-P1	107.656(18)	Cl2-Ga1-P1-C31	34.25(7)
		Cl3-Ga1-P1	108.835(18)	Cl3-Ga1-P1-C21	33.74(7)
				Cl3-Ga1-P1-C31	-85.95(7)
				Cl2-Ga1-P1-C11	-85.95(7)

Bindung eine virtuelle C_3 -Achse verläuft. Ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 4.9 angegeben.

Der Einfluß des Oxidationszustandes auf die Bindungsabstände zum Metall wird beim Vergleich mit der Struktur von $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ (s. o.) deutlich. Im Addukt $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$ sind sowohl der Gallium-Phosphor-Abstand mit 2.3531(5) \AA als auch die drei Ga-Cl-Abstände mit 2.1746(5), 2.1756(5) bzw. 2.1836(5) \AA deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände in der Gallium(II)-Verbindung (s. oben). Die Ga-Cl-Abstände in den Addukten $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ schwanken in einem Bereich von 2.18 - 2.20 \AA und liegen damit zwischen

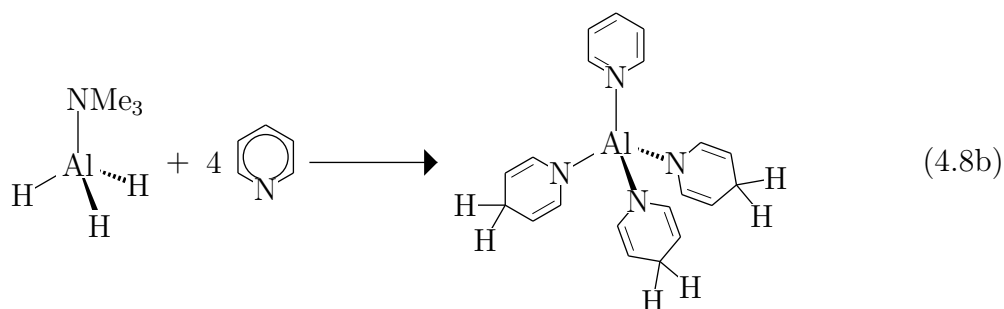
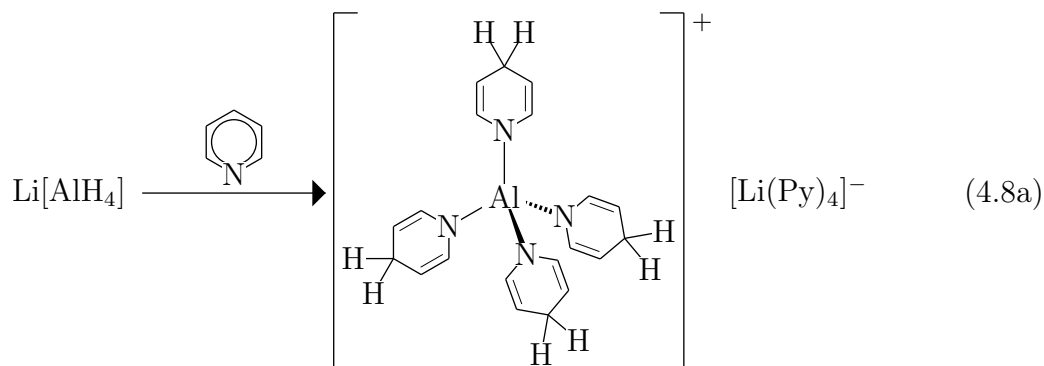
denen von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$ und denen in der Gallium(II)-Verbindung $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$. Die am genauesten bestimmten Ga-P-Abstände liegen alle über 2.40 Å und sind damit deutlich länger sind als die von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_3$ und $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$. Grund hierfür ist wohl die, durch die Substitution eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom hervorgerufene, deutliche Verringerung der Lewis-Azidität der HGaCl_2 -Einheit im Vergleich zur GaCl_3 -Einheit.

4.3 Die Reaktion von Dichlorgallan mit Pyridinen, Vergleiche mit verwandten Systemen und Folgereaktionen

4.3.1 Einführung

Neben der, im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Phosphin-Komplexierung des Dichlorgallans wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen substituierten Pyridinen untersucht. Der Literatur waren bisher keine detaillierten Angaben über die Reaktion von Galliumhydriden mit Pyridinen zu entnehmen. Neben der Bildung einfacher Addukte $\text{Pyr}\cdot\text{HGaCl}_2$ oder $\text{Pyr}_2\cdot\text{HGaCl}_2$, die aus einer symmetrischen Spaltung des dimeren $(\text{HGaCl}_2)_2$ -Grundgerüsts hervorgehen, war, in Analogie zum Gallan^[36] oder zu den Galliumhalogeniden,^[155–159] auch die Entstehung ionischer Produkte wie $[\text{Pyr}_4\text{GaH}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ denkbar. Ein weiterer Reaktionsweg konnte über eine Hydrierung der Pyridinliganden zu amidischen Dihydropyridinkomplexen führen. Im Fall des Aluminiums ist die Bildung derartiger Komplexe aus LiAlH_4 und Pyridin schon seit langem bekannt (Gl. 4.8a). Das entstehende Produkt, $[\text{Li}(\text{Py})_4][\text{Al}(1,4\text{-dihydropyrid-1-yl})_4]$, wird in der organischen Synthese unter der Bezeichnung *Lansbury's Reagenz* als Reduktionsmittel verwendet.^[262,263] Ebenfalls in der Literatur beschrieben ist die Reduktion von Pyridinen mit LiBH_4 zum entsprechenden Salz $[\text{Li}(\text{Py})_4][\text{B}(1,4\text{-dihydropyrid-1-yl})_4]$.^[264] In einer neueren Arbeit konnten mehrere derartige Komplexe strukturell charakterisiert

werden.^[265] Auch die Reaktion von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3$ mit Pyridinen zu den entsprechenden Tris(1,4-dihydropyrid-1-yl)-(pyridin)-Komplexen ist beschrieben worden (Gl. 4.8b).

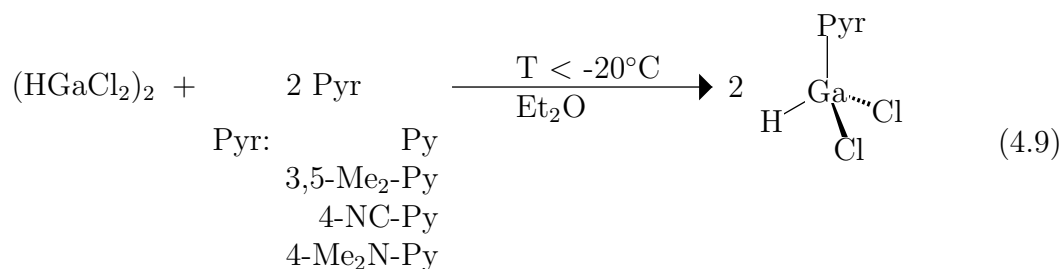


Um die mit Dichlorgallan und Pyridinen erhaltenen Ergebnisse richtig einordnen zu können, wurden anschließend zum Vergleich auch ein Pyridin-Addukte des Gallans und Galliumchlorids untersucht und die Produkte strukturell charakterisiert. Zur Verbreiterung des Rahmens wurden weiterhin die Kristallstrukturen der Produkte aus den Reaktion von GaCl_3 mit Pyridiniumchlorid und von HGeCl_3 mit Pyridin bestimmt.

4.3.2 Reaktionen von Dichlorgallan mit Pyridinen

4.3.2.1 Umsetzungen

Die Umsetzungen von $(\text{HGaCl}_2)_2$ mit zwei Äquivalenten Pyridin oder substituierten Pyridinen führen, analog zu den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Umsetzungen mit tertiären Phosphinen zur symmetrischen Spaltung des Substrats. Die dabei entstehenden 1:1-Addukte entsprechen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Pyr} \cdot \text{HGaCl}_2$ (Gl. 4.9).

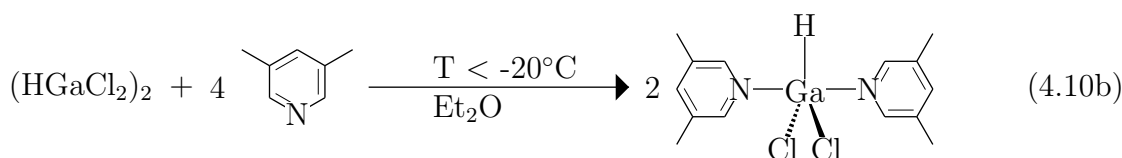
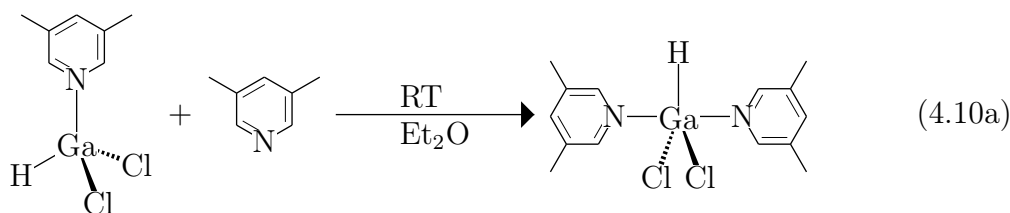


Im Einzelnen wurden so die Addukte mit Pyridin, $\text{Py} \cdot \text{HGaCl}_2$, **10**, 3,5-Dimethylpyridin, $3,5\text{-Me}_2\text{-Py} \cdot \text{HGaCl}_2$, **11**, 4-Cyanopyridin, $4\text{-NC-Py} \cdot \text{HGaCl}_2$, **12** und 4-Dimethylaminopyridin, $4\text{-Me}_2\text{N-Py} \cdot \text{HGaCl}_2$, **13** dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die Veränderung des basischen bzw. nucleophilen Charakters des Pyridins durch verschiedene Substituenten in der *para*-Position als auch die Veränderung der sterischen Gegebenheiten durch *meta*-Substituenten keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben.

Die Reaktion kann, wie bei den Phosphin-Addukten, in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Hexan, Toluol oder Diethylether durchgeführt werden. Aufgrund von Vorteilen bei der Isolierung und Reinigung der Addukte $\text{Pyr} \cdot \text{HGaCl}_2$ hat sich dabei Diethylether als Reaktionsmedium der Wahl erwiesen. In allen Fällen wird das Dichlorgallan als Lösung vorgelegt und der jeweilige Ligand als Reinsubstanz oder als Lösung in Diethylether zugegeben. Ein Überschuß an Ligand ist zu vermeiden, da mit Pyridinen, anders als mit Phosphinen, sehr wohl ein zweites Äquivalent des Liganden unter Bildung von 2:1-Addukten der Zusammensetzung $\text{Pyr}_2 \cdot \text{HGaCl}_2$ addiert werden kann (s. u.). Weil eine nachfolgende Trennung der Produkte in der Regel nicht möglich ist, wird in der Praxis zur Darstellung der 1:1-Addukte am besten ein geringer Unterschuß an Ligand eingesetzt. Die Iso-

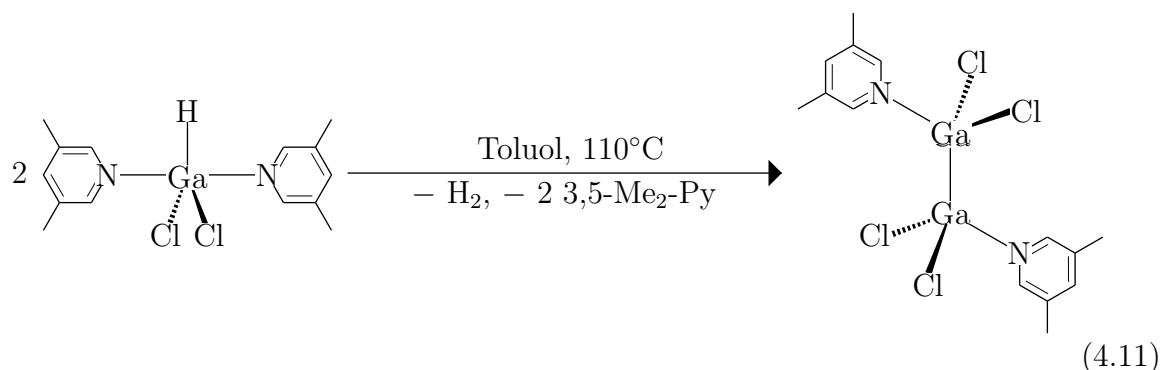
lierung der Addukte erfolgt für $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $4\text{-NC-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ durch langsames Abkühlen der beim Erwärmen auf Raumtemperatur entstehenden klaren Lösung auf -78°C . $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ ist dagegen in Diethylether wenig löslich und kann ohne Verluste durch einfache Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt werden.

Am Beispiel Addukts $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$, **14** wurde die Addition eines zweiten Äquivalents Pyridin unter Bildung von Addukten der Zusammensetzung $\text{Pyr}_2\cdot\text{HGaCl}_2$ gezielt verifiziert. In Analogie zu den entsprechenden Verbindungen mit tertiären Aminen (Abschn. 3.2) liegt im Produkt dann ein fünffach koordiniertes Galliumzentrum vor. Das 2:1-Addukt **14** konnte aus **11** und 3,5-Dimethylpyridin erhalten und aus Diethylether bei -78°C als farbloses Präzipitat isoliert und weiter aus Acetonitril umkristallisiert werden (Gl. 4.10a). Die gleiche Verbindung wird auch bei der direkten Umsetzung von $(\text{HGaCl}_2)_2$ mit vier Äquivalenten des Pyridins gebildet (Gl. 4.10b).



Als mögliche Folgereaktion der Synthese von $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$ wäre eine Ligandenverteilung denkbar, die in Analogie zu den entsprechenden Reaktionen des Galliumtrichlorids mit Pyridinen^[155–157] zur Bildung einer ionischen Verbindung wie $[(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_4\text{GaH}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$, führt. Unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen waren keine Hinweise auf einen derartigen Verlauf zu finden. Mehrstündiges Rückflüßerhitzen einer Lösung von $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$ in Toluol führte zum Zerfall der Verbindung in elementarem Wasserstoff und den 3,5-Dimethylpyridin-Komplex des Gallium(II)-

chlorids, $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, **15** (Gl. 4.11). Die Verbindung fällt nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur in Form farbloser Kristalle aus.



In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß das ligandenfreie Dichlorgallan beim Erhitzen ebenfalls unter Wasserstoff-Eliminierung in das gemischtvalente Gallium(I)-tetrachlorogallat(III) zerfällt und dieses dann seinerseits mit geeigneten Donorliganden in die entsprechenden Gallium(II)-Komplexe des Typs $\text{L}\cdot\text{Cl}_2\text{Ga}\text{-GaCl}_2\cdot\text{L}$ überführt werden kann (Abschn. 4.2.2.1).

4.3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung der Produkte

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte jeweils durch die Aufnahme ihrer IR-, ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur. Zusätzlich wurden die Zusammensetzungen durch Elementaranalysen bestätigt und die jeweiligen Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen bestimmt. Die wichtigsten Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

1:1-Addukte 10-13: In den IR-Spektren der Pyridin-Addukte ist für jede der vier Verbindungen als eindeutiges Merkmal für die Anwesenheit einer Gallium-Wasserstoff-Bindung die starke Absorption der Ga-H-Streckschwingung zu erkennen. Die Frequenz der Schwingung ist dabei weitgehend unabhängig vom Substitutionsmuster des jeweiligen Pyridins und damit auch von dessen Basizität bzw. Nucleophilie. Im einzelnen liegt sie für $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, $4\text{-NC-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ bei 1970, 1978, 1977 bzw. bei 1979 cm^{-1} . Im Gegensatz dazu ist der Informationsgehalt der

^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren relativ gering. Die ^1H -NMR-Spektren der vier Pyridin-Addukte zeigen zwar in allen Fällen die für die Liganden erwarteten Resonanzen mit den entsprechenden Intensitäten und Multiplizitäten, in keinem Fall ist jedoch ein Signal für das an das Galliumatom gebundene Wasserstoffatom zu erkennen. In den ^1H -NMR-Spektren der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Phosphin-Addukte waren diese noch als stark verbreiterte schwache Signale erkennbar. Die zusätzliche Einführung von ^{14}N als weiteren Quadrupolkern könnte eine plausible Ursache für dieses Phänomen sein. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen der Liganden, mit Ausnahme der quartären Kohlenstoffatome in den Spektren von $4\text{-NC-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$.

Die Pyridinaddukte des Dichlorgallans sind im Vergleich zu den entsprechenden Phosphin-Addukten deutlich empfindlichere Verbindungen. Während letztere für kurze Zeit ohne erkennbare Veränderung an der Luft gehandhabt werden können, zerfließen die Pyridin-Addukte mit Ausnahme von $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ unter diesen Bedingungen fast augenblicklich. Dies zeigt sich auch an den Zersetzungstemperaturen von $3,5\text{-Me}_2\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $4\text{-NC-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, die bereits bei 66 bzw. 51°C unter Gasentwicklung schmelzen. Anders stellt sich die Situation dagegen für $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ dar. Beide Verbindungen sind bis ca. 210 bzw. 230°C farblose Feststoffe. Der thermische Zerfall der vier Addukte wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gezielt weiter untersucht.

2:1-Addukt 14: $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$ ist eine bei Raumtemperatur stabile Verbindung. Im IR-Spektrum ist die Bande der Ga-H-Valenzschwingung bei 1873 cm^{-1} als starke Absorption zu erkennen. Gegenüber der Ga-H-Streckschwingung des 1:1-Addukts **11** bei 1978 cm^{-1} bedeutet dies eine Verschiebung um ca. 100 Wellenzahlen zu niedrigeren Frequenzen. Die Koordination des zweiten Pyridins an das Gallium hat damit eine Schwächung der Ga-H-Bindung zur Folge. Beim Quinuclidin-Addukt, $\text{Quin}\cdot\text{HGaCl}_2$, wird mit 1946 gegenüber 1882 cm^{-1} im Bisquinuclidin-Addukt $\text{Quin}_2\cdot\text{HGaCl}_2$, ebenfalls eine derartige Verschiebung der Absorption der Ga-H-Streckschwingung in Richtung niedrigerer Wellenzahlen beobachtet.^[127] Das in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur aufgenommene ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt kein Signal für das an das Galliumatom

gebundene Wasserstoffatom. Wie im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nur ein Signalsatz für die beiden offenbar gleichartig an das Metall gebundenen Liganden vorhanden. Es ist aber auch eine in Lösung schnell ablaufende Ligandenaustauschreaktion denkbar.

Zersetzungsprodukt 15: Im ^1H -NMR-Spektrum von **15** sind die Resonanzen des *para*- und der *ortho*-Wasserstoffatome sowie die der Methylprotonen jeweils als Singulett bei 7.79, 8.56 bzw. 2.46 ppm zu erkennen. Entsprechend werden im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 144.4, 144.0, 137.1 und 18.6 ppm die vier erwarteten Signale der *para*-, *ortho*-, *meta*- bzw. Methyl-Kohlenstoffatome gefunden.

4.3.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$

Einkristalle von $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ können durch langsames Abkühlen einer Lösung der Verbindung in Diethylether erhalten werden. $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Damit befinden sich zwei unabhängige Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit (Abb. 4.21). Anders als bei den Phosphin-Addukten $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ (Abschnitte 4.2.1.3-4.2.1.5) konnten im vorliegenden Fall, nach der

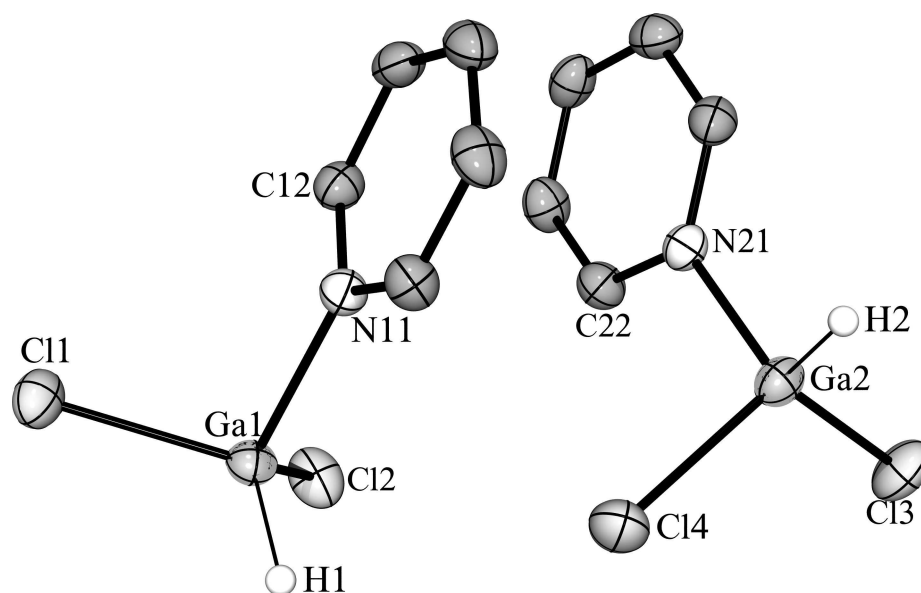


Abb. 4.21: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, **10**.

anisotropen Verfeinerung aller Schweratomlagen, die an die Galliumatome gebundenen Wasserstoffatome prominenten Peaks in der Differenz-Elektronendichtekarte zugeordnet und mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern ohne Einschränkungen verfeinert werden. Eine eingehendere Diskussion der Molekülstruktur erfolgt zusammen mit denen der anderen Pyridin-Addukte in Abschnitt 4.3.2.7.

4.3.2.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂

Durch langsames Abkühlen einer Lösung von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ in Diethylether auf -78°C werden zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält damit ein unabhängiges Molekül. Das an das Galliumatom gebundene Wasserstoffatom konnte auch in diesem Fall nach der anisotropen Verfeinerung aller Schweratomlagen einem Peak in der Differenz-Elektronendichtekarte zugeordnet werden und ohne geometrische Einschränkungen mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Eine ORTEP-Darstellung des endgültigen Strukturmodells ist Abbildung 4.22 zu entnehmen. Die Diskussion der Struktur erfolgt in Abschnitt 4.3.2.7.

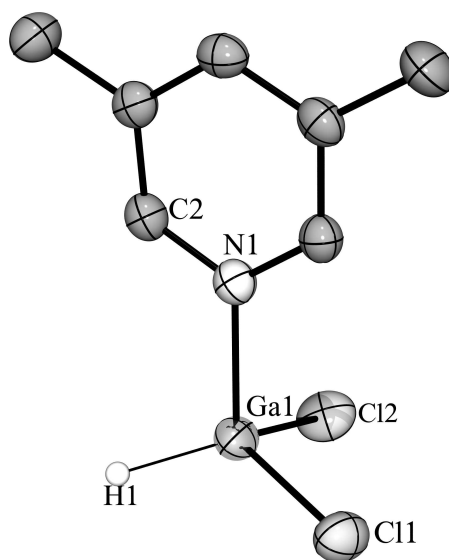


Abb. 4.22: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂, **11**.

4.3.2.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse von 4-NC-Py·HGaCl₂

Röntgentaugliche Einkristalle von 4-NC-Py·HGaCl₂ werden durch langsames Abkühlen einer Diethylether-Lösung der Verbindung auf -78°C erhalten. 4-NC-Py·HGaCl₂ kristallisiert wie 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Damit befindet sich auch in dieser Struktur ein unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie im Fall der beiden bereits besprochenen Strukturen konnte auch hier das Wasserstoffatom nach der anisotropen Verfeinerung aller Schweratomlagen einer Restelektronendichte zugeordnet werden und mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Eine ORTEP-Darstellung des endgültigen Strukturmodells ist Abbildung 4.22 zu entnehmen, die Diskussion der Struktur erfolgt gemeinsam mit denen der anderen Pyridin-Addukte in Abschnitt 4.3.2.7.

4.3.2.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse von 4-Me₂N-Py·HGaCl₂

Einkristalle von 4-Me₂N-Py·HGaCl₂ können durch Abkühlen einer Lösung der Verbindung in Acetonitril auf ca. -30°C über Nacht erhalten werden. 4-Me₂N-Py·HGaCl₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Damit befindet sich ein unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit. Eine ORTEP-Darstellung des endgültig erhaltenen Strukturmodells ist Abbildung 4.24 zu entnehmen. Nach der anisotropen Verfeinerung aller Schweratomlagen konnte das an das Galliumatom gebundene Wasserstoffatom einem Peak der Differenz-Fourierelektronendichte zugeordnet werden und mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern ohne geometrische Einschränkungen verfeinert werden. Exemplarisch für alle in diesem Abschnitt röntgenographisch untersuchten Pyridin-Addukte des Dichlorgallans sind in Abbildung 4.25 zwei Schnitte durch die entsprechende Region der Differenz-Elektronendichtekarte dargestellt. Die Überlagerung mit dem endgültigen Strukturmodell zeigt sowohl in der H-Ga-N- als auch in der Cl-Cl-H-Ebene die gute Übereinstimmung der verfeinerten Position des Wasserstoffatoms mit einem Maximum der Elektronendichte.

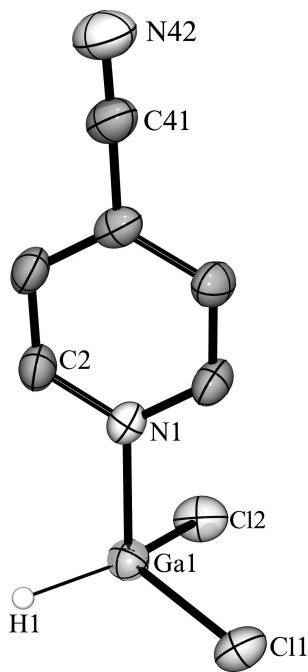


Abb. 4.23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 4-NC-Py-HGaCl₂, **12**.

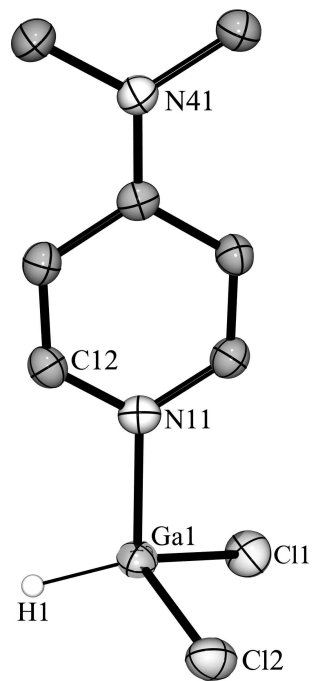
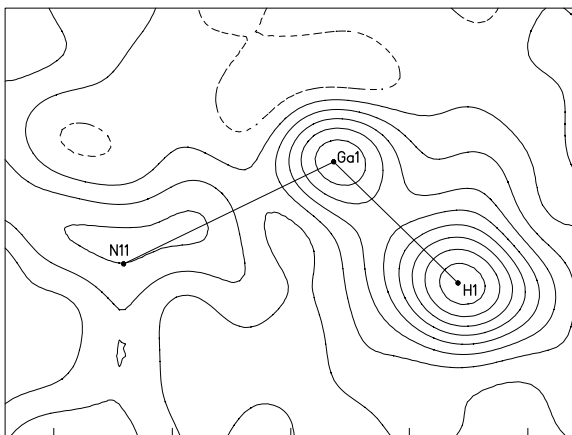
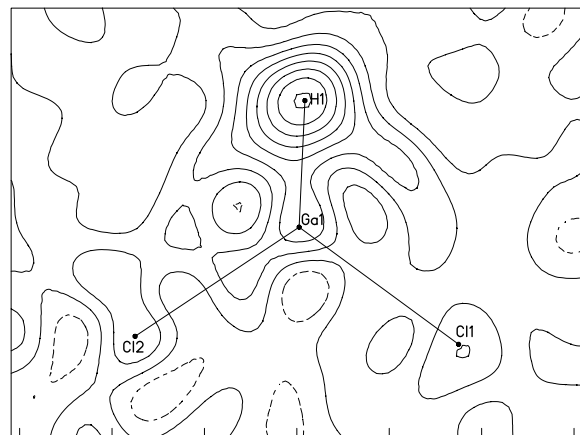


Abb. 4.24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 4-Me₂N-Py-HGaCl₂, **13**.



(a)



(b)

Abb. 4.25: Superposition der H1-Ga1-N1-Ebene (a) und der Cl1-Cl2-H1-Ebene (b) des endgültigen Strukturmodells von **13** mit der entsprechenden Region in der Differenz-Elektronendichtekarte vor der Einbeziehung des an das Galliumatom gebundenen Wasserstoffatoms in das Modell. Die Konturlinien sind jeweils in einem Abstand von $0.1 \text{ e}/\text{Å}^3$ gezeichnet. Bereiche positiver und negativer Elektronendichte sind als durchgezogene und gestrichelte Linien dargestellt. Das Maximum der Elektronendichte liegt in Abbildung (a) bei ca. $0.8 \text{ e}/\text{Å}^3$ und in Abbildung (b) bei ca. $0.7 \text{ e}/\text{Å}^3$.

4.3.2.7 Diskussion der Strukturen der Pyridinaddukte $\text{Pyr}\cdot\text{HGaCl}_2$

Die Strukturen der Pyridin-Addukte des Typs $\text{Pyr}\cdot\text{HGaCl}_2$ sind sich im Kerngerüst untereinander sehr ähnlich. In allen Fällen ist das Galliumzentrum, wie für Verbindungen vom Typ **I** aus Schema 3.7 erwartet, verzerrt tetraedrisch von zwei Chloratomen, einem Wasserstoffatom und dem jeweiligen Pyridin koordiniert. In Tabelle 4.10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Strukturen von **10** - **13** angegeben. Ein Vergleich der genauesten Abstände und Winkel zeigt, daß die Unterschiede nur sehr gering sind. Der Ga-N-Abstand im Addukt mit dem am stärksten basischen Pyridin, 4-Me₂N-Py, ist dabei mit 1.9700(17) Å nur wenig kürzer als im Addukt 4-NC-Py·HGaCl₂ mit dem längsten Ga-N-

Tab. 4.10: Bindungslängen und -winkel der Pyridinaddukte $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, **10**, 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂, **11**, 4-NC-Py·HGaCl₂, **12** und 4-Me₂N-Py·HGaCl₂, **13**

Bindungslängen [Å]				
	10	11	12	13
Ga1-N1/N11	2.0004(18)	2.0059(17)	2.0174(18)	1.9700(17)
Ga1-Cl1	2.1928(6)	2.1803(6)	2.1878(6)	2.2021(6)
Ga1-Cl2	2.1895(6)	2.1846(6)	2.1705(6)	2.1943(6)
Ga1-H1	1.45(3)	1.53(2)	1.49(2)	1.49(3)
Ga2-N21	1.998(2)	-	-	-
Ga2-Cl4	2.1847(7)	-	-	-
Ga2-Cl3	2.1893(6)	-	-	-
Ga2-H2	1.47(3)	-	-	-
Bindungswinkel [°]				
N1/N11-Ga1-Cl1	100.85(6)	102.59(5)	101.18(5)	103.37(5)
N1/N11-Ga1-Cl2	103.82(6)	102.51(5)	100.53(5)	104.38(5)
Cl1-Ga1-Cl2	107.76(3)	109.28(3)	107.77(2)	105.65(2)
N1/N11-Ga1-H1	111.3(12)	108.6(9)	109.2(9)	109.5(11)
Cl1-Ga1-H1	114.8(11)	119.0(9)	119.0(9)	115.3(10)
Cl2-Ga1-H1	116.6(12)	113.0(9)	116.4(9)	117.2(10)
N21-Ga2-Cl3	102.06(6)	-	-	-
N21-Ga2-Cl4	103.08(6)	-	-	-
Cl3-Ga2-Cl4	107.37(3)	-	-	-
N21-Ga2-H2	111.1(10)	-	-	-
Cl3-Ga2-H2	119.9(9)	-	-	-
Cl4-Ga2-H2	111.7(10)	-	-	-

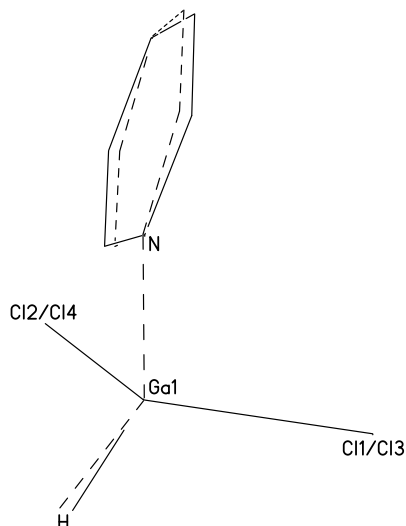


Abb. 4.26: Superposition der beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit von $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, **10**.

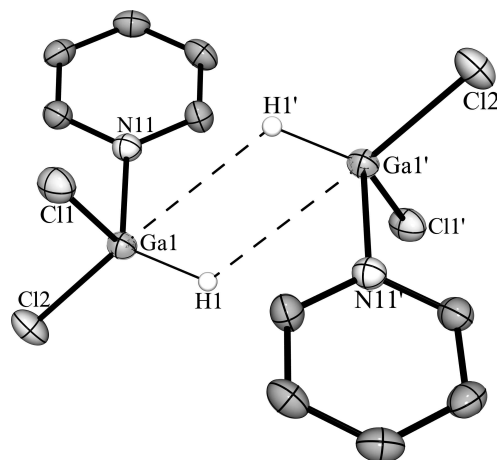


Abb. 4.27: Gezeigt sind die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen zwei über ein kristallographisches Symmetriezentrum miteinander in Verbindung stehenden Molekülen im Kristallgitter von $4\text{-NC-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, **12**.

Abstand von $2.0174(18)$ Å. Für eine trotzdem signifikant stärkere Bindung des Liganden in **13** spricht die dort gefundene Aufweitung der Ga-Cl-Bindungen. So sind die Abstände Ga1-Cl1 und Ga1-Cl2 mit $2.2021(6)$ bzw. $2.1943(6)$ Å für $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ deutlich länger als die entsprechenden Abstände im Addukt $4\text{-NC-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$. Hier betragen sie $2.1878(6)$ Å für Ga1-Cl1 und $2.1705(6)$ Å für Ga1-Cl2. Die generell ungenauer bestimmten Ga-H-Abstände und H-Ga-Cl-Winkel sind mit Werten von $1.45(3)$ bis $1.53(2)$ Å bzw. von $112(1)$ bis $119.9(9)^\circ$ in guter Übereinstimmung mit den bisher in der Literatur veröffentlichten Daten (Abb. 4.9 auf Seite 61). Die H-Ga-Cl-Winkel sind dabei immer größer als der jeweilige Cl-Ga-Cl-Winkel.

Die einzige Phase mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit sind die Kristalle von $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$. Eine Analyse der entsprechenden Bindungslängen und -winkel und die Superposition der beiden unabhängigen Moleküle in Abbildung 4.26 zeigt aber ein hohes Maß an Übereinstimmung. In allen Strukturen werden keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Pyridin-Addukten festgestellt. Die größte intermolekulare Annäherung wird in der Struktur von $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ zwischen zwei

über ein Symmetriezentrum miteinander in Verbindung stehenden Molekülen beobachtet. Der in Abbildung 4.27 als gestrichelte Linie dargestellte intermolekulare Ga-H-Abstand beträgt 3.199 Å mit einem Cl2-Ga1-H1'-Winkel von 176.5°. Alle anderen Winkel, von denen keiner nahe 90° ist, zeigen dagegen sehr starke Abweichungen von einer idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie. Eine dimere Struktur vom Typ **V** aus Schema 3.7, wie sie zum Beispiel auch in der Kristallstruktur von Me₂(H)N·GaH₃ diskutiert wird,^[119] kann daher in diesem Fall ausgeschlossen werden.

4.3.2.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse von (3,5-Me₂-Py)₂·HGaCl₂

(3,5-Me₂-Py)₂·HGaCl₂, **14**, kristallisiert aus Acetonitril in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit *Z* = 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich dementsprechend eines der in Abbildung 4.28 dargestellten Moleküle mit einem trigonal-bipyramidal koordiniertem Galliumzentrum. Das Wasserstoffatom konnte dabei einer Restelektronendichte zugeordnet werden und mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern ohne geometrische Einschränkungen frei verfeinert werden. Das Wasserstoff- und die beiden Chloratome besetzen die äquatorialen Plätze, während die beiden Pyridinliganden die axialen Positionen einnehmen und damit *trans* zueinander stehen. Den Molekülen kommt keine kristallographisch auferlegte Symmetrie zu, aber die Abweichungen von der für das Molekül maximal erreichbaren Symmetrie der Punktgruppe *C*_{2v} sind gering. Die virtuelle zweizählige Achse würde dabei entlang der Ga-H-Bindung

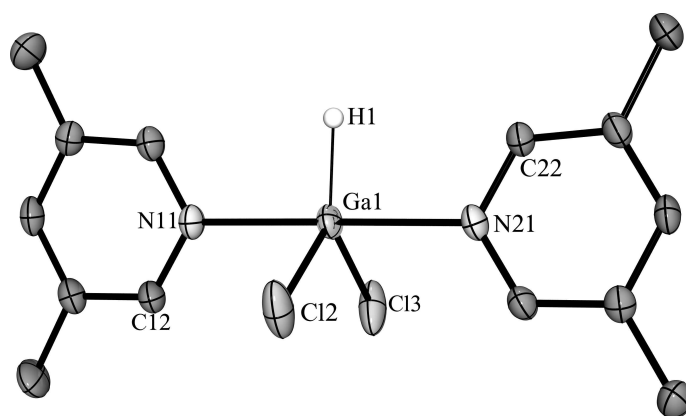


Abb. 4.28: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von (3,5-Me₂-Py)₂·HGaCl₂, **14**.

Tab. 4.11: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$, 14.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga1-N11	2.196(2)	N11-Ga1-N21	179.28(7)
Ga1-N21	2.188(2)	N11-Ga1-Cl1	89.55(6)
Ga1-Cl1	2.2214(7)	N11-Ga1-Cl2	89.77(6)
Ga1-Cl2	2.2237(8)	N21-Ga1-Cl1	90.85(6)
Ga1-H1	1.51(3)	N21-Ga1-Cl2	89.52(6)
		Cl1-Ga1-Cl2	111.38(4)
		N11-Ga1-H1	91.1(12)
		N21-Ga1-H1	89.1(12)
		Cl1-Ga1-H1	125.3(12)
		Cl2-Ga1-H1	123.3(12)

verlaufen, die Spiegelebene durch die beiden, fast coplanar angeordneten Pyridinringe. In Tabelle 4.11 sind die für die Koordination des Galliums relevanten Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die beiden jeweils chemisch äquivalenten Ga-N- und Ga-Cl-Abstände sind innerhalb der Standardabweichungen gleich. Der N-Ga-N-Winkel ist mit $179.28(7)^\circ$ nahezu linear, wie dies für eine trigonale-bipyramidale Koordination erwartet wird. Der Cl-Ga-Cl-Winkel beträgt lediglich $111.38(4)^\circ$, während die beiden H-Ga-Cl-Winkel mit $125(1)$ und $123(1)^\circ$ deutlich größer sind als der trigonal-bipyramidale Standard mit 120° . Die beiden axialen Ga-N-Abstände sind mit $2.188(2)$ und $2.196(2)$ \AA im vorliegenden 1:2-Komplex um nahezu 10 % länger als die entsprechenden Abstände in allen untersuchten 1:1-Addukten, $\text{Pyr}\cdot\text{HGaCl}_2$. Entsprechend der allgemein akzeptierten Regel, daß kürzere Bindungen stärker sind, wäre die Bindung des ersten Liganden in den 1:1-Komplexen wesentlich stärker als irgendeine der beiden Donor-Akzeptorbindungen im 1:2-Addukt. Der kristallographisch ermittelte Ga-H-Abstand ist mit $1.51(3)$ \AA innerhalb der Standardabweichungen mit dem des 1:1-Addukts identisch. Die aus dem IR-Spektrum wegen der Verschiebung der Ga-H-Absorption zu niedrigeren Wellenzahlen vermutete Schwächung und Verlängerung der Ga-H-Bindung kann durch die Kristallstruktur weder bestätigt noch widerlegt werden. Grund hierfür ist die bereits angesprochene, grundsätzliche methodische Unzulänglichkeit der Röntgenstrukturanalyse bei der Lokalisation von Wasserstoffatomen. Da aber sowohl die Ga-N- als auch die Ga-Cl-Bindungen mit $2.2214(7)$ und $2.2237(8)$ \AA länger sind als in den 1:1-Addukten, erscheint die Annahme einer ge-

nerellen Schwächung aller Bindungen zum fünffach koordinierten Gallium als durchaus gerechtfertigt.

4.3.2.9 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$

Die aus Toluol von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ erhaltenen Kristalle gehören zur monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich $1/4$ der Formeleinheit. Der Rest des Moleküls wird sowohl durch eine Spiegelebene durch die Galliumatome und die Pyridinringe als auch durch ein Inversionszentrum in der Mitte der Gallium-Gallium-Bindung generiert. Auf die Moleküle im Kristallgitter können dementsprechend die Symmetrioperationen der Punktgruppe C_{2h} angewendet werden. Die Galliumzentren sind verzerrt tetraedrisch von einem Pyridinliganden, zwei Chloratomen und einem zweiten Galliumatom umgeben. Eine ORTEP-Darstellung der Struktur ist Abbildung 4.29 zu entnehmen, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.12 angegeben. Bedingt durch die Symmetrie im Kristallgitter ist die Konformation der Gesamtmoleküle streng ethanartig gestaffelt. Der Ga-Ga'-Abstand ist mit $2.4000(8)$ Å im für diese Verbindungsklasse^[12-15,213-218] typischen Bereich. Gegenüber dem Triethylphosphin-Addukt $[\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ (Abschn. 4.2.2.2) ist der Ga-Ga'- ebenso wie der Ga-Cl-Abstand ($2.1886(10)$ Å) deutlich kürzer. Dort betragen diese $2.4269(5)$ bzw. $2.2248(6)$ und $2.2333(6)$ Å. Dies deutet auf eine stärkere Bindung des Phosphins hin. Wie im Phosphin-Addukt auch, sind alle an die Ga-Ga'-Bindung anliegenden Winkel mit $117.03(3)$ bzw. $112.23(11)^\circ$ deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel, während

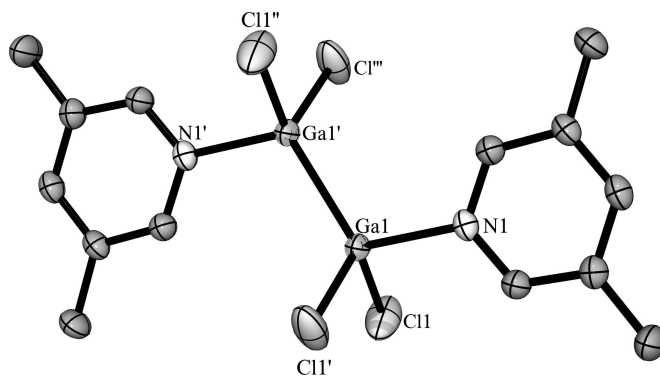


Abb. 4.29: ORTEP-Darstellung der Struktur von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, 15.

Tab. 4.12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, **15**.

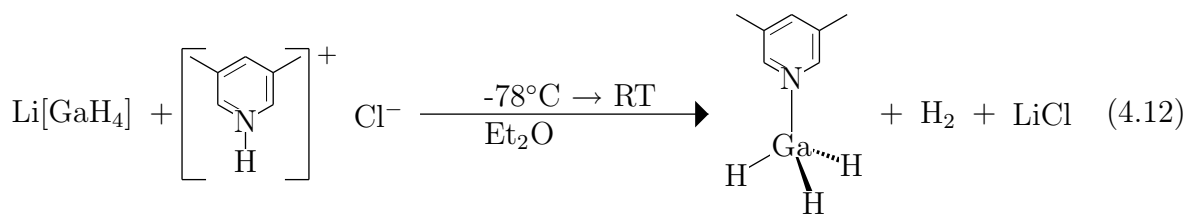
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga1-Cl1	2.1886(10)	Cl1-Ga1-N1	101.31(7)
Ga1-N1	2.015(4)	Cl1-Ga1-Cl1'	105.71(7)
Ga1-Ga1'	2.4000(8)	Cl1-Ga1-Ga1'	117.03(3)
		N1-Ga1-Ga1'	112.23(11)

die Cl1-Ga1-N1- und Cl1-Ga1-Cl1'-Winkel mit 101.31(7) bzw. 105.71(7) $^\circ$ deutlich kleiner sind.

4.3.3 Das System 3,5-Dimethylpyridin - Gallan

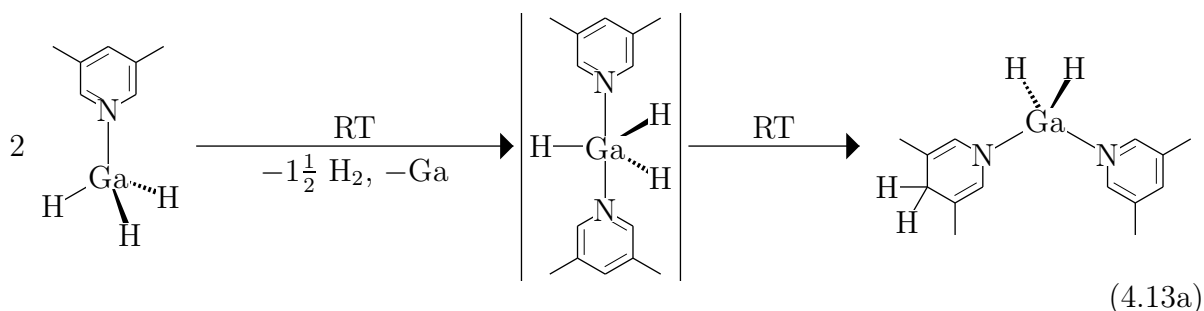
4.3.3.1 Synthesen

Das 3,5-Dimethylpyridin-Addukt von GaH_3 wird am einfachsten in Anlehnung an die für $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ in der Literatur^[266] beschriebene Synthese erhalten. Hierzu wird eine Lösung von frisch dargestelltem $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ in Diethylether bei -78°C mit einem leichtem Unterschuß an $[3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$ versetzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei bildet sich unter Wasserstoffentwicklung, entsprechend Gleichung 4.12, das gewünschte Produkt, 3,5-Me₂-Py·GaH₃, **16**.

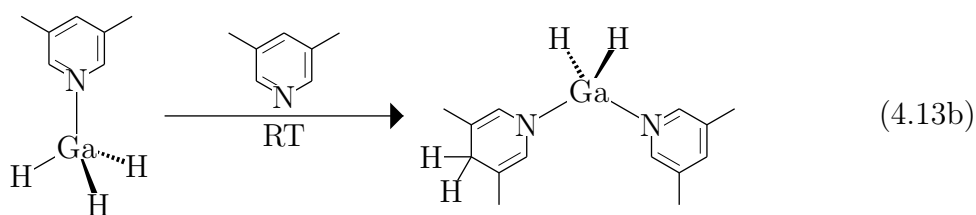


Vom ebenfalls gebildeten LiCl wird abfiltriert und das Filtrat anschließend im Vakuum eingengt. Aus der resultierenden klaren Lösung kann der Komplex 3,5-Me₂-Py·GaH₃ durch langsames Abkühlen auf -78°C in Form von farblosen Kristallen isoliert werden. 3,5-Me₂-Py·GaH₃ zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur langsam und beim Erreichen des Schmelzpunktes von 67°C schnell unter Wasserstoffentwicklung. Bei -25°C kann die Verbindung dagegen ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Wird eine Probe der Verbin-

ung über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert, so wird neben der Abscheidung eines amorphen Zerfallsprodukts auch die Bildung von tieforange und sehr luftempfindlichen Kristallen beobachtet. Durch die Röntgenstrukturanalyse eines solchen Kristalls (s. u.) konnte gezeigt werden, daß es sich bei dieser Verbindung um (3,5-Dimethyl-1,4-dihydropyrid-1-yl)(3,5-dimethylpyridin)(dihydro)gallium(III), **17**, handelt. Ein möglicher Mechanismus, der zur Entstehung dieser Verbindung führt, verläuft im ersten Schritt über den Zerfall von 3,5-Me₂-Py·GaH₃ in Wasserstoff, elementares Gallium und das freie 3,5-Dimethylaminopyridin. Im zweiten Schritt reagiert der freie Ligand mit einem Molekül noch unzersetztem 3,5-Me₂-Py·GaH₃ unter Bildung von (4-H₂-3,5-Me₂-Py)(3,5-Me₂-Py)GaH₂ (Gl. 4.13a). Eine wahrscheinliches Zwischenprodukt hierbei ist das 2:1-Addukt (3,5-Me₂-Py)₂·GaH₃.



Die Bildung von **17** wird auch beim Auflösen von 3,5-Me₂-Py·GaH₃ in 3,5-Dimethylpyridin und anschließenden Rühren bei Raumtemperatur über Nacht beobachtet (Gl. 4.13b). Eine restlose Abtrennung des überschüssigen Pyridins im Hochvakuum war ebenso erfolglos wie Kristallisationsversuche aus Toluol, so daß die Zusammensetzung der Verbindung durch eine Elementaranalyse noch aussteht.



Die NMR- und IR-spektroskopische Identifizierung von **17** im verunreinigten Produkt war jedoch problemlos möglich. Den spektroskopischen Daten zufolge wird unter den gewählten Bedingungen auch bei großem Pyridinüberschuß keine weitere Hydrogallierung von

3,5-Dimethylaminopyridin beobachtet: Die Spektren gaben keinen Hinweis auf eine mögliche Bildung von $(3,5\text{-Me}_2\text{-4-H}_2\text{-Py})_2(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\text{GaH}$ oder $(3,5\text{-Me}_2\text{-4-H}_2\text{-Py})_3\text{Ga}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})$. Dies steht im Gegensatz zur oben vorgestellten Reaktion von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3$ mit Pyridinen. Die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ mit Pyridinen führt ebenfalls nicht zur Hydrogallierung der Liganden.^[265]

4.3.3.2 Spektroskopische Charakterisierung der Produkte

3,5-Me₂-Py·GaH₃, 16: Das Schwingungsspektrum von **16** zeigt bei 1822 cm^{-1} die starke Absorption der Ga-H-Streckschwingung. Die Gallium-ständigen Wasserstoffatome sind damit im vorliegenden Fall deutlich schwächer gebunden als in den 1:1-Pyridinaddukten des Dichlorgallans, deren Ga-H-Valenzschwingungen alle bei Wellenzahlen über 1970 cm^{-1} gefunden werden. Dies spiegelt sich auch in der größeren thermischen Beständigkeit der Addukte $\text{Pyr}\cdot\text{HGaCl}_2$ wieder. Wie in Abschnitt 4.3.2.2 erwähnt, zeigt keiner der Pyridin-komplexe des Dichlorgallans bei Raumtemperatur erkennbare Zersetzungserscheinungen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , RT) von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$ ist neben den Signalen der Protonen des Liganden bei 5.64 ppm sehr deutlich die quadrupol-verbreiterte Resonanz der an das Galliumatom gebundenen Wasserstoffatome zu erkennen.

(4-H₂-3,5-Me₂-Py)(3,5-Me₂-Py)GaH₂, 17: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , RT) von **17** zeigt getrennt bei 1.63 und 1.77 ppm die Resonanzen der CH_3 -Gruppen des Pyridins und des 1,4-Dihydropyridins. Die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe erweisen sich ebenfalls als äquivalent und können einem Singulett bei 3.21 ppm zugeordnet werden. Zwei sehr eng benachbarte Signale bei 6.52 und 6.55 ppm sind den im hydrierten Pyridin zum Stickstoff *ortho*-ständigen Wasserstoffatomen und dem *para*-ständigen Proton im intakten Pyridinliganden, dessen *ortho*-Wasserstoffatome bei 8.13 ppm gefunden werden, zuzuordnen. Das Signal der beiden an das Galliumatom gebundenen Wasserstoffatome ist ein stark quadrupol-verbreitertes, aber dennoch sehr deutlich zu erkennendes Singulett bei 5.50 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden für die Methylgruppen beider Ringe zwei Signale bei 17.7 und 21.6 ppm gefunden. Die Resonanzen bei 36.0 und 131.0 ppm können dem CH_2 - und den *ortho*-ständigen Kohlenstoffatomen im hydrierten Pyridin zugeor-

det werden, die restlichen Signale, bei 133.7, 138.8 und 146.5 ppm den *meta*-, *para*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen des 3,5-Dimethylpyridins. Die ^{13}C -Resonanz der *meta*-ständigen Kohlenstoffatome im hydrierten Pyridin ist vom Signal des Lösungsmittels überlagert. Insgesamt sind die gefundenen Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den in der Literatur^[265] für $[(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_4\text{Li}][[(4\text{-H}_2\text{-Me}_2\text{-Py})_3\text{Al}(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})]$ angegebenen. Die Absorptionen der symmetrischen und der asymmetrischen Ga-H-Valenzschwingungen sind im IR-Spektrum von **17** als starke, eng benachbarte Absorptionen bei 1902 und 1883 cm^{-1} enthalten. Die C=C und C=N Gerüstschwingungen des 3,5-Dimethylpyridin- und des 1,4-Dihydro-3,5-dimethylpyrid-1-yl-liganden sind als mittelstarke Banden bei 1676, 1629 und 1601 cm^{-1} zu erkennen. Im IR-Spektrum des freien 3,5-Dimethylpyridins werden im entsprechenden Bereich Banden bei 1580 und 1601 cm^{-1} gefunden.

4.3.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von 3,5-Me₂-Py·GaH₃

3,5-Me₂-Py·GaH₃ kristallisiert aus Diethylether in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 8$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 4.30). Nach der anisotropen Verfeinerung aller Schweratomlagen konnten die an das Gallium gebundenen Wasserstoffatome beider Formeleinheiten Peaks in der Differenz-Elektronendichtekarte zugeordnet werden. Die anschließende Verfeinerung führte jedoch nur für eines der beiden unabhängigen Moleküle (Ga2) zu aussagekräftigen Ergebnissen mit annähernd gleichen Ga-H-Abständen und H-Ga-H-Winkeln. Die Anwendung von Ähnlichkeitseinschränkungen sowohl auf die Ga1-H- als auch auf die H-H-Abstände (lokale C_3 Symmetrie) führte jedoch letztendlich

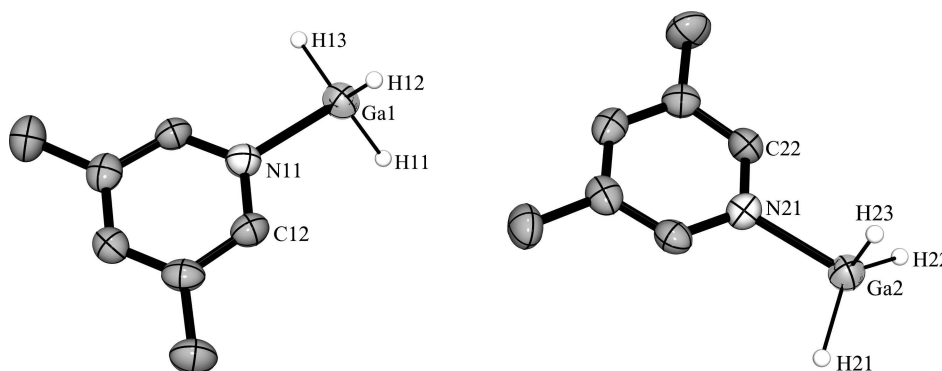


Abb. 4.30: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 3,5-Me₂-Py·GaH₃, **16**.

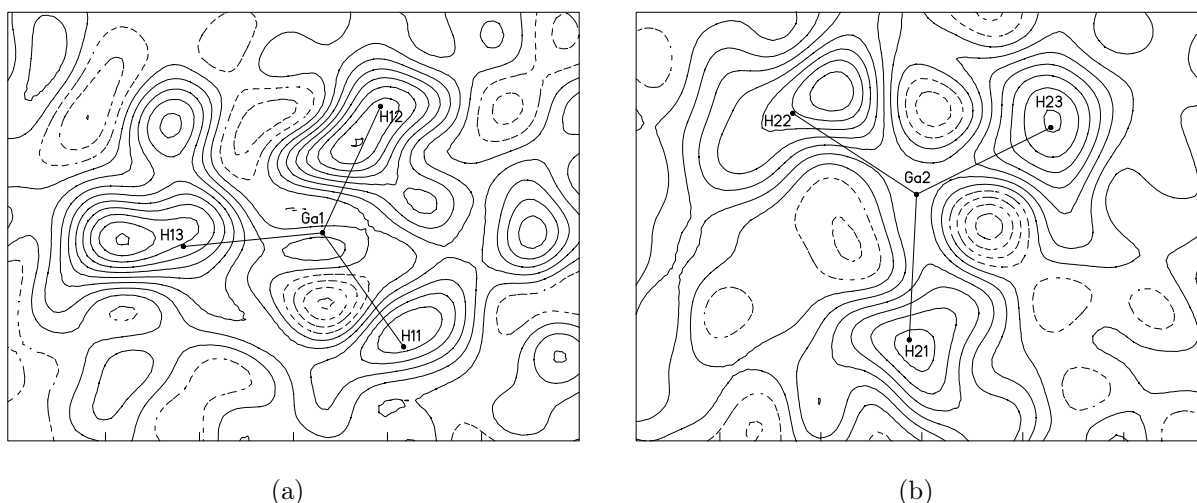


Abb. 4.31: Schnitte durch die Differenz-Elektronendichtekarte vor der Berücksichtigung der an das Gallium gebundenen Wasserstoffatome von **16** entlang der von den drei Wasserstoffatomen im endgültigen Modell aufgespannten Ebene. Die Konturlinien sind jeweils in einem Abstand von $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ gezeichnet. Bereiche positiver und negativer Elektronendichte sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien dargestellt. Das Maximum der Elektronendichte liegt in Abbildung (a) bei ca. $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und in Abbildung (b) bei ca. $0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

auch im Fall der zweiten unabhängigen Formeleinheit (Ga1) zu einer Geometrie, die sehr gut mit der ohne geometrische Einschränkungen verfeinerten, unabhängigen Formeleinheit übereinstimmt. In den Abbildungen 4.31a und 4.31b ist für die beiden unabhängigen Moleküle ein Schnitt durch die Differenz-Elektronendichtekarte entlang der von den drei an das Gallium gebundenen Wasserstoffatomen aufgespannten Ebene dargestellt. Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt deutlich die bei Ga1 wesentlich ungleichmäßigere Elektronendichteverteilung relativ zur entsprechenden Region um Ga2. Die endgültigen Positionen der Wasserstoffatome stimmen bei Ga1 auch wesentlich schlechter mit den Maxima in der Elektronendichtekarte überein als bei Ga2.

Das Galliumatom von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$ ist verzerrt tetraedrisch von drei hydridischen Wasserstoffatomen und dem Stickstoffatom eines Pyridin-Liganden umgeben. Die Ga-N-Abstände sind mit $2.073(4)$ bzw. $2.060(4) \text{ \AA}$ für die beiden unabhängigen Formeleinheiten nahezu gleich. Die wesentlich ungenauer bestimmten Ga-H-Abstände unterliegen stärkeren Schwankungen und bewegen sich in einem Bereich von $1.49(4) - 1.53(6) \text{ \AA}$. Insgesamt stimmen diese Werte aber gut mit den für die HGaCl_2 -Komplexe erhaltenen Daten über-

Tab. 4.13: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$, **16**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga1-N11	2.073(4)	N11-Ga1-H11	104(3)
Ga1-H11	1.51(4)	N11-Ga1-H12	98(2)
Ga1-H12	1.50(4)	N11-Ga1-H13	96(3)
Ga1-H13	1.51(5)	H11-Ga1-H12	117(1)
Ga2-N21	2.060(4)	H11-Ga1-H13	117(2)
Ga2-H21	1.49(6)	H12-Ga1-H13	118(1)
Ga2-H22	1.51(6)	N21-Ga2-H21	106(2)
Ga2-H23	1.53(6)	N21-Ga2-H22	105(2)
		N21-Ga2-H23	102(2)
		H21-Ga2-H22	114(3)
		H21-Ga2-H23	114(3)
		H22-Ga2-H23	115(3)

ein. Obwohl relativ ungenau bestimmt, sind die H-Ga-H-Winkel mit Werten von $114(3) - 118(1)^\circ$ deutlich größer als die entsprechenden H-Ga-N-Winkel mit Werten zwischen von $96(3) - 106(2)^\circ$. Die GaH_3 -Pyramide ist demzufolge stark abgeflacht. Im einzelnen sind die für die Koordination am Gallium massgeblichen Abstände und Winkel in Tabelle 4.13 aufgelistet. Die intermolekularen Abstände im Kristallgitter von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$ sind alle im Bereich der Summe der van der Waals-Radien für die jeweiligen Elementkombinationen oder größer. Signifikante Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen können daher ausgeschlossen werden.

4.3.3.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(4\text{-H}_2\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{-Py})(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})\text{GaH}_2$

Die bei der langsamen Zersetzung von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$ bei Raumtemperatur entstandenen Kristalle von $(4\text{-H}_2\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{-Py})(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})\text{GaH}_2$ sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich somit jeweils ein Molekül. Im Verlauf der Verfeinerung konnten sowohl alle an Kohlenstoffatome als auch die beiden an das Galliumatom gebundenen Wasserstoffatome entsprechenden Peaks der Restelektronendichte zugeordnet und mit isotropen thermischen

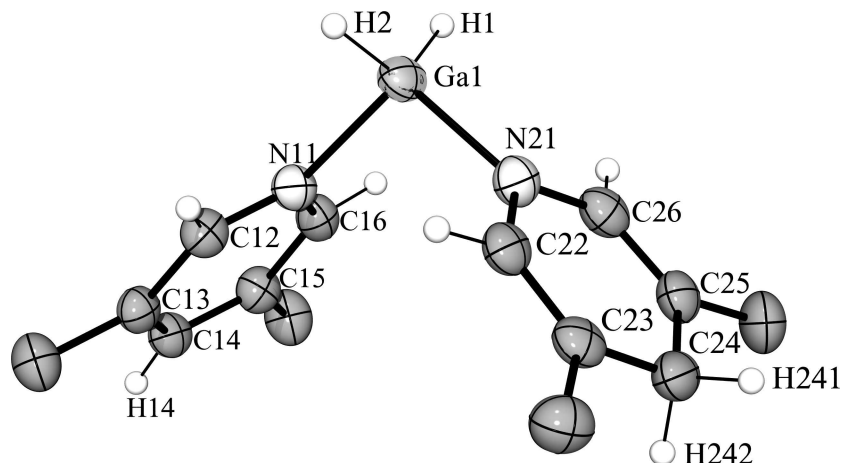


Abb. 4.32: ORTEP-Darstellung der Struktur von $(4\text{-H}_2\text{-3,5-Me}_2\text{-Py})(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})\text{GaH}_2$, **17**.

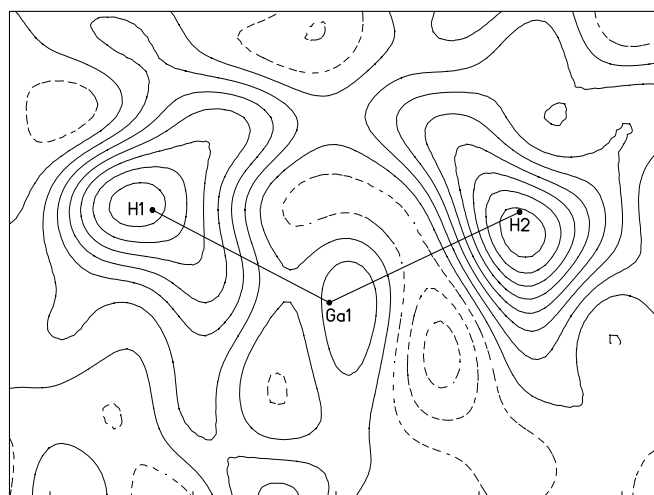


Abb. 4.33: Superposition der H1-Ga1-H2 -Ebene des endgültigen Strukturmodells von **17** mit der entsprechenden Region in der Differenz-Elektronendichtekarte vor der Einbeziehung der an das Gallium gebundenen Wasserstoffatome in das Modell. Die Konturlinien sind jeweils in einem Abstand von $0.1 \text{ e}/\text{Å}^3$ gezeichnet. Bereiche positiver und negativer Elektronendichte sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien dargestellt. Das Maximum der Elektronendichte liegt bei ca. $0.7 \text{ e}/\text{Å}^3$, das Minimum bei ca. $0.3 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Auslenkungsparametern frei verfeinert werden. Eine ORTEP-Darstellung von **17** ist in Abbildung 4.32 gezeigt. Das Konturliniendiagramm in Abbildung 4.33 zeigt einen Schnitt durch die Differenz-Elektronendichtekarte entlang der H-Ga-H Ebene. Das Galliumatom ist verzerrt tetraedrisch von den beiden Wasserstoffatomen und den Stickstoffatomen des 3,5-Dimethylpyridin- und des 1,4-Dihydro-3,5-dimethylpyrid-1-yl-liganden umgeben. Eine Zusammenstellung wichtiger Bindungslängen und -winkel findet sich in Tabelle 4.14.

Tab. 4.14: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $(4\text{-H}_2\text{-3,5-Me}_2\text{-Py})(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})\text{GaH}_2$, **17**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga1-N11	2.072(2)	N11-Ga1-N21	101.59(9)
Ga1-N21	1.898(2)	N11-Ga1-H1	98.9(13)
Ga1-H1	1.40(3)	N11-Ga1-H2	105.1(11)
Ga1-H2	1.47(3)	N21-Ga1-H1	109.2(13)
N11-C12	1.341(3)	N21-Ga1-H2	111.2(11)
C12-C13	1.385(4)	H1-Ga1-H2	126.9(18)
C13-C14	1.388(4)	N11-C12-C13	123.0(2)
C14-C15	1.387(4)	C12-C13-C14	117.0(2)
C15-C16	1.385(4)	C13-C14-C15	121.3(2)
N11-C16	1.342(3)	C14-C15-C16	117.2(2)
N21-C22	1.392(3)	C15-C16-N11	122.7(2)
C22-C23	1.344(4)	C16-N11-C12	118.9(2)
C23-C24	1.497(4)	N21-C22-C23	124.9(3)
C24-C25	1.501(4)	C22-C23-C24	121.4(3)
C25-C26	1.337(4)	C23-C24-C25	112.0(2)
N21-C26	1.390(4)	C24-C25-C26	120.6(3)
		C25-C26-N21	126.1(3)
		C26-N21-C22	115.0(2)
		H242-C24-H241	104(2)

Während der Ga1-N11-Abstand mit 2.072(2) \AA sehr gut mit den Daten der oben besprochenen 3,5-Dimethylpyridin-Addukte übereinstimmt, ist der Ga1-N21-Abstand mit 1.898(2) \AA , wie für eine amidische Gallium-Stickstoff-Bindung erwartet, deutlich kürzer. Die beiden Ga-H-Abstände liegen mit 1.40(3) und 1.47(3) \AA im für kristallographisch bestimmte Gallium-Wasserstoff-Bindungslängen typischen Bereich (Abb. 4.9 auf S. 61). Der erhöhte Platzbedarf der an das Gallium gebundenen Wasserstoffatome wird im vorliegenden Fall, in Übereinstimmung mit den bei den Addukten des Dichlorgallans gemachten Beobachtungen, durch den mit 126.9° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel stark aufgeweiteten H1-Ga1-H2-Winkel deutlich. Alle anderen Winkel am Galliumatom liegen zwischen $98.9(13)$ und $111.2(11)^\circ$ und sind damit erheblich kleiner.

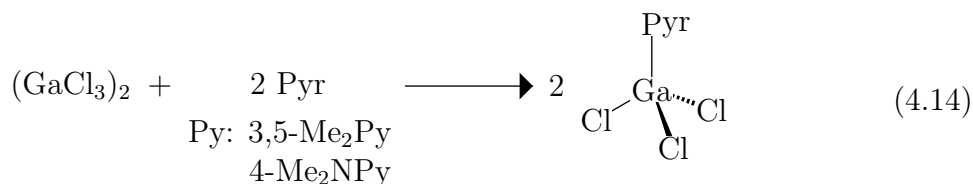
Daß es sich bei einem der beiden Ringe um einen Hydroxyridylliganden und bei dem anderen um ein intaktes Pyridin handelt, kann in der Kristallstruktur von **17** zweifelsfrei

aus den entsprechenden Bindungsparametern geschlossen werden. Alle C-C-Abstände im nicht hydrierten Liganden sind mit Werten zwischen 1.385(4) und 1.388(4) Å innerhalb der Standardabweichungen identisch und liegen in einem für aromatische C-C-Abstände typischen Bereich. Die beiden C-N-Abstände in diesem Ring stimmen mit 1.341(3) und 1.342(3) Å ebenfalls überein. Im Gegensatz dazu zeigen die korrespondierenden Parameter im Hydroxyridylliganden deutlich, daß hier kein aromatisches System mehr vorliegt. Die C_{ortho} - C_{meta} -Abstände (C22-C23 / C25-C26) sind, wie dies für einen erhöhten Doppelbindungscharakter dieser Bindungen gefordert wird, mit 1.344(4) bzw. 1.337(4) Å kürzer als im intakten Pyridinliganden, während die entsprechenden C_{ortho} -N-Abstände (N21-C22 / N21-C26) aufgrund der schwächeren Konjugation im nun nicht mehr aromatischen System mit 1.392(3) und 1.390(4) Å deutlich aufgeweitet sind. Dieser Sachverhalt wird auch durch den mit 115.0(2)° verkleinerten Winkel C22-N21-C26 im hydrierten Pyridin gegenüber dem korrespondierenden Winkel C12-N11-C16 im intakten Pyridin mit 118.9(2)° verdeutlicht. Eindeutigen Einfachbindungscharakter besitzen die beiden C_{meta} - C_{para} -Bindungen (C23-C24 / C24-C25) mit 1.497(4) bzw. 1.501(4) Å. Der zugehörige C23-C24-C25-Winkel liegt mit 112.0(2)° näher an den für ein sp^3 -Kohlenstoffatom geforderten 109.47° als an den für ein sp^2 -Kohlenstoffatom erwarteten 120°.

4.3.4 Reaktionen von Galliumtrihalogeniden und Trichlorgerman mit Pyridin- und Pyrazoldonoren - Ein Vergleich zum Dichlorgallan

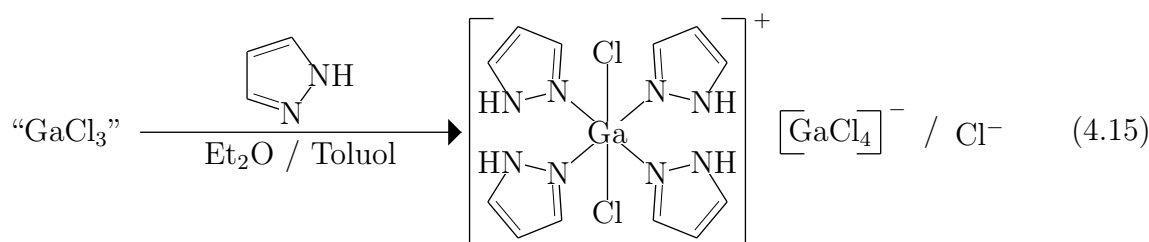
4.3.4.1 Reaktionen

Eine kurze Übersicht über die Komplexchemie der binären Gallium(III)-halogenide mit Lewis-Basen wurde bereits in Abschnitt 3.2.3 gegeben. Wie dort beschrieben, führt die Umsetzung äquivalenter Mengen an Galliumtrihalogenid, GaX_3 (X: Cl, Br, I), mit der jeweiligen Base in der Regel zur Bildung der 1:1-Addukte $\text{L}\cdot\text{GaX}_3$ mit tetraedrisch koordiniertem Galliumatom. Dementsprechend wurde bei den, im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen von $(\text{GaCl}_3)_2$ mit zwei Äquivalenten an 3,5-Dimethylpyridin oder 4-Dimethylaminopyridin die Bildung der 1:1-Pyridinaddukte 3,5-Me₂-Py·GaCl₃, **18**, und 4-Me₂N-Py·GaCl₃, **19**, gemäß Gleichung 4.14 beobachtet.

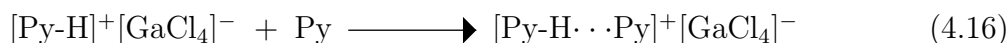


Werden die Gallium(III)-halogenide mit einem Überschuß an Base zur Reaktion gebracht, so bilden sich Komplexe der Nettozusammensetzung $\{\text{L}_2\cdot\text{GaCl}_3\}$. Diese können aber in mehreren isomeren Formen vorliegen. Neben Verbindungen mit einem trigonal bipyramidal koordinierten Galliumzentrum bilden sich infolge von Ligandenumverteilungsreaktionen insbesondere mit Pyridinen^[155–157] und anderen aromatischen N-Heterozyklen,^[158] wie zum Beispiel Pyrazolen, ionische Produkte der Zusammensetzung $[\text{L}_4\text{GaCl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$. Die Behandlung einer Lösung von GaCl₃ in Diethylether mit einer Lösung von fünf Äquivalenten Pyrazol in Toluol führt zur Bildung einer klaren Reaktionsmischung, aus der beim Abkühlen auf 0°C ein farbloses, kristallines Produkt isoliert werden kann. Aus dem Filtrat fällt nach dem teilweisen Entfernen des Lösungsmittels eine zweite Charge kristallines Produkt an. Beide Fraktionen weisen übereinstimmend eine Zusammensetzung auf, die am besten durch die Formel $(\text{Pyrazol})_4\text{Ga}_{1.5}\text{Cl}_{4.5}$ beschrieben wird. Eine mechanische

Trennung der Komponenten (Abschn. 4.3.4.4) zeigte, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um eine 1:1-Mischung aus dem bereits in der Literatur beschriebenen,^[158] aber nicht strukturell charakterisierten Pyrazolkomplex $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$, **20**, und dem neuen Salz $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]^+\text{Cl}^-$, **21**, handelt (Gl. 4.15). An diesem Beispiel zeigt sich auch deutlich, daß das bei der Reaktion gebildete Tetrachlorogallat-Anion gegenüber dem freien Galliumtrichlorid oder gegenüber den Addukten $\text{L}\cdot\text{GaCl}_3$ deutlich verminderte Akzeptoreigenschaften aufweist.

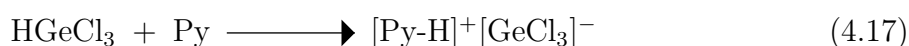


Eine quantitative Bildung des Salzes $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$ wird erst nach mehrtägigem Rückflußerhitzen in Toluol mit einem großem Überschuß an Pyrazol erreicht. Eine weitere Indiz für die geringe Akzeptorfähigkeiten des Tetrachlorogallat-Anions ist die Beobachtung, daß Pyridinium-tetrachlorogallat, $[\text{Py-H}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ zwar ein zweites Äquivalent Pyridin addiert,^[267] aber der zusätzliche Donor, wie eine im Rahmen dieser Arbeit angefertigte Röntgenstrukturanalyse des Produkts (Abschn. 4.3.4.5) zeigt, über eine Wasserstoffbrücke an das Kation gebunden wird. Im Produkt $[\text{Py-H} \cdots \text{Py}]^+[\text{GaCl}_4]^-$, **22**, liegt das Tetrachlorogallat-Anion unverändert vor (Gl. 4.16).



Aufgrund einer Unstetigkeit in der Abstufung vieler Eigenschaften der Elemente der Gruppe 14 und hier insbesondere ihrer Elektronegativität,^[268] ist der hydridische Charakter von *Germanium*-Wasserstoff-Verbindungen gegenüber den entsprechenden Siliziumhydriden deutlich reduziert. So ist zum Beispiel GeH_4 wasserstabil und Chlorogermane $\text{H}_n\text{GeCl}_{4-n}$ können bereits als schwache Säuren beschrieben werden. Grund hierfür sind nicht zuletzt auch die ausgezeichneten Abgangsgruppeneigenschaften der korrespondierenden Anionen, wie zum Beispiel des $[\text{GeCl}_3]^-$.^[269–272] Eine entsprechende Ionisation aus einer von

(+)Ge-H(-) nach (-)Ge-H(+) invertierten Polarisierung heraus ist insbesondere für die Reaktion von HGeCl_3 mit starken Basen wie Trimethylamin gut dokumentiert.^[273-277] Diese Reaktion kann auch als Redoxreaktion betrachtet werden, in deren Verlauf sich die Oxidationsstufe des Germaniums von +4 nach +2 ändert und das Produkt, wie beispielsweise $[\text{GeCl}_3]^-$, ein Chlorid-Addukt des Germylens, GeCl_2 , darstellt. Kürzlich von der hiesigen Arbeitsgruppe durchgeführte Untersuchungen^[267] haben gezeigt, daß Trichlorgerman auch von der schwachen Base Pyridin deprotoniert wird (Gl. 4.17). Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse des Produkts, $[\text{Py-H}][\text{GeCl}_3]$, **23**, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit angefertigt (s. Abschn. 4.3.4.6). Demgegenüber ist von den Chlorsilanen bekannt, daß diese mit tertiären Aminen^[278-280] und Pyridinen^[281-284] 1:1- und 1:2-Addukte bilden.



Die eingangs erwähnte Unstetigkeit in der Abstufung vieler Eigenschaften der Elemente ist in der Gruppe 13 wesentlich weniger ausgeprägt als bei den Elementen der Gruppe 14.^[268] Der für Aluminiumhydride typische hydridische Charakter der Wasserstoffatome bleibt bei den Galliumwasserstoffverbindungen erhalten. Dementsprechend zeigen auch weder die freien Galliumhydride $\text{H}_n\text{GaCl}_{3-n}$ noch deren Addukte $\text{L}\cdot\text{H}_n\text{GaCl}_{3-n}$ protische Eigenschaften.

4.3.4.2 Spektroskopische Charakterisierung von 3,5-Me₂-Py·GaCl₃, 4-Me₂N-Py·GaCl₃, [(Pyrazol)₄GaCl₂][GaCl₄], und [(Pyrazol)₄GaCl₂]Cl

Die Charakterisierung der vier Verbindungen erfolgte jeweils durch Elementaranalysen, ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Spektroskopie in C₆D₆ bzw. CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur sowie im Fall von **20** und **21** durch IR-Spektroskopie. In den NMR-Spektren von **18** und **19** sind jeweils die für die gegebenen Liganden erwarteten ¹H- / ¹³C-Resonanzen zu erkennen. Die chemische Verschiebung der einzelnen Signale unterscheidet sich dabei kaum von denen, die für die HGaCl₂-Addukte gefunden werden.

In den ^1H -NMR Spektren von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ und $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$ sind jeweils bei 6.48 (CH, 1H), 8.05 (CH, 2H) und 10.44 ppm (NH, 1H) die Resonanzen der Pyrazol-Liganden der Kationen ohne weitere Aufspaltung zu erkennen. Die entsprechenden δ -Werte für das freie Pyrazol betragen 6.10, 7.74 und 13.60 ppm mit einer $^3J(\text{H,H})$ -Kopplung von 2.1 Hz (in CCl_4). Die Signale der CH-Gruppen in direkter Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen der Pyrazolringe sind im Komplex deutlich verbreitert, was teilweise auf Quadrupol-Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum sind für die $[\text{Pyrazol}_4\text{GaCl}_2]^+$ -Kationen zwei Resonanzen bei 106.9 und 135.5 ppm zu erkennen, die gegenüber denen im freien Liganden (104.8 und 133.6 ppm in CDCl_3), nur wenig verschoben sind. Aus den beobachteten Signalmustern ergibt sich damit für die Pyrazol-Liganden im Komplex eine virtuelle, lokale C_{2v} -Symmetrie, für die schnelle Ligandenaustauschprozesse in Lösung verantwortlich sind. Eine nicht-fluktionale Koordination des Metallzentrums an nur eines der beiden Stickstoffatome hätte eine nicht-Äquivalenz aller drei CH-Gruppen zur Folge, während ein schneller Wechsel der Koordinationsstelle zur scheinbaren Äquivalenz der zu den Stickstoffatomen benachbarten CH-Gruppen führt. Im IR-Spektrum von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$ sind bei 3346.2 und 3130.8 cm^{-1} zwei prominente Banden für die N-H- und die C-H-Streckschwingungen des Kations zu erkennen, die sehr gut mit den für $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ in der Literatur angegebenen Werten von 3346 und 3143 cm^{-1} übereinstimmen. Diese Ergebnisse unterscheiden sich deutlich von den spektralen Daten des freien Pyrazols bei dem starke N-H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen zur Verschiebung und Verbreiterung der N-H-Absorptionen führen. Demnach sind die Pyrazol-Moleküle in den Komplexen **20** und **21** derart fixiert, daß Inter-Ligand-Wasserstoffbrückenbindungen nicht mehr ausgebildet werden können.

4.3.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalysen von 3,5-Me₂-Py·GaCl₃ und 4-Me₂N-Py·GaCl₃

3,5-Me₂-Py·GaCl₃, 18: 3,5-Me₂-Py·GaCl₃ kristallisiert aus Diethylether in Form trikliner Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle. Damit befindet sich ein unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit. Eine ORTEP-

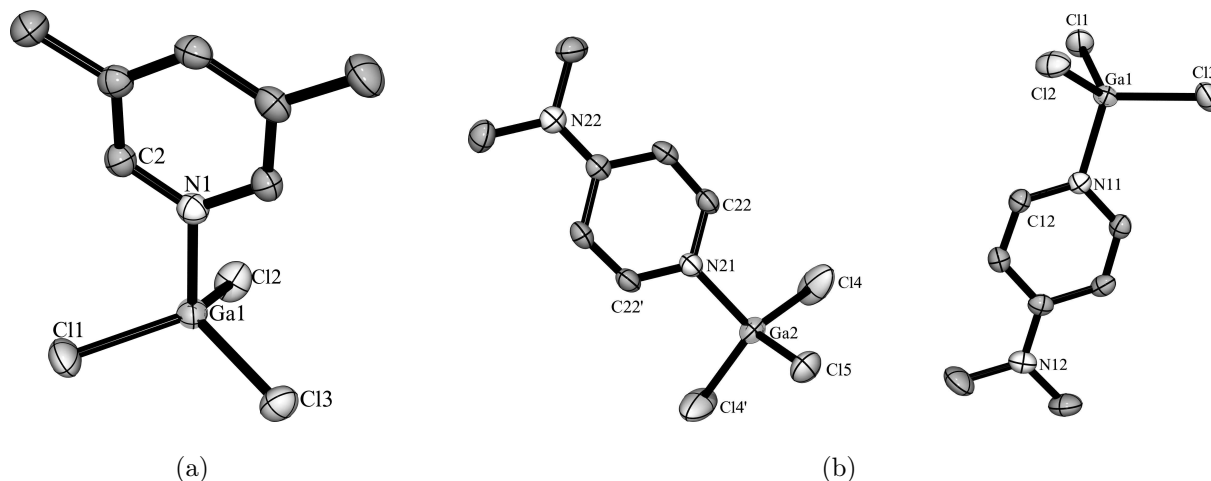


Abb. 4.34: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von 3,5-Me₂-Py·GaCl₃, **18** (a) und 4-Me₂N-Py·GaCl₃, **19** (b). Eine der beiden unabhängigen Formeleinheiten von 4-Me₂N-Py·GaCl₃ befindet sich nur zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit. Der Rest des Moleküls wird durch eine kristallographische Spiegelebene durch Cl5-Ga2-N21 generiert.

Darstellung des erhaltenen Strukturmodells ist in Abbildung 4.34a gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.15 angegeben.

4-Me₂N-Py·GaCl₃, 19: Die aus Acetonitril erhaltenen Kristalle von 4-Me₂N-Py·GaCl₃ sind orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, mit *Z* = 12 Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält dementsprechend eine vollständige und ein halbe Formeleinheit, die ihrerseits über eine kristallographische Spiegelebene durch Cl5-Ga2-N21 zum vollständigen Molekül erweitert wird. Eine ORTEP-Darstellung des symmetrieerweiterten Inhalts der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 4.34b dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.15 angegeben.

Diskussion der Molekülstrukturen: In beiden Strukturen ist, wie dies für Addukte vom Typ L·GaCl₃ erwartet wird, das Galliumzentrum verzerrt tetraedrisch von den drei Chloratomen und dem Stickstoffatom des Pyridinrings umgeben. Setzt man die allgemein akzeptierte Regel voraus, daß in vergleichbaren Verbindungen kürzere Bindungsabstände für eine größere Bindungsstärke stehen, so kann man bei einem Vergleich der Strukturen von 3,5-Me₂-Py·GaH₃, **16**, 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂, **11**, und 3,5-Me₂-Py·GaCl₃,

Tab. 4.15: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von 3,5-Me₂-Py·GaCl₃, **18** und 4-Me₂N-Py·GaCl₃, **19**

	Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]		
	18	19		18	19
Ga1-N1/N11	1.9677(14)	1.9476(19)	N1/N11-Ga1-Cl1	106.55(4)	109.86(6)
Ga1-Cl1	2.1608(5)	2.1609(7)	N1/N11-Ga1-Cl2	108.17(4)	104.82(6)
Ga1-Cl2	2.1517(5)	2.1628(7)	N1/N11-Ga1-Cl3	105.85(4)	106.56(6)
Ga1-Cl3	2.1610(4)	2.1614(7)	Cl1-Ga1-Cl2	112.29(2)	110.99(3)
Ga2-N21		1.946(3)	Cl1-Ga1-Cl3	112.19(2)	111.91(3)
Ga2-Cl4		2.1539(9)	Cl2-Ga1-Cl3	111.383(19)	112.35(3)
Ga2-Cl5		2.1581(11)	N21-Ga2-Cl4		106.85(5)
			N21-Ga2-Cl5		108.44(9)
			Cl4-Ga2-Cl4'		113.63(7)
			Cl4-Ga2-Cl5		110.41(3)

18, Rückschlüsse auf die relative Veränderung der Akzeptorstärke bei sukzessiver Substitution von Wasserstoffatomen an einer “GaH₃”-Einheit durch Chloratome ziehen. Ein steigender Chlorgehalt der Verbindung sollte aufgrund der größeren Elektronegativität von Chlor gegenüber Wasserstoff zu einer Erhöhung des Akzeptorvermögens führen. In Übereinstimmung damit wird im Fall der oben genannten Verbindungen mit Ga-N-Abständen von 2.073(4) bzw. 2.060(4) \AA für die beiden unabhängigen Formeleinheiten in der Struktur von 3,5-Me₂-Py·GaH₃, 2.006(2) \AA für 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ und 1.9677(14) \AA für 3,5-Me₂-Py·GaCl₃ eine signifikante Verkürzung der Gallium-Stickstoffabstände bei zunehmender Substitution der Wasserstoffatome durch Chloratome beobachtet. Das selbe gilt für die Verbindungen 4-Me₂N-Py·HGaCl₂ und 4-Me₂N-Py·GaCl₃ mit Ga-N-Abständen von 1.971(2) und 1.9476(19) bzw. 1.946(3) \AA .

Der Pyridinring ist sowohl bei 3,5-Me₂-Py·GaCl₃ als auch bei beiden unabhängigen Molekülen von 4-Me₂N-Py·GaCl₃ so orientiert, daß die Ringebene nahezu orthogonal zu einer der Cl-Ga-N-Ebenen (Cl2-Ga1-N1 in **18** und Cl2-Ga1-N11 bzw. Cl5-Ga2-N21 in **19**) ausgerichtet ist. Die jeweilige Cl-Ga-N-Ebene kann dementsprechend auch als virtuelle Spiegelebene bezeichnet werden. Für eines der beiden unabhängigen Moleküle aus der Struktur von **19** (Ga2) wird sogar eine echte kristallographische Spiegelebene gefunden. Eine ähnliche Orientierung der Pyridinringe kann auch in den Strukturen der HGaCl₂-

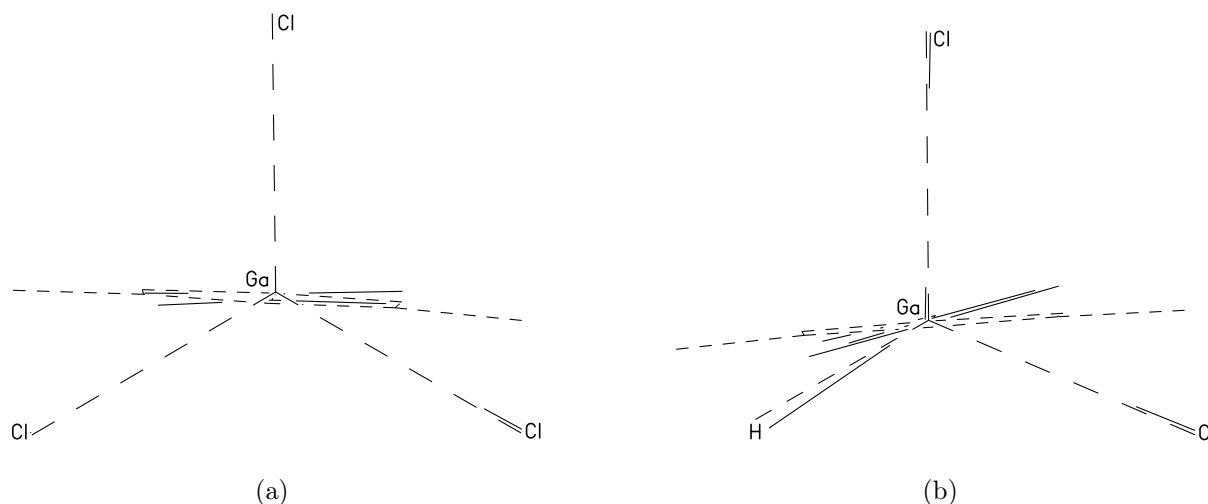


Abb. 4.35: Superposition der Molekülstrukturen von 3,5-Me₂-Py·GaCl₃ und 4-Me₂N-Py·GaCl₃ (a) im Vergleich zur Superposition der Molekülstrukturen von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ und 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ (b). In beiden Abbildungen ist die Projektion entlang der Ga-N-Bindung dargestellt. Den Molekülen aus Abbildung (a) kommt aufgrund einer virtuellen Spiegelebene durch das ausgezeichnete Chloratom (oben) sowie durch das Gallium- und das Stickstoffatom nahezu C_s-Symmetrie zu. Im Fall der HGaCl₂-Addukte in Abbildung (b) ist nicht mehr der Fall.

Addukte beobachtet werden. Allerdings stellt die zu Pyridin senkrecht ausgerichtete Cl-Ga-N-Ebene dort aufgrund des am Gallium befindlichen Wasserstoffatoms keine virtuelle Spiegelebene dar. Zur Veranschaulichung sind in den Abbildungen 4.35a/b jeweils Superpositionen der Molekülstrukturen von 3,5-Me₂-Py·GaCl₃ und 4-Me₂N-Py·GaCl₃ bzw. von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ und 4-Me₂N-Py·HGaCl₂ gezeigt.

4.3.4.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen von [(Pyrazol)₄GaCl₂][GaCl₄] und [(Pyrazol)₄GaCl₂]Cl

[(Pyrazol)₄GaCl₂][GaCl₄], **20**: [(Pyrazol)₄GaCl₂][GaCl₄] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils eine Hälfte zweier unabhängiger [(Pyrazol)₄GaCl₂]⁺-Kationen und ein Tetrachlorogallat(III)-Anion. Der Rest der Kationen wird jeweils durch ein Inversionszentrum generiert. Die Galliumatome in den Kationen befinden sich in einer oktaedrischen GaCl₂N₄-Umgebung. Entsprechend der geforderten Inversionssymmetrie besetzen die Chlor-Liganden die axialen (*trans*)-Positionen, während die vier jeweils über ein

Stickstoffatom an das Gallium gebundenen Pyrazol-Liganden die äquatorialen Plätze einnehmen. Eine ORTEP-Darstellung der Struktur ist in Abbildung 4.36 gezeigt, wichtige Bindungslängen und- winkel sind zusammen mit denen von **21** in Tabelle 4.16 angegeben. Die Ga-Cl-Abstände in den Kationen betragen 2.3434(4) und 2.3396(4) Å, die Ga-N-Abstände liegen im Bereich von 2.070(2) - 2.086(2) Å. Am Galliumatom sind die Abweichungen der Winkel von den für einen idealen Oktaeder geforderten 90° kleiner als 2°. Generell stimmen diese und die für das Tetrachlorogallat-Anion erhaltenen Daten sehr gut mit den in der Literatur veröffentlichten Werten der analogen Verbindung mit 5-Methylpyrazol als Liganden überein.^[158]

[(Pyrazol)₄GaCl₂]Cl, 21: Die Kristalle von [(Pyrazol)₄GaCl₂]Cl sind ebenfalls triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit $Z = 2$ unabhängigen Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie auch im Tetrachlorogallat(III)-Salz **20** befindet sich jedes der beiden Galliumzentren der asymmetrischen Einheit auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Damit besitzen die Galliumatome der Kationen genau dieselbe Koordinationsumgebung wie

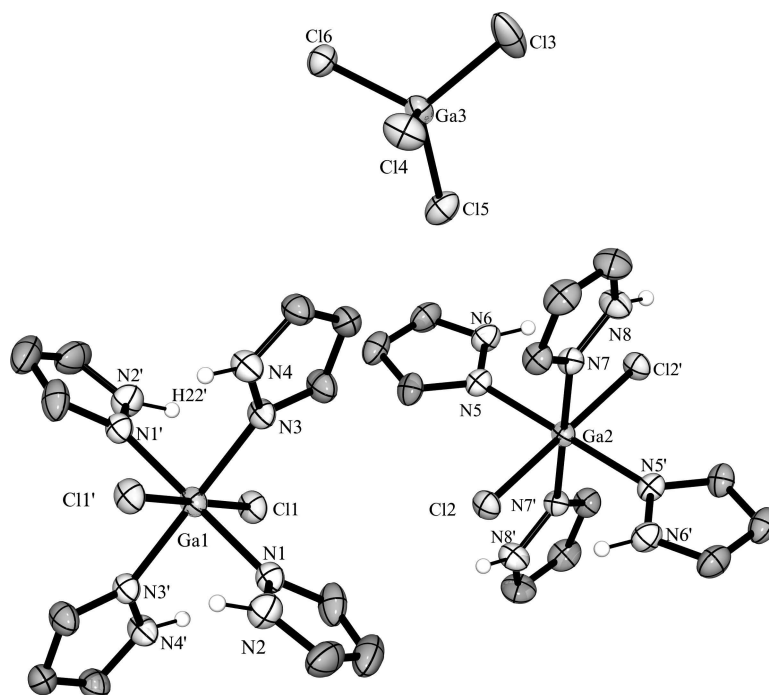


Abb. 4.36: ORTEP-Darstellung der Struktur von [(Pyrazol)₄GaCl₂][GaCl₄], **20**. Die jeweils zueinander trans-ständigen Liganden stehen über ein kristallographisches Inversionszentrum miteinander in Beziehung.

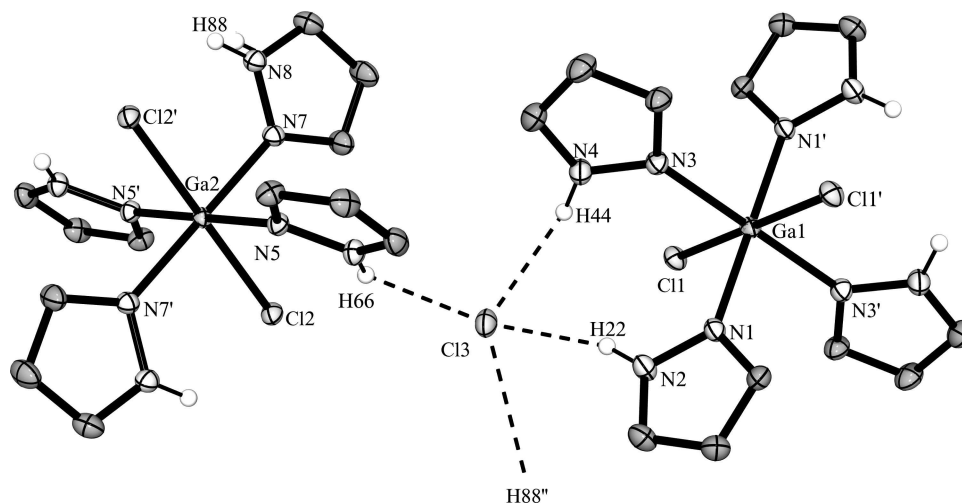


Abb. 4.37: ORTEP-Darstellung der Struktur von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$, **21**. Die jeweils zueinander *trans*-ständigen Liganden stehen über ein kristallographisches Inversionszentrum miteinander in Beziehung. Die $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

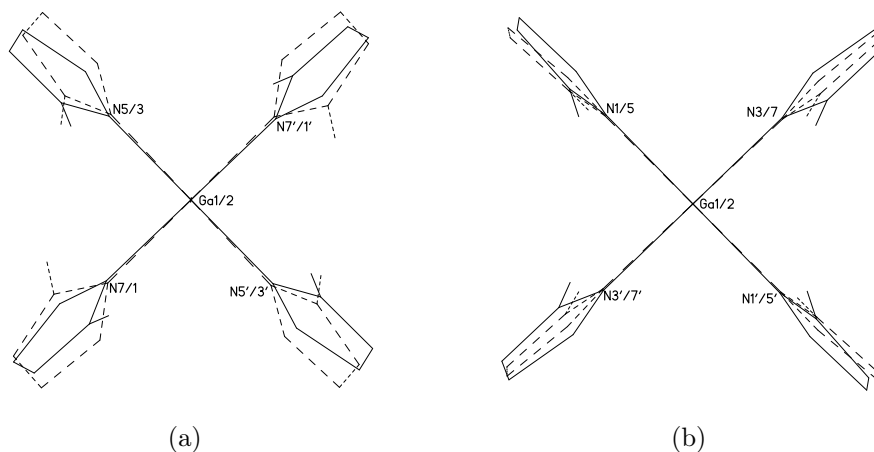


Abb. 4.38: Superpositionen der unabhängigen Kationen von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$, **21** (a) und $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$, **20** (b).

in $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$. Eine ORTEP-Darstellung ist in Abbildung 4.37 gezeigt. Infolge der großen Ähnlichkeit der strukturellen Parameter der Kationen zu denen von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ wird hier auf eine gesonderte Diskussion verzichtet. Die kürzesten intermolekularen Kontakte im Gitter von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$ werden zwischen vier N-H-Gruppen von drei unterschiedlichen Kationen und einem freien Chlorid-Anion gefunden. Die Abstände deuten auf schwache $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen hin (Abb. 4.37). Die individuellen Daten sind in Tabelle 4.16 aufgelistet. Abbildung 4.38a zeigt eine Superposition der beiden Kationen im Gitter von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$. Es ist gut zu

Tab. 4.16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$, **20** und $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$, **21**

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
	20	21		20	21
Ga1-N1	2.0776(17)	2.0868(16)	N1-Ga1-N3	90.37(7)	91.86(6)
Ga1-N3	2.0781(17)	2.0778(16)	N1-Ga1-N3'	89.63(7)	88.14(6)
Ga1-Cl1	2.3434(4)	2.3095(5)	N1-Ga1-Cl1	89.82(5)	90.84(5)
Ga2-N5	2.0858(16)	2.0778(16)	N3-Ga1-Cl1	90.31(4)	89.37(5)
Ga2-N7	2.0696(15)	2.0786(15)	N1-Ga1-Cl1'	90.18(5)	89.16(5)
Ga2-Cl2	2.3396(4)	2.3208(4)	N3-Ga1-Cl1'	89.69(4)	90.63(5)
N2-H22	0.88(3)		N5-Ga2-N7	91.53(6)	89.33(6)
N4-H44	0.92(4)		N5-Ga2-N7'	88.47(6)	90.67(6)
N6-H66	0.86(3)		N5-Ga2-Cl2	90.21(5)	89.46(5)
N8-H88	0.85(3)		N7-Ga2-Cl2	90.02(4)	90.68(4)
			N5-Ga2-Cl2'	89.79(5)	90.54(5)
			N7-Ga2-Cl2'	89.98(4)	89.32(4)
Wasserstoffbrücken in $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$, 21					
Cl3···H22	2.27(3)		N2-H22···Cl3	158.7(3)	
Cl3···H44	2.38(3)		N4-H44···Cl3	149.5(3)	
Cl3···H66	2.53(3)		N6-H66···Cl3	136.8(3)	
Cl3···H88'	2.75(3)		N8'-H88'···Cl3	128.7(3)	
Cl3···N2	3.106(2)				
Cl3···N4	3.204(2)				
Cl3···N6	3.212(2)				
Cl3···N8'	3.350(2)				

erkennen, daß die Pyrazolliganden unterschiedliche Torsionswinkel um die Ga-N-Bindung aufweisen. Dieser Sachverhalt spricht für ein flaches Energieprofil der Ligandenrotation um die Ga-N-Bindung, so daß die endgültige Konformation im Kristallgitter in diesem Fall erst durch die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt wird. Ihre Bestätigung findet diese Annahme beim Vergleich der Strukturen von $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ und $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$. In ersterem werden keine vergleichbaren Wasserstoffbrückenbindungen gefunden und eine Superposition macht deutlich, daß in diesem Fall die Torsion der Pyrazolliganden um die Ga-N Bindung einheitlich ist (Abb. 4.38b).

4.3.4.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{Py-H} \cdots \text{Py}][\text{GaCl}_4]$

$[\text{Py-H} \cdots \text{Py}][\text{GaCl}_4]$, **22**, kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes $[\text{GaCl}_4]$ -Anion und die Hälfte der Pyridinringe. Alle Bestandteile werden über Symmetrieoperationen vervollständigt. Die Geometrie des Anions basiert auf einem nur wenig verzerrten Tetraeder, während die über eine starke Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbundenen Pyridinringe nahezu coplanar angeordnet sind. Eine ORTEP-Darstellung des erhaltenen Strukturmodells ist in Abbildung 4.39a gezeigt, wichtige Bindungslängen und -winkel sind zusammen mit den Daten für die Wasserstoffbrückenbindung der Bildunterschrift zu entnehmen. Abbildung 4.39b illustriert die Stapelung der Anionen und Kationen im Kristallgitter von $[\text{Py-H} \cdots \text{Py}][\text{GaCl}_4]$.

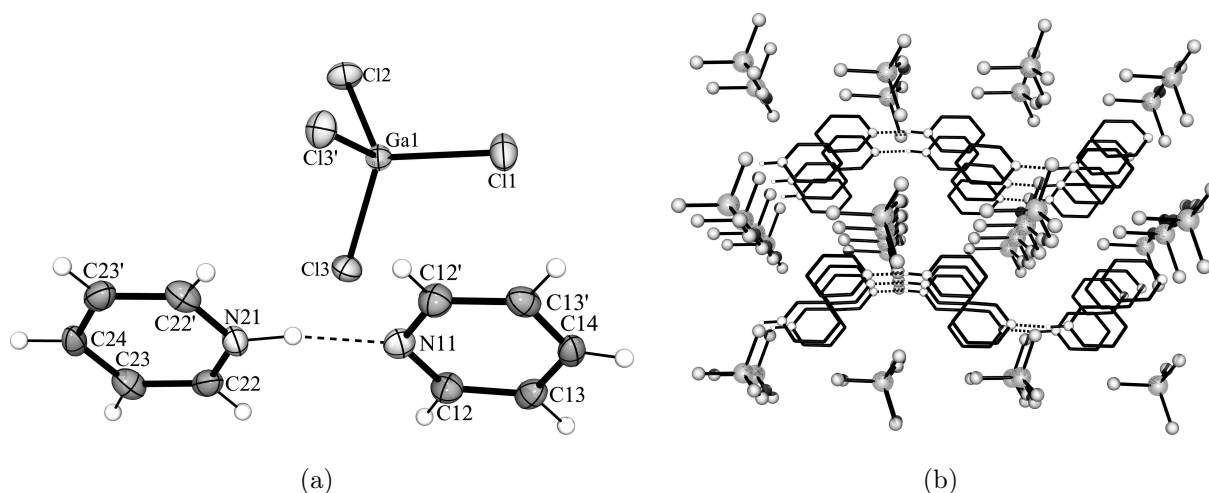


Abb. 4.39: ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Py-H} \cdots \text{Py}][\text{GaCl}_4]$, **22** (a) und Ausschnitt aus der Packung im Kristallgitter (b). Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Cl1 2.1728(14), Ga1-Cl2 2.1866(13), Ga1-Cl3 2.1774(9), N21-H21A 0.95(8), H21A \cdots N11 1.77(8), N21-N11 2.706(6); Cl1-Ga1-Cl2 108.91(6), Cl1-Ga1-Cl3 109.49(4), Cl2-Ga1-Cl3 108.79(4), Cl3-Ga1-Cl3' 111.34(5), N21-H21A \cdots N11 169(6).

4.3.4.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{Py-H}][\text{GeCl}_3]$

Kristalle von $[\text{Py-H}][\text{GeCl}_3]$ sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Pyridinium-Kation zu-

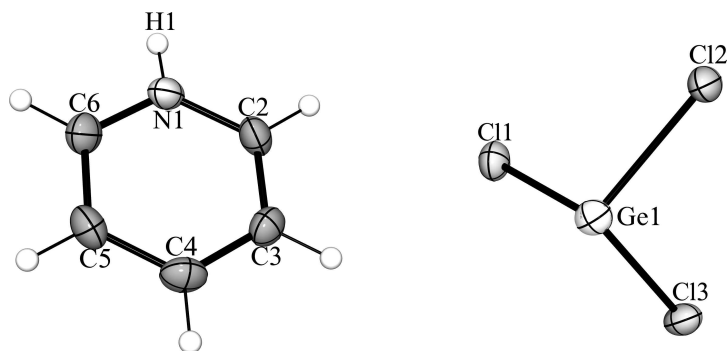


Abb. 4.40: ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Py-H}][\text{GeCl}_3]$, **23**. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ge1-Cl1 2.3014(10), Ge1-Cl2 2.3219(10), Ge1-Cl3 2.3249(11); Cl1-Ge1-Cl2 93.72(4), Cl1-Ge1-Cl3 96.00(4), Cl2-Ge1-Cl3 94.75(4).

sammen mit einem Trichlorogermanat(II)-Anion. Das GeCl_3^- -Anion besitzt eine trigonalpyramidale Struktur, analog zum isoelektronischen AsCl_3 . Mit Ge-Cl-Abständen im Bereich von 2.302(1) bis 2.325(1) \AA und Cl-Ge-Cl-Winkeln von 93.72(4) bis 96.00(4) $^\circ$ sind die Abweichungen von einer idealen C_{3v} -Symmetrie nur gering. Die Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen, die in der Literatur für andere Trichlorogermanat(II)-Salze angegeben werden.^[273–277] Signifikante intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der N-H-Gruppe des Pyridinium-Kations und benachbarten Chloratomen können aufgrund der großen Abstände ausgeschlossen werden. Das Pyridinium-Ion selbst zeigt keine Auffälligkeiten. Eine ORTEP-Darstellung der Struktur ist in Abbildung 4.40 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

4.3.5 Diskussion

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von Dichlorgallan mit verschiedenen Pyridinen über eine symmetrische Spaltung des $(\text{HGaCl}_2)_2$ -Grundgerüsts verläuft und zur Bildung von 1:1-Addukten des Typs $\text{Pyr}\cdot\text{HGaCl}_2$ führt. Im einzelnen wurden die Addukte mit Pyridin, 3,5-Dimethylpyridin, 4-Cyanopyridin und 4-Dimethylaminopyridin dargestellt, charakterisiert und ihre Strukturen im Festkörper bestimmt. In allen Fällen liegt dabei ein tetraedrisch von zwei Chloratomen, einem Pyridinliganden und einem Wasserstoffatom umgebenes Galliumzentrum vor. Am Beispiel des Addukts 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂, **11** konnte zudem gezeigt werden, daß die 1:1-Addukte in der Lage

sind, ein weiteres Äquivalent des jeweiligen Pyridins unter Bildung von 2:1-Komplexen des Typs $\text{Pyr}_2\cdot\text{HGaCl}_2$ zu addieren. Es ergibt sich eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden um das Metallatom mit den Pyridinliganden in den apicalen Positionen. Die Koordination des zweiten Pyridins im Addukt $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$, **14**, hat, gegenüber dem 1:1-Addukt eine Verlängerung aller Ga-N- und Ga-Cl-Bindungsabstände um ca 10 % zur Folge. Die Annahme einer dadurch hervorgerufenen Schwächung aller betroffenen Bindungen findet in der Verschiebung der IR-Absorption der Ga-H-Streckschwingung des 2:1-Addukts gegenüber dem 1:1-Addukt um nahezu 100 cm^{-1} ihre Bestätigung.

Erhitzen von $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$, **14** in siedendem Toluol führt, in Analogie zur Thermolyse des freien Dichlorgallans, unter Wasserstoffeliminierung zur Bildung der zweikernigen Gallium(II)-Spezies $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, **15** mit einer Gallium-Gallium-Bindung. Die Konformation der Moleküle im Kristallgitter kann als streng ethanartig gestaffelt beschrieben werden. Eine Umlagerung unter Ligandenumverteilung zu einer ionischen Verbindung wird nicht beobachtet.

Die in den Hydriden $\text{H}_n\text{GaCl}_{3-n}$ an das Gallium gebundenen Wasserstoffatome zeigen keine protischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu wird Trichlorogerman selbst von der schwachen Base Pyridin deprotoniert. Im Kristallgitter des resultierenden Pyridinium-Salzes $[\text{Py-H}][\text{GeCl}_3]$, **23** liegen Pyridinium-Kationen neben trigonal-pyramidalen Trichlorogermanat(II)-Anionen vor. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten kann über eine, im Fall des Galliums nicht zu beobachtende, invertierte Polarisierung der Element-Wasserstoffbindung von $(+)\text{Ge-H}(-)$ nach $(-)\text{Ge-H}(+)$ erklärt werden.

Ein Vergleich der Koordinationschemie von Dichlorgallan und Galliumtrichlorid zeigt neben Gemeinsamkeiten auch Unterschiede. Während in den 1:1-Komplexen $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_3$, **18**, und $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaCl}_3$, **19**, das Galliumatom tetraedrisch koordiniert vorliegt, führt die Umsetzung von Galliumtrichlorid mit einem Überschuß Pyrazol bei leicht erhöhten Temperaturen zu einer asymmetrischen Spaltung des Substrats. Als Produkte wurden die ionischen Komplexe $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$, **20**, und $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$, **21**, isoliert. Daß das Akzeptorvermögen des in $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ vorliegenden Tetrachlorogallat-Anions deutlich reduziert ist, zeigen die erforderlichen drastischeren Bedingungen (mehrtägiges Rückflüßerhitzen in Toluol unter Anwesenheit eines großen

Pyrazolüberschußes), die für seine quantitative Überführung in $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$, **21** notwendig sind. Im Pyridinium-tetrachlorogallat wird ein zweites Äquivalent Pyridin nicht an das Galliumatom, sondern über eine Wasserstoffbrückenbindung an das Pyridinium-Kation gebunden.

Um die mit Dichlorgallan erhaltenen Ergebnisse auch in anderer Hinsicht richtig einordnen zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzlich der 3,5-Dimethylpyridin-Komplex des Gallans, $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$, **16**, dargestellt und charakterisiert. Im Kristallgitter von **16** liegen isolierte $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$ -Einheiten mit tetraedrisch von drei Wasserstoffatomen und dem Pyridinliganden umgebenen Galliumzentren vor. Die Umsetzung von **16** mit einem Überschuß an Pyridin bei Raumtemperatur führt, anders als im Fall von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, nicht zur Bildung eines isolierbaren 1:2-Addukts. Anstelle dessen wird die Hydrierung eines 3,5-Dimethylpyridinliganden beobachtet. Als Produkt dieser Reaktion konnte der Komplex $(4\text{-H}_2\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{-Py})(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})\text{GaH}_2$, **17**, anhand seiner spektroskopischen Daten identifiziert und seine Kristallstruktur bestimmt werden. Während die entsprechende Reaktivität für Bor- und Aluminiumhydride in der Literatur bereits seit langem dokumentiert ist,^[262-265] ist der Komplex **17** das bisher einzige Beispiel für die Hydrogallierung eines Pyridinsystems.

Ein Vergleich der Ga-N-Bindungsabstände in den 3,5-Dimethylpyridin-Addukten, **16**, **11** und **18** sowie den 4-Dimethylaminopyridin-Addukten, **13** und **19**, zeigt, daß das Akzeptorvermögen der $\text{H}_{3-n}\text{GaCl}_n$ -Einheiten mit zunehmendem Chlorgehalt steigt. In der angegebenen Reihenfolge der Verbindungen wird eine zunehmende, signifikante Verkürzung der Ga-N-Abstände beobachtet. Mit dem Wechsel der Oxidationsstufe am Gallium von +III auf +II geht dagegen eine Verringerung des Akzeptorvermögens einher. Der Ga-N-Abstand in der durch thermische Zersetzung von **11** erhaltenen Gallium(II)-Spezies, $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$, **15**, ist ca. 0.15 Å länger als in allen Ga(III)-Komplexen dieses Liganden.

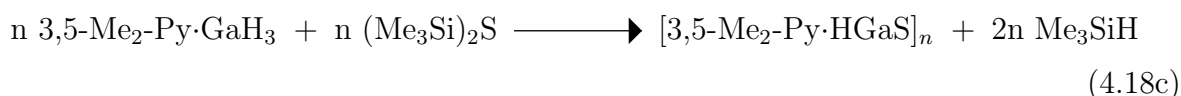
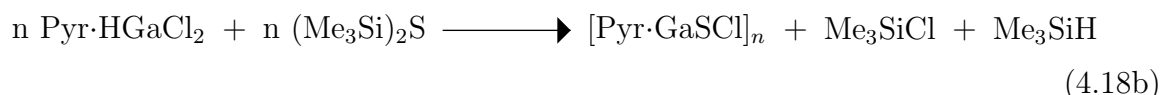
4.4 Molekulare Galliumchalkogenide

In den Abschnitten 3.2.4 und 3.3 wurde die noch sehr geringe Auswahl der bereits in der Literatur bekannten niedermolekularen Derivate binärer und ternärer Galliumchalkogenide vorgestellt. Da die höhermolekularen Festkörper, wie zum Beispiel Ga_2Y_3 oder GaYX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), nach wie vor nur selten und unter großem Aufwand aus den Elementen rein darstellbar sind, wird verstärkt nach alternativen Synthesewegen gesucht. Vorteilhafte Ausgangsmaterialien könnten die reaktiven und doch gut zugänglichen Grundstoffe sein, wie sie sich im Bereich der einfachen Addukte der Galliumhydride und -halogenide, insbesondere auch der Gallium(I)-tetrahalogenogallate(III) $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ und $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ anbieten. In diesem Abschnitt werden die teilweise in Fortführung von früheren Studien der hiesigen Arbeitsgruppe^[42,43] erhaltenen Ergebnisse auf dem Gebiet molekularer Galliumchalkogenide dargestellt.

4.4.1 Versuche zur Umsetzung der Pyridin-Addukte des Dichlorgallans mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$

Von Gallium sind in der Literatur bisher noch keine ternären Chalkogenidhydride GaYH oder ihre Komplexe bekannt. Im Vergleich dazu sind vom Gruppennachbarn Aluminium bereits Komplexe der Zusammensetzungen $[(\text{Me}_3\text{N})\text{AlYH}]_2$ ($Y = \text{Se}, \text{Te}$)^[40] und $[(\text{Me}_3\text{N})_4 \cdot (\text{H})_2\text{Al}_4\text{Y}_5]$ ($Y = \text{S}, \text{Se}$)^[39,41] aufgefunden worden (vergl. Abschn. 3.2.4, S. 31). Eine für sie beschriebene Synthese nutzt eine Metathesereaktion zwischen $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$.^[41] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Pyridin-Addukte des Dichlorgallans, $\text{Py} \cdot \text{HGaCl}_2$, **10**, $3,5\text{-Me}_2\text{-Py} \cdot \text{HGaCl}_2$, **11**, und $4\text{-Me}_2\text{N-Py} \cdot \text{HGaCl}_2$, **13**, als Ausgangsmaterialien für die Darstellung löslicher, molekularer Galliumsulfidhydrid-Komplexe einzusetzen. Berücksichtigt man, daß sowohl $(\text{HGaCl}_2)_2$ als auch $(\text{H}_2\text{GaCl})_2$ durch Umsetzung von $(\text{GaCl}_3)_2$ mit Me_3SiH unter gleichzeitiger Bildung von Me_3SiCl gut zugänglich sind, sollte auch bei einer Umsetzung der Addukte $\text{Pyr} \cdot \text{HGaCl}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ ein Austausch der beiden Chloratome gegenüber einer Reaktion an der Gallium-Wasserstoff-Bindung bevorzugt sein. Die beiden Möglichkeiten sind in den Gleichungen 4.18a

und 4.18b formuliert. Eine analoge Umsetzung wurde auch mit 3,5-Me₂-Py·GaH₃, **16** durchgeführt (Gl. 4.18c).



Für die Umsetzungen wurden die Pyridin-Addukte in Diethylether oder Acetonitril bei -20 bis -50°C vorgelegt. Diese Lösungen wurden dann mit einer stöchiometrischen Menge an (Me₃Si)₂S versetzt und unter Rühren über 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. In allen Fällen konnte dabei die Abscheidung eines farblosen Niederschlags in Ausbeuten von ca. 80 % beobachtet werden. In den meisten Fällen erwies sich dieser als in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Lediglich das Produkt aus der Reaktion mit 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ zeigte eine begrenzte Löslichkeit in Acetonitril und war gut in Tetrahydrofuran, Methylenchlorid und 3,5-Dimethylpyridin löslich. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte die erhaltene Verbindung als [3,5-Me₂-Py·GaSCL]₃, **24** identifiziert werden. Eine Reaktion nach Gleichung 4.18b ist in diesem Fall zudem im Einklang mit der völligen Abwesenheit einer Ga-H-Absorption im IR-Spektrum des isolierten Produkts. Da das Produkt im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch auf einem anderen Weg erhalten wurde, wird für die Beschreibung seiner Struktur und Eigenschaften auf Abschnitt 4.4 verwiesen.

Die im Fall der anderen Pyridin-Addukte **10**, **13** und 3,5-Me₂-Py·GaH₃, **16**, erhaltenen Produkte konnten aufgrund ihrer Unlöslichkeit nur über die Aufnahme von IR-Spektren sowie über Elementaranalysen charakterisiert werden. In allen drei Fällen ist im Schwingungsspektrum eine deutliche Ga-H-Absorption feststellbar. Gegenüber den HGaCl₂-Addukten ist diese immer in Richtung niedrigerer Wellenzahlen verschoben. Aus den ermittelten Zusammensetzungen geht hervor, daß die Chlorid-Substitution in den

Tab. 4.17: Ga-H-Absorptionen und Zusammensetzungen der aus den Umsetzungen von **10**, **11**, **13** und **16** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ erhaltenen Produkte. Zusätzlich sind die Ga-H-Absorptionen der Edukte angegeben.

Pyridin-Addukt	$[\nu \text{ Ga-H}]$ Edukt [cm ⁻¹]	$[\nu \text{ Ga-H}]$ Produkt [cm ⁻¹]	Zusammensetzung
Py·HGaCl ₂ , 10	1970	1915	[Py·GaSH] ₅ [Py·GaSCl] ₄ [GaSCl] ₂
3,5-Me ₂ -Py·HGaCl ₂ , 11	1978	-	[3,5-Me ₂ -Py·GaSCl]
4-Me ₂ N-Py·HGaCl ₂ , 13	1979	1890	[4-Me ₂ N-Py·GaSH] _{0.64} [4-Me ₂ N-Py·GaSCl] _{0.36}
3,5-Me ₂ -Py·GaH ₃ , 16	1822	1886	[3,5-Me ₂ -Py·GaSH] ₉ [GaSH] ₁₁

Produkten aus den Umsetzungen mit **10** und **13** unvollständig ist. das Gallium:Schwefel-Verhältnis liegt immer bei Ga:S = 1. Parallel durchgeführte Versuche, bei denen die eingesetzte Menge an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ auf bis zu 1.5 Äquivalente erhöht wurde, ergaben keine signifikanten Veränderungen der Produktzusammensetzungen. Tabelle 4.17 gibt eine Übersicht über die Lage der Ga-H-Absorptionen im Vergleich zu den ursprünglichen Pyridin-Addukten, sowie über die Elementaranalysen der Produkte.

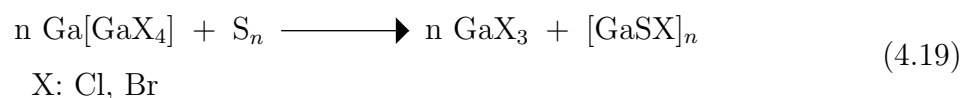
Es scheint demnach, daß sich in Pyridin lösliche Trimere des Typs $[\text{L}\cdot\text{GaSX}]_3$ nur mit X = Cl oder Br bilden (Abschn. 4.4), während für X = H bevorzugt Polymere entstehen. Ob die Umsetzungen der Addukte $\text{Pyr}\cdot\text{HGaCl}_2$ vorwiegend nach Gleichung 4.18a oder nach Gleichung 4.18b ablaufen, hängt vom jeweiligen Pyridinliganden ab. Während die Umsetzung mit dem 3,5-Dimethylpyridin-Addukt zur vollständigen Substitution der Wasserstoffatome am Gallium führt (Gl. 4.18b), wird im Fall der Komplexe $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ ein uneinheitlicher Reaktionsverlauf beobachtet (Gl. 4.18a und 4.18b). Das Produkt mit dem höchsten Hydridgehalt wird mit dem am stärksten basischen 4-Dimethylamionpyridin gebildet.

4.4.2 Pyridinkomplexe der ternären Galliumchalkogenidhalogenide GaSCl, GaSBr und GaSeBr

4.4.2.1 Synthesen

Die ternären Galliumchalkogenidhalogenide GaYX (X = Cl, Br; Y = S, Se) sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliche anorganische Festkörper (Abschn. 3.3.3). In der Vergangenheit konnte allerdings gezeigt werden,^[42] daß sich GaSCl in Pyridin in einer exothermen Reaktion unter Bildung eines dreikernigen Komplexes der Zusammensetzung [Py·GaSCl]₃ löst, welcher durch Kristallisation gereinigt werden kann. In eigenen Vorarbeiten^[43] konnten auch die Pyridinkomplexe von GaSeCl, GaSBr und GaSeBr dargestellt und strukturell charakterisiert werden. In allen Fällen liegt den Molekülen ein Gallium-Chalkogen-Sechsring zugrunde. An jedes Galliumatom ist zusätzlich ein Halogenatom und ein Pyridinligand gebunden. In anderen Lösungsmitteln als Pyridin sind die Verbindungen [Py·GaYX]₃ nur schlecht löslich, so daß ihre Eigenschaften und ihre Reaktivität in Lösung bisher kaum untersucht sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden deshalb zunächst die Komplexe mit 3,5-Dimethylpyridin, 4-*tert*-Butylpyridin und 4-Dimethylaminopyridin dargestellt, um primär den Einfluß von Substituenten am Pyridingerüst auf die Löslichkeit und das Reaktionsverhalten der Komplexe [Pyr·GaYX] zu studieren.

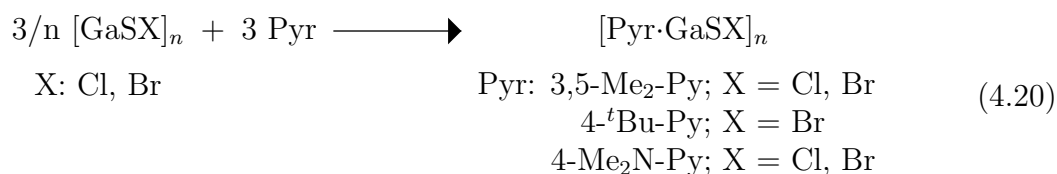
Zur Darstellung der ternären Galliumsulfidhalogenide GaSCl und GaSBr^[42,43] wird frisch dargestelltes Ga[GaCl₄] bzw. Ga[GaBr₄] unter Bildung der entsprechenden Bis-Arenkomplexe^[7-11] in Toluol gelöst und mit elementarem Schwefel zur Reaktion gebracht. Während Ga[GaCl₄] bereits bei Raumtemperatur mit Schwefel reagiert, muß im Fall von Ga[GaBr₄] auf ca. 60°C erwärmt werden. Die Reaktion kann im Sinne von Gleichung 4.19 formuliert werden und verläuft typischerweise mit Ausbeuten zwischen 65 und 79%.



Eine Rückführung des im Chlor/Schwefel-System als Nebenprodukt entstehenden Gal-

liumtrichlorids in $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ kann über die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Konversion von GaCl_3 in $(\text{HGaCl}_2)_2$ mit Triethylsilan und anschließende Thermolyse erfolgen. Im Bromid/Schwefel-System wurde die Bildung von GaBr_3 nicht gesondert verfolgt, im unten beschriebenen Bromid/Selenid-System konnte es aber als 1:2-Addukt mit Tetrahydrofuran isoliert werden.

Die Darstellung der Pyridinkomplexe kann, sofern es sich um flüssige Pyridine handelt, durch Auflösen der Galliumchalkogenidhalogenide in überschüssigem Pyridin oder durch Zugabe eines Überschusses des Pyridins zu einer Suspension des Galliumchalkogenidhalogenids in einem Lösungsmittel, wie Toluol,^[42,43] Acetonitril oder Tetrahydrofuran, erfolgen. Am zweckmäßigsten ist die Verwendung von Acetonitril, da die Pyridinkomplexe aus diesem Solvens nach einem anfänglichen Aufklaren der Reaktionsmischung als farblose Feststoffe ausfallen. Bei der Verwendung von Toluol wird häufig die Bildung zweier flüssiger Phasen beobachtet, aus denen das Produkt dann nur noch schwer isoliert werden kann.



Die Löslichkeit der erhaltenen Komplexe in organischen Lösungsmitteln hängt stark von den Substituenten am Pyridin ab. So sind die Komplexe $[\text{3,5-Me}_2\text{-Py} \cdot \text{GaSCl}]_3$, **24**, $[\text{3,5-Me}_2\text{-Py} \cdot \text{GaSBr}]_3$, **25**, und $[\text{4-}^t\text{Bu-Py} \cdot \text{GaSBr}]_3$, **26**, im jeweiligen Pyridin sowie in Methylchlorid bei Raumtemperatur gut löslich. Aus warmem Tetrahydrofuran kann **24** als THF-Solvat, **24a**, kristallisiert werden. Solvensfreie Kristalle von **24** entstehen durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in 3,5-Dimethylpyridin mit *n*-Hexan. **25** kristallisiert aus heißem Acetonitril als 1:1-Solvat **25a**. **26** kann ebenfalls durch Überschichten einer Lösung in 4-*tert*-Butylpyridin mit *n*-Hexan umkristallisiert werden. In den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind dagegen die beiden Komplexe mit 4-Dimethylaminopyridin, $[\text{4-Me}_2\text{N-Py} \cdot \text{GaSCl}]_3$, **27**, und $[\text{4-Me}_2\text{N-Py} \cdot \text{GaSBr}]_3$, **28**. Ihre Zusammensetzung konnte aber durch Elementaranalysen bestätigt werden. Die Ausbeuten sind

allgemein hoch und liegen zwischen 60 und 70%. Nennenswerte Substanzverluste treten insbesondere bei der Kristallisation auf.

In der Vergangenheit wurde zunächst festgestellt, daß elementares Selen unter vergleichbaren Bedingungen nicht wie Schwefel mit Ga[GaBr₄] reagiert.^[43] Eigene Untersuchungen haben aber jetzt gezeigt, daß bei der Verwendung von Tetrahydrofuran anstelle von Toluol und längerem Rückflußerhitzen doch eine Reaktion stattfindet. Nach der Abtrennung von nicht umgesetztem Selen kann aus der klaren Reaktionslösung neben dem ternären [GaSeBr]_n auch binäres GaBr₃ als 2:1-Addukt mit Tetrahydrofuran, (C₄H₈O)₂GaBr₃, **29**, isoliert werden.



Beim Abkühlen der Mutterlauge auf -78°C bilden sich zunächst große farblose Kristalle von (C₄H₈O)₂GaBr₃, während das [GaSeBr]_n erst nach Zugabe von *n*-Hexan als farbloser Feststoff aus der Lösung ausfällt. Nach Abtrennung und Trocknen im Hochvakuum ist der immer noch THF-haltige Feststoff dann allerdings in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Erst bei der Zugabe eines Überschusses an 3,5-Dimethylpyridin zu einer Suspension dieses Feststoffs in THF bildet sich wieder eine klare Lösung, aus der der Komplex [3,5-Me₂-Py·GaSeBr]₃, **30**, durch Überschichten mit *n*-Hexan in Form farbloser Kristalle als THF-Solvat [3,5-Me₂-Py·GaSeBr]₃·THF, **30a**, isoliert werden kann. Durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril wird das Acetonitril-Solvat [3,5-Me₂-Py·GaSeBr]₃·CH₃CN, **30b**, erhalten.

4.4.2.2 NMR-Spektroskopische Studien

Außer durch Elementaranalysen und Röntgenstrukturanalysen (s. u.) wurden die Verbindungen **24-26** und **30** auch über ihre ¹H-NMR-Spektren in Lösung charakterisiert. Durch die Einführung der Methylgruppen oder der *tert*-Butylgruppe am Pyridinring wird die Löslichkeit der Verbindungen verglichen mit den Komplexen mit unsubstituiertem Pyridin derart verbessert, daß eingehendere Studien, u. a. durch die Aufnahme

von Tieftemperatur-NMR-Spektren möglich wurden. Im folgenden werden die Ergebnisse am Beispiel der von den 3,5-Dimethylpyridin-Komplexen $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ und $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ sowie dem 4-*tert*-Butylpyridin-Komplex $[4\text{-}^t\text{Bu-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$, aufgenommenen Temperaturreihen erläutert. Ausgangspunkt für die nachfolgenden Ausführungen ist die Feststellung, daß für das in den vorliegenden Fällen gegebene Substitutionsmuster an einem Sechsring die beiden in Abbildung 4.41 dargestellten Konfigurationen existieren.

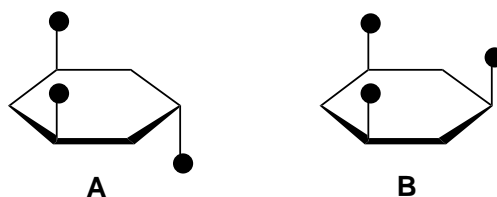


Abb. 4.41: Schematische Darstellung der zwei möglichen Konfigurationen für die Verbindungen **24-26** und **30**: *cis,trans,trans*, **A** und *all-cis*, **B**, mit planarisierten Sechsringen.

[3,5-Me₂-Py·GaSCl]₃, 24: Bei Raumtemperatur sind im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) von **24** drei breite Signale bei 2.38, 7.69 und 8.57 ppm zu erkennen, die den Methylprotonen sowie den *para*- und *ortho*-Wasserstoffatomen der 3,5-Dimethylpyridinliganden zugeordnet werden können. Bei -90°C sind diese Signale, anders als bei den unten diskutierten Bromiden, in nur zwei Signalsätze aufgespalten. Diese können einer *cis,trans,trans*-Anordnung der Pyridinliganden am Gallium-Chalkogen-Sechsring zugeordnet werden (**A** in Abb. 4.41). Abbildung 4.42 zeigt die für die Signale der Methylgruppen und der aromatischen Wasserstoffatome relevanten Ausschnitte aus der von **24** aufgenommenen Temperaturreihe. Die Resonanzen der Methylgruppen werden bei 2.22 (*cis*) und 2.41 ppm (*trans*) in einem Intensitätsverhältnis von 12:6 gefunden. Entsprechend geben die in *para*- und *ortho*-Stellung an den Pyridinring gebundenen Wasserstoffatome Signale bei 7.56 (*cis*), 7.79 (*trans*), 8.24 (*cis*) und 8.67 ppm (*trans*) mit einem Integralverhältnis von 1:2:4:2. NMR-spektroskopisch detektierbare Mengen der entsprechenden *all-cis*-Form sind nicht vorhanden. Die Koaleszenztemperatur für die Signale der Methylgruppen liegt mit ca. -55°C wesentlich tiefer als bei den Bromidverbindungen.

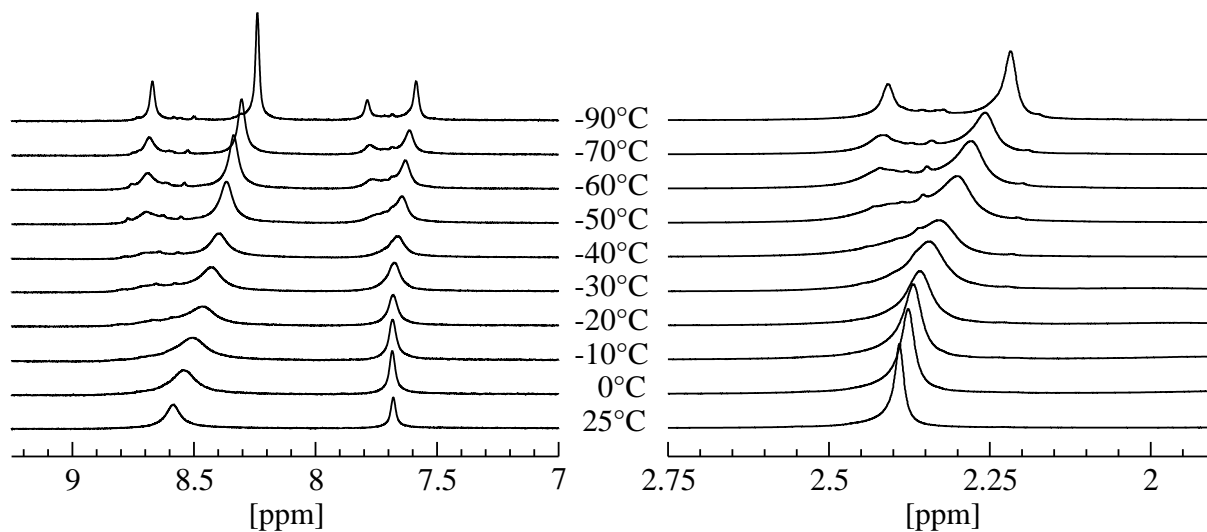


Abb. 4.42: Im Temperaturbereich von 25 – -90°C erhaltene NMR-Spektren von **24**. Gezeigt ist jeweils der für die aromatischen und die Methylwasserstoffatome relevante Bereich der chemischen Verschiebung. Die beiden Ausschnitte sind mit unterschiedlicher Skalierung wiedergegeben.

[3,5-Me₂-Py·GaSBr]₃, 25: Bei Raumtemperatur sind im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) der Verbindung bei 2.41, 7.71 und 8.61 ppm drei breite Resonanzen für die Methyl- und die *para*- bzw. *ortho*-Wasserstoffatome der Pyridinliganden zu erkennen (Abb. 4.43). Bei -70°C sind die Signale in drei Sätze aufgespalten. Ein Signalsatz mit drei Singulets in einem Intensitätsverhältnis von 6:1:2 bei 2.47, 8.00 und 8.44 ppm kann den Resonanzen der all-*cis*-Form **B** zugeordnet werden. Für die *cis,trans,trans*-Anordnung **A** werden zwei Sätze aus je drei Singulets gefunden. Die Resonanzen der Methylgruppen werden dabei in einem Integralverhältnis von 24:12 bei 2.24 und 2.43 ppm gefunden. Die *para*- und *ortho*-Wasserstoffatome an den Pyridinringen ergeben insgesamt vier Signale bei 7.59, 7.78, 8.31 und 8.71 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 4:2:8:4. Das molare Verhältnis von *cis,trans,trans*- zum all-*cis*-Isomer liegt damit bei 6:1. die Koaleszenztemperatur der Methylresonanzen von **25** liegt bei ca. -5°C .

Für die korrespondierende Selenverbindung, [3,5-Me₂-Py·GaSeBr]₃, **30**, ergeben sich sehr ähnliche Werte der chemischen Verschiebung. Bei -70°C liegt in diesem Fall ein molares Verhältnis vom *cis,trans,trans*- zum all-*cis*-Isomer von ca. 4:1 vor. Die Koaleszenztemperatur ist mit ca. $+15^{\circ}\text{C}$ für **30** um ca. 20°C höher als bei der Schwefelverbindung.

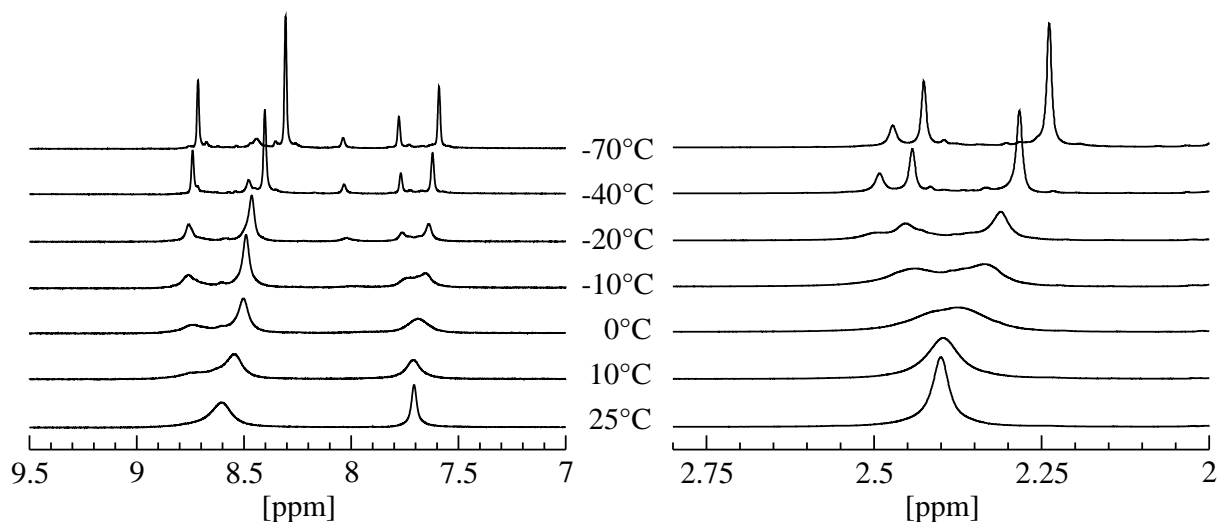


Abb. 4.43: Im Temperaturbereich von 25 – -70°C erhaltene NMR-Spektren von **25**. Gezeigt ist jeweils der für die aromatischen und die Methylwasserstoffatome relevante Bereich der chemischen Verschiebung. Die beiden Ausschnitte sind mit unterschiedlicher Skalierung wiedergegeben.

[4-^tBu-Py·GaSBr]₃, 26: Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **26** sind bei 25°C drei Resonanzen des Liganden bei 1.37, 7.67 und 8.82 ppm zu erkennen. Die Signale können der *tert*-Butylgruppe und den *meta*- und *para*-Wasserstoffatomen des Pyridinrings zugeordnet werden. Bei -70°C sind diese drei Resonanzen in drei Signalsätze aufgespalten. Der all-*cis*-Form **B** können dabei die drei Signale bei 1.34, 7.88 und 8.68 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 9:2:2 zugeordnet werden. Für die *cis,trans,trans*-Form werden zwei Signalsätze aus je drei Resonanzen beobachtet. Die Singulets der *tert*-Butylgruppen sind den Signalen bei 1.26 und 1.31 ppm mit einem Integralverhältnis von 18:9 zuzuordnen. Die Resonanzen der *meta*- und *ortho*-Wasserstoffatome der Pyridinliganden treten bei 7.53 (*cis*) bzw. 7.69 ppm (*trans*) und bei 8.68 (*cis*) bzw. 8.91 ppm (*trans*) auf. Das Intensitätsverhältnis beträgt hier 4:2:4:2, was bei -70°C in CD_2Cl_2 ein molares Verhältnis der beiden Isomere von 3:1 zugunsten der *cis,trans,trans*-Form bedeutet. Die Koaleszenztemperatur der ^tBu-Singulets liegt bei -10°C . In Abbildung 4.44 ist die Temperaturreihe anhand der relevanten Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren dargestellt. Bei -70°C überlagern sich die Signale der *ortho*-Wasserstoffatome aus der all-*cis*-Form und der *cis,trans,trans*-Form. Bei -40°C sind dagegen noch zwei getrennte Maxima zu erkennen. Alle Resonanzen der aromatischen Wasserstoffatome sind auf den ersten Blick zu Dubletts aufgespalten. Ei-

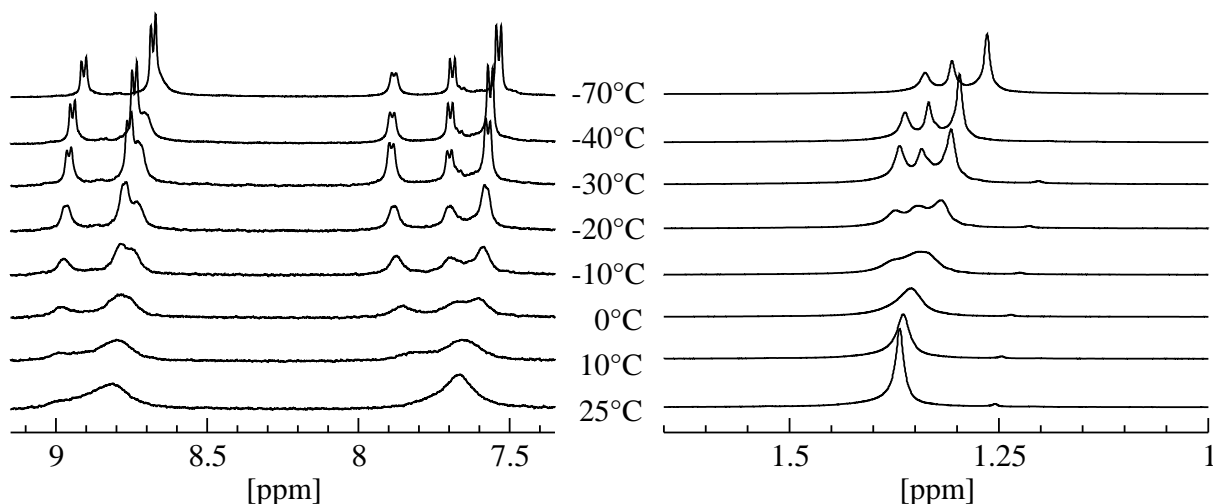


Abb. 4.44: Im Temperaturbereich von 25 – -90°C erhaltene NMR-Spektren von **26**. Gezeigt ist jeweils der für die aromatischen und die Methylwasserstoffatome relevante Bereich der chemischen Verschiebung. Die beiden Ausschnitte sind mit unterschiedlicher Skalierung wiedergegeben.

ne genauere Analyse zeigt allerdings eindeutig, daß es sich dabei um Multipletts eines AA'BB'-Spinsystems handelt.

Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Befunde: Die in Acetonitril- d_3 und Dichlormethan- d_2 bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR-Spektren aller vier Verbindungen zeigen übereinstimmend nur einen Signalsatz für die ^1H -Resonanzen der Wasserstoffatome an den Pyridinliganden mit teilweise stark verbreiterten Einzelsignalen. Demnach unterliegen alle Pyridinliganden bei Raumtemperatur einem schnellen Austausch, der zu zeitgemittelten Signalen und damit auf der NMR-Zeitskala zu quasi-äquivalenten Liganden führt. Das Abkühlen der Lösungen in CD_2Cl_2 auf -70 – -90°C führt für die Bromide, **25**, **26** und **30** zu einer Aufspaltung der Resonanzen in drei Signalsätze. Zwei der drei Signalsätze können einer hauptsächlich vorliegenden Komponente mit *cis,trans,trans*-Konfiguration und der dritte einer Nebenkompone mit all-*cis*-Konfiguration zugeordnet werden. Unter der Annahme, daß auch bei tiefen Temperaturen noch eine hohe Beweglichkeit des Ga-S-Rings vorliegt (Sessel-Wanne), impliziert der *cis,trans,trans*-Fall, **A**, zwei verschiedene Arten von Liganden, während im all-*cis*-Fall, **B**, alle Liganden äquivalent sind. Für das Sulfidchlorid, **24**, sind im gesamten untersuchten Temperaturbereich bis -90°C nur die beiden Signalsätze der *cis,trans,trans*-Konfiguration

erkennbar. Demnach ist auf der NMR-Zeitskala bei allen hier untersuchten Verbindungen des Typs $[\text{Pyr}\cdot\text{GaYX}]_3$ selbst bei tiefen Temperaturen sowohl die Rotation der Liganden um die Ga-N-Bindung als auch die Ringinversion schnell. Alle Temperaturabhängigen NMR-Phänomene im Temperaturbereich zwischen $+25$ und -90°C können daher auf den intra- oder intermolekularen Ligandenaustausch an den hochflexiblen trimeren Isomeren **A** und **B** bei ungehinderter Ligandenrotation zurückgeführt werden. Da für den Ligandenaustausch verschiedene parallel ablaufende Mechanismen, im Sinne von dissoziativen, assoziativen, inter- und intramolekularen Prozessen denkbar sind, wurden keine Versuche unternommen, die Aktivierungsenergie eines bestimmten Teilmechanismus zu bestimmen. Die in allen Fällen gefundene Dominanz der *cis,trans,trans*-Anordnung stimmt gut mit den Befunden der nachfolgend diskutierten röntgenographischen Untersuchungen überein.

4.4.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\mathbf{3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$, **24**

Die durch Überschichten einer Lösung von **24** in 3,5-Dimethylpyridin mit *n*-Hexan erhaltenen Solvens-freien Kristalle sind triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle befinden sich $Z = 2$ trimere Formeleinheiten, die asymmetrische Einheit enthält eines dieser Trimere ohne kristallographisch auferlegte Symmetrie. Das Grundgerüst der Struktur bildet eine zyklische $[\text{GaSCl}]_3$ -Einheit in Sesselkonformation. Jedes Galliumatom ist zusätzlich von einem 3,5-Dimethylpyridinliganden und einem Chloratom umgeben, so daß sich eine verzerrt tetraedrische Koordination des Metalls mit einer *cis,trans,trans*-Anordnung der 3,5-Dimethylpyridin- bzw Chlorliganden am Ring ergibt. Eine ORTEP-Darstellung der Struktur von **24** ist in Abbildung 4.45 gezeigt. Während die $[\text{GaSCl}]_3$ -Einheit die Anforderungen für C_s -Symmetrie mit einer virtuellen Spiegelebene durch S1, Ga3 und Cl3 sehr gut erfüllt, sind die durch eine Rotation der Pyridinringe um die Ga-N-Bindungen verursachten Abweichungen relativ groß. Besonders leicht ersichtlich ist dies an den Dihedralwinkeln Cl3-Ga3-N31-C32 und Cl3-Ga3-N31-C36 für den Liganden an Ga3. Mit Werten von $-80.1(2)$ und $105.7(2)^\circ$ weichen diese deutlich von den für Spiegelsymmetrie geforderten 90° ab. Zusätzlich sind die beiden coplanaren, zueinander *cis*-ständigen Pyridinliganden an Ga1 und Ga2, mit den Torsionswinkeln S3-Ga1-N11-C16 und S2-Ga2-N21-C26 mit $18.4(3)$ bzw. $29.5(3)^\circ$ gleichsinnig von einer zur Spiegelebene parallelen Anordnung

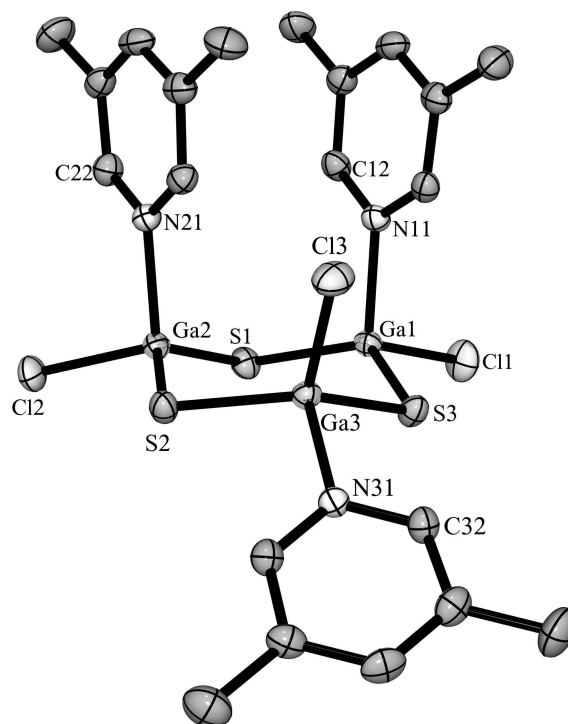


Abb. 4.45: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **24**.

weggedreht. Der Abstand zwischen den beiden Ringschwerpunkten ist mit 3.851 Å zu lang für eine signifikante Wechselwirkung durch π -stacking. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Struktur sind in Tabelle 4.18 angegeben.

Ein THF-Solvat $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$, **24a**, kristallisiert aus heißem Tetrahydrofuran in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich damit zwei unabhängige Moleküle von **24** zusammen mit zwei Molekülen Tetrahydrofuran. Eine anisotrope Verfeinerung der Lösungsmittelmoleküle erwies sich aufgrund einer erheblichen Fehlordnung als nicht sinnvoll. Die Streubeiträge von zwei weiteren, sich jeweils zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit befindenden und über ein Inversionszentrum fehlgeordneten THF-Molekülen, wurden über die Squeeze-Methode^[261] aus dem Datensatz herausgerechnet. Die Zahl der THF-Moleküle entspricht nicht ganz einem 1:1-Solvat.

Abbildung 4.46 zeigt die beiden unabhängigen $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ -Formeleinheiten. Das Grundgerüst stellt auch in diesem Fall ein Gallium-Schwefel-Sechsring mit einer *cis,trans*,

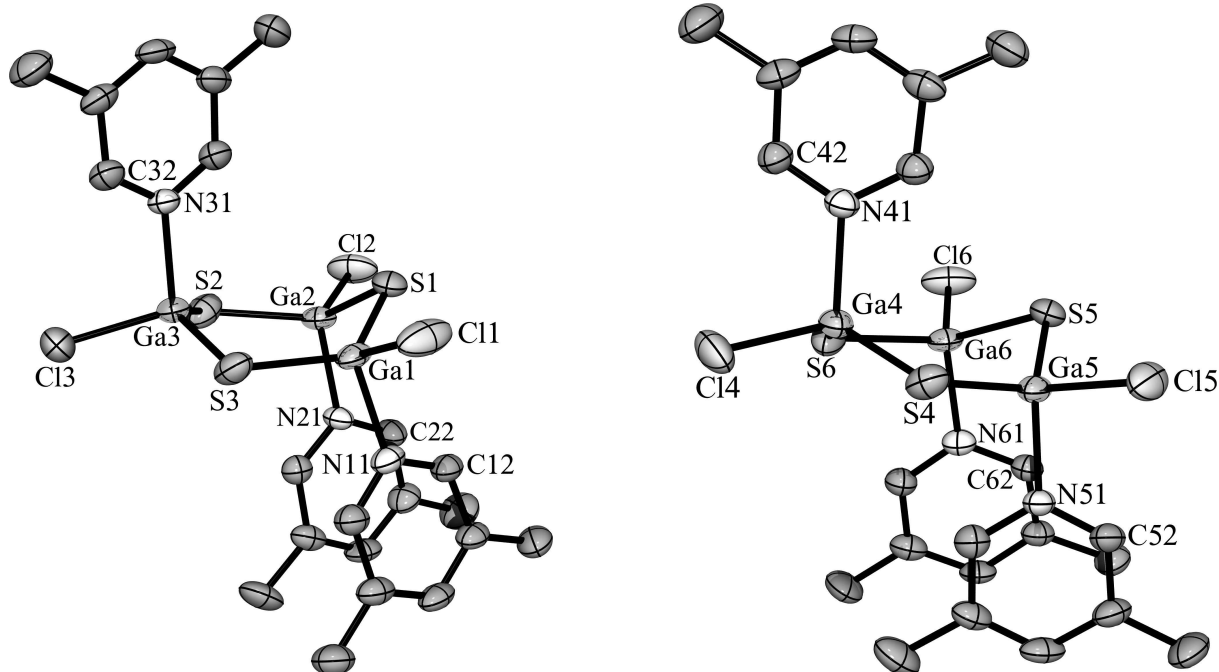


Abb. 4.46: ORTEP-Darstellungen der beiden unabhängigen Formeleinheiten von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py-GaSCl}]_3$ im Kristallgitter des THF-Solvats. Die Darstellung repräsentiert nicht die tatsächliche Orientierung der beiden unabhängigen Moleküle zueinander in der asymmetrischen Einheit.

trans-Anordnung der 3,5-Dimethylpyridin- bzw. Chlorliganden dar. Anders als in der zuvor diskutierten triklinen Modifikation liegt die $[\text{GaS}]_3$ -Einheit nun aber in einer Wannenkongformation vor. Alle drei Pyridinliganden am Gallium befinden sich in beiden unabhängigen Formeleinheiten relativ zum Ring in axialen Positionen. Eine nichtkristallographische Spiegelsymmetrie der Moleküle entlang der Ebenen N31, Ga3 und S1 bzw. N41, Ga4 und S5 wird durch eine unterschiedlich ausgeprägte Torsion der Pyridinringe um die Ga-N-Bindungen gestört. So betragen zum Beispiel die Torsionswinkel Cl3-Ga3-N31-C36 und Cl4-Ga4-N41-C42 hier $26.3(4)$ bzw. $26.6(4)^\circ$. Für eine ideal spiegelsymmetrische Anordnung wären jeweils Winkel von 0° zu fordern. Die Superposition in Abbildung 4.47 zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden unabhängigen Formeleinheiten aus **24a**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 4.18 zu entnehmen. Die beiden zueinander *cis*-ständigen Pyridinringe sind coplanar.

Die intramolekularen Abstände der Ringschwerpunkte sind mit 3.676 (N11/N21) und 3.684 Å (N51/N61) den korrespondierenden intermolekularen Abständen, die zwischen 3.654 und 3.728 Å liegen, sehr ähnlich. Diese Werte sind größer als der doppelte van der

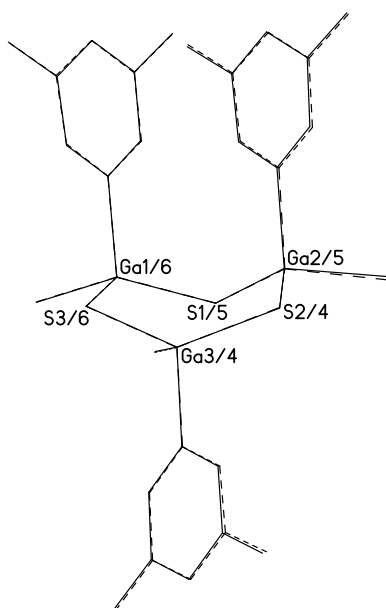


Abb. 4.47: Superposition der beiden unabhängigen $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ -Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit von **24a**.

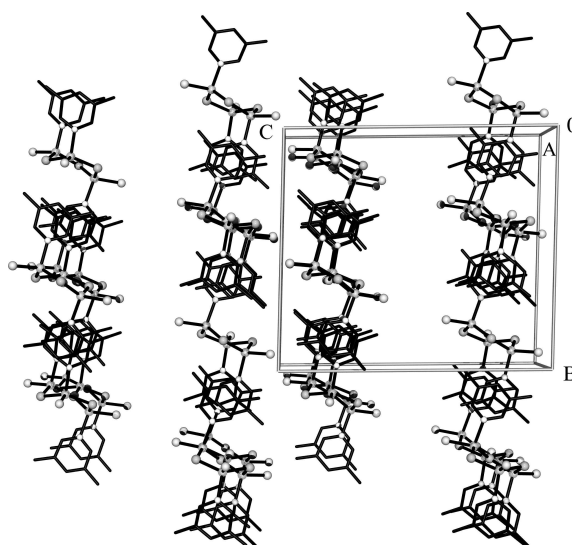


Abb. 4.48: Ausschnitt aus der Packung der $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ -Einheiten im Kristallgitter von **24a**. Die fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle befinden sich in den beiden großen Zwischenräumen und sind nicht dargestellt.

Waals Abstand von Kohlenstoff, der bei ca. 3.40 \AA liegt.^[249–253] Im Kristallgitter befindet sich jeweils der *trans*-ständige Pyridinligand einer $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ -Einheit zwischen den *cis*-ständigen Pyridinringen von zwei $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ -Einheiten. Die einzelnen $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ -Moleküle sind durch diese Interkalation der 3,5-Dimethylpyridinliganden in zweidimensionalen Schichten organisiert. Diese sind jeweils paarweise durch eine Schicht eingelagerter Lösungsmittelmoleküle getrennt (Abb. 4.48).

4.4.2.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$, **25**

$[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$, kristallisiert als Acetonitril-Solvat **25a** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält damit ein Molekül des Komplexes ohne kristallographische Symmetrie zusammen mit einem Lösungsmittelmolekül. Als zentrales Strukturelement der trimeren Moleküle liegt ein Gallium-Schwefel-Sechsring in Wannenkonformation vor. Die drei Bromatome

Tab. 4.18: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Struktur von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py-GaSCl}]_3$, **24** und seinem Tetrahydrofuran-Solvat $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py-GaSCl}]_3 \cdot (1+x)$ THF, **24a**. Die eingeklammerten Atomnummern beziehen sich auf die zweite unabhängige Formeleinheit aus **24a**.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]					
	24	24a (1)	24a (2)	24	24a (1)	24a (2)	
Ga1(4)-S1(4)	2.2178(9)	2.2182(15)	2.2152(15)	S1(4)-Ga1(4)-S3(6)	123.40(3)	122.69(5)	125.41(5)
Ga1(4)-S3(6)	2.2138(9)	2.2169(15)	2.2248(14)	S1(4)-Ga2(5)-S2(5)	126.22(3)	122.26(5)	122.26(5)
Ga2(5)-S1(4)	2.2175(9)	2.2173(14)	2.2108(14)	S2(5)-Ga3(6)-S3(6)	123.52(3)	125.68(5)	122.94(5)
Ga2(5)-S2(5)	2.2204(9)	2.2109(15)	2.2200(14)	Ga1(4)-S1(4)-Ga2(5)	101.54(3)	101.67(5)	105.38(6)
Ga3(6)-S2(5)	2.2203(9)	2.2114(16)	2.2169(14)	Ga2(5)-S2(5)-Ga3(6)	105.46(4)	105.17(6)	101.81(5)
Ga3(6)-S3(6)	2.2173(9)	2.2194(15)	2.2136(14)	Ga1(4)-S3(6)-Ga3(6)	105.68(4)	106.38(6)	106.15(6)
Ga1(4)-Cl1(4)	2.1932(9)	2.2015(15)	2.040(4)	Cl1(4)-Ga1(4)-S1(4)	109.73(4)	110.69(7)	107.56(6)
Ga2(5)-Cl2(5)	2.2098(9)	2.1948(15)	2.031(4)	Cl1(4)-Ga1(4)-S3(6)	106.58(4)	109.56(7)	106.52(6)
Ga3(6)-Cl3(6)	2.2197(9)	2.1983(16)	2.029(4)	Cl2(5)-Ga2(5)-S1(4)	105.97(3)	108.69(6)	109.27(6)
Ga1(4)-N11(41)	2.024(3)	2.029(4)	2.2011(14)	Cl2(5)-Ga2(5)-S2(5)	108.13(4)	108.70(7)	107.83(6)
Ga2(5)-N21(51)	2.038(3)	2.030(4)	2.1981(14)	Cl3(6)-Ga3(6)-S2(5)	112.22(4)	107.50(7)	110.03(6)
Ga3(6)-N31(61)	2.028(3)	2.043(4)	2.2057(14)	Cl3(6)-Ga3(6)-S3(6)	112.06(4)	106.62(7)	109.68(6)
				N11(41)-Ga1(4)-Cl1(4)	102.41(8)	98.55(12)	100.73(12)
				N11(41)-Ga1(4)-S1(4)	105.83(8)	107.44(13)	106.14(11)
				N11(41)-Ga1(4)-S3(6)	106.94(8)	104.97(13)	107.83(11)
				N21(51)-Ga2(5)-Cl2(5)	101.26(8)	100.04(11)	100.63(11)
				N21(51)-Ga2(5)-S1(4)	107.15(8)	109.81(11)	105.10(11)
				N21(51)-Ga2(5)-S2(5)	105.44(8)	105.06(11)	109.63(11)
				N31(61)-Ga3(6)-Cl3(6)	99.01(8)	100.88(12)	98.05(11)
				N31(61)-Ga3(6)-S2(5)	105.60(8)	106.03(12)	107.53(12)
				N31(61)-Ga3(6)-S3(6)	100.21(8)	107.46(12)	105.58(12)

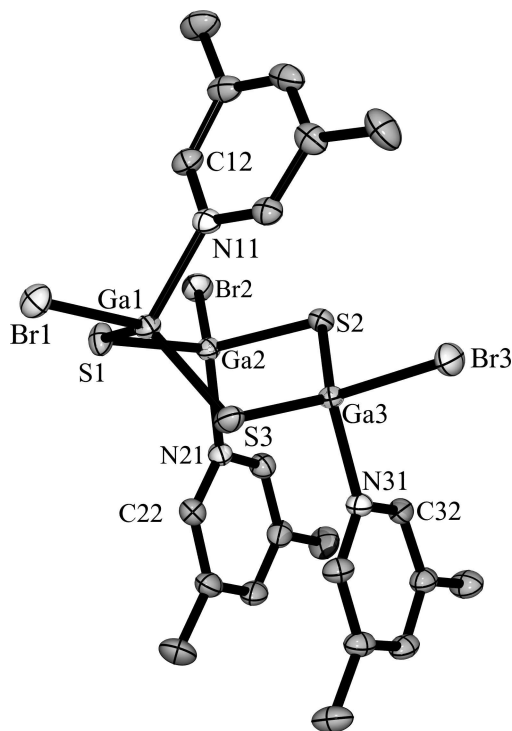


Abb. 4.49: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py-GaSBr}]_3$ im Acetonitril-Solvat **25a**.

befinden sich in den äquatorialen Positionen, den drei 3,5-Dimethylpyridinliganden kommen dadurch die axialen Positionen zu. In enger Analogie zur Struktur des Sulfid-Chlorids im Tetrahydrofuran-Solvat **24a** befinden sich zwei der Pyridinliganden auf derselben Seite des Rings, während sich der dritte auf der entgegengesetzten Seite befindet. Die Anordnung der Liganden entspricht damit dem *cis,trans,trans*-Fall (vergl. Abbildung 4.41). Eine ORTEP-Darstellung der Struktur ist in Abbildung 4.49 gezeigt. Die $[\text{GaSBr}]_3$ -Einheit und der 3,5-Dimethylpyridinligand an Ga1 kommen den Anforderungen der Punktgruppe C_s für Spiegelsymmetrie bezüglich der Ebene N1-Ga1-S3 sehr nahe. Der Ligand wird von der virtuellen Spiegelebene nahezu in einem 90° -Winkel durchschnitten ($\text{Br1-Ga1-N11-C16} = 92.07(18)^\circ$). Deutliche Abweichungen hiervon sind allerdings an den beiden coplanar orientierten *cis*-ständigen Pyridinringen an Ga2 und Ga3 auszumachen. Beide zeigen mit den Torsionswinkeln S1-Ga2-N21-C22 und S3-Ga3-N31-C36 von $-30.2(2)$ bzw. $-19.6(2)^\circ$ gegenüber der virtuellen Spiegelebene eine gleichsinnige Rotation um die Ga-N-Bindung. Der Abstand zwischen den beiden Ringmittelpunkten ist mit 3.732 \AA länger als der van

der Waals-Abstand. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.19 angegeben.

4.4.2.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[4\text{-}^t\text{Bu-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$, **26**

$[4\text{-}^t\text{Bu-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich damit ein dreikerniges Molekül. Der Gallium-Schwefel-Sechsring liegt in einer stark deformierten Wannenkonformation vor und zeigt keine Anzeichen höherer Symmetrie (Punktgruppe C_1). Abbildung 4.50 zeigt eine ORTEP-Darstellung des für **26** erhaltenen Strukturmodells. Von den drei Pyridinringen befindet sich einer (N31) in axialer, die beiden anderen (N11 und N21) in äquatorialen Positionen. Entsprechend belegen zwei der Bromatome (Br1 und Br2) die axialen Plätze oberhalb und unterhalb des Rings, eines (Br3) befindet sich in einer äquatorialen Lage. Insgesamt entspricht die Anordnung der Liganden am

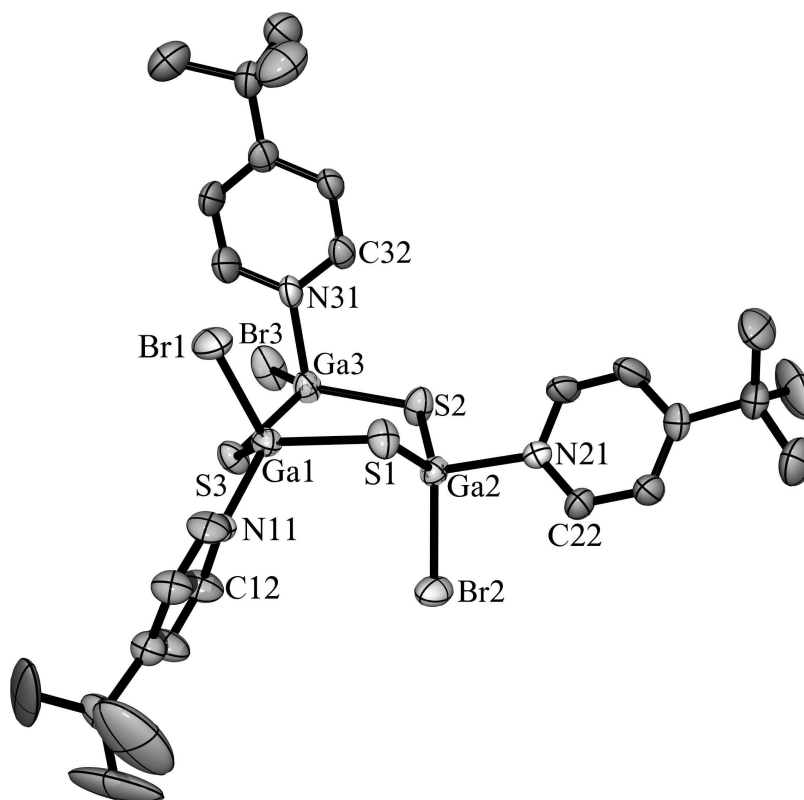


Abb. 4.50: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[4\text{-}^t\text{Bu-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$, **26**.

Tab. 4.19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ im Acetonitril-Solvat **25a** und $[4\text{-}^t\text{Bu-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$, **26**

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		
	25a	26	25a	26	
Ga1-S1	2.2184(7)	2.206(2)	S1-Ga1-S3	121.09(3)	120.33(8)
Ga1-S3	2.2214(7)	2.2159(18)	S1-Ga2-S2	120.94(3)	119.04(8)
Ga2-S1	2.2206(7)	2.2015(19)	S2-Ga3-S3	123.13(3)	123.03(8)
Ga2-S2	2.2326(7)	2.222(2)	Ga1-S1-Ga2	99.67(3)	104.71(7)
Ga3-S2	2.2199(7)	2.208(2)	Ga2-S2-Ga3	103.48(3)	99.38(8)
Ga3-S3	2.2288(7)	2.212(2)	Ga1-S3-Ga3	98.01(3)	98.45(7)
Ga1-Br1	2.3581(4)	2.3407(10)	Br1-Ga1-S1	107.73(2)	106.20(6)
Ga2-Br2	2.3339(4)	2.3358(10)	Br1-Ga1-S3	110.13(2)	115.81(7)
Ga3-Br3	2.3576(4)	2.3438(11)	Br2-Ga2-S1	110.47(2)	114.65(7)
Ga1-N11	2.027(2)	2.020(5)	Br2-Ga2-S2	108.80(2)	114.73(6)
Ga2-N21	2.020(2)	2.021(5)	Br3-Ga3-S2	106.68(2)	108.02(6)
Ga3-N31	2.030(2)	2.023(6)	Br3-Ga3-S3	111.08(2)	108.37(6)
			N11-Ga1-Br1	100.27(6)	100.92(15)
			N11-Ga1-S1	109.49(7)	107.99(17)
			N11-Ga1-S3	106.15(7)	103.55(15)
			N21-Ga2-Br2	101.21(6)	101.28(15)
			N21-Ga2-S1	109.09(6)	99.16(17)
			N21-Ga2-S2	104.37(6)	103.96(16)
			N31-Ga3-Br3	101.58(6)	99.60(17)
			N31-Ga3-S2	108.53(7)	109.20(16)
			N31-Ga3-S3	103.72(7)	106.13(18)

Ring dem *cis,trans,trans*-Fall aus Abbildung 4.41. Eine der drei *tert*-Butyl-Gruppen zeigt Anzeichen einer Fehlordnung durch Rotation um die $C_{para}\text{-CMe}_3$ -Bindung. Versuche diese über die Verfeinerung eines *split*-Atommodells aufzulösen führten zu keinem verwertbaren Ergebnis. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.19 aufgeführt.

4.4.2.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$, **30**

Einkristalle von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$, **30**, konnten sowohl aus Acetonitril als auch aus Tetrahydrofuran erhalten werden. In beiden Fällen kristallisierte die Verbindung als 1:1-Solvat mit dem jeweiligen Lösungsmittel (**30a**, **30b**).

Tetrahydrofuran-Solvat: Die Kristalle des Tetrahydrofuran-Solvats **30a** sind monoklin, Raumgruppe $C2/c$, und enthalten $Z = 8$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich damit ein trimeres Molekül $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ zusammen mit einem Lösungsmittelmolekül. Eine ORTEP-Darstellung des für **30** erhaltenen Strukturmodells ist in Abbildung 4.51 gezeigt. Der Gallium-Schwefel-Sechsring als zentrales Strukturelement befindet sich abermals in einer Wannenkonformation. Relativ zum Ring belegen alle 3,5-Dimethylpyridinliganden die axialen Plätze, den Bromatomen kommen dementsprechend die äquatorialen Positionen zu. Die Anordnung der Liganden entspricht dem *cis,trans,trans*-Fall mit zwei parallel zueinander ausgerichteten Pyridinliganden auf derselben Seite des Ringgerüsts und einem auf der entgegengesetzten Seite. Durch das Stickstoffatom des ausgezeichneten Pyridinliganden (N21), Ga2 und Se3 verläuft eine virtuelle Spiegelebene. Die größten Abweichungen von einer idealen C_3 -Symmetrie entstehen auch in der vorliegenden Struktur durch eine Rotation der Pyridinliganden um die Ga-N-Bindungen. Die entsprechenden Torsionswinkel Se1-Ga1-N11-C12, Br2-Ga2-N21-C26 und Se2-Ga3-N31-C32 liegen bei $-13.7(3)$, $13.5(3)$ und $-26.2(3)^\circ$. Aus-

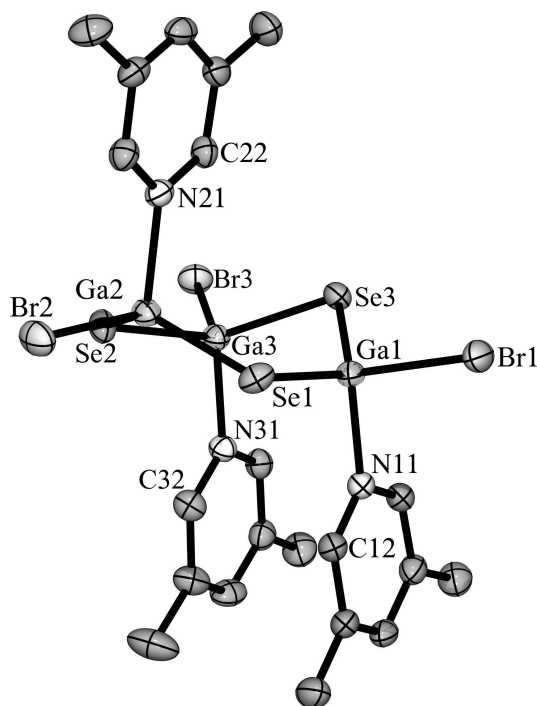


Abb. 4.51: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ im THF-Solvat **30a**.

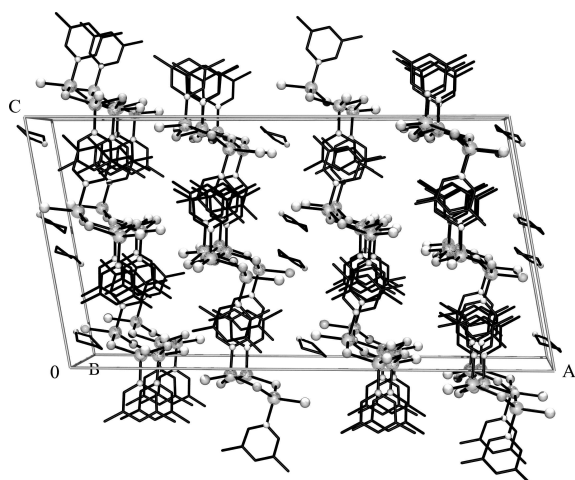


Abb. 4.52: Ausschnitt aus der Kristallpackung von **30a**. Die Schichten aus $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ -Molekülen sind jeweils paarweise von einer Schicht der Lösungsmittelmoleküle getrennt.

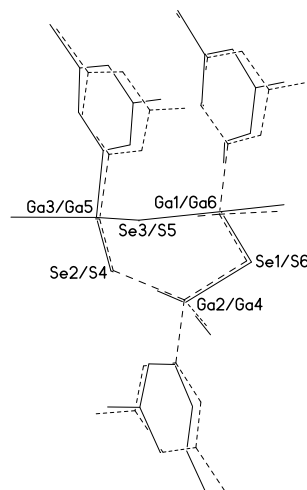


Abb. 4.53: Superposition der Struktur von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ aus dem Tetrahydrofuran-Solvat **30a** mit einem der beiden unabhängigen $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ -Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **24a**. Das Sulfid ist gestrichelt dargestellt.

gewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.20 angegeben. Der Abstand der Ringschwerpunkte zwischen den beiden zueinander *cis*-ständigen Pyridinringen an Ga1 und Ga3 liegt mit 3.698 Å etwas oberhalb des van der Waals-Abstands.

Die Packung der $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ -Moleküle im Kristallgitter ähnelt der von **24** im Tetrahydrofuran-Solvat **24a**. Wie dort sind hier Schichten aus $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ -Einheiten über interkalierte Pyridinringe miteinander verzahnt sind. Die intermolekularen Abstände zwischen den Pyridinringen sind dabei mit 3.762 und 3.661 Å ungefähr gleich dem intramolekularen Abstand der beiden benachbarten 3,5-Dimethylpyridinliganden. Zwischen jeweils zwei Paaren derartiger Schichten befindet sich das in das Gitter eingelagerte Lösungsmittel (Abb. 4.52). Die Ähnlichkeit der beiden Kristallpackungen spiegelt sich auch in den Strukturen der trimeren Formeleinheiten von **24** und **30** in den Solvaten **24a** und **30a** wieder. Die Superposition eines der beiden unabhängigen Moleküle aus **24a** mit der vorliegenden Struktur in Abbildung 4.53 zeigt deutlich die gute Übereinstimmung. Die größte Abweichung zwischen beiden ist die geringfügig unterschiedliche Orientierung der 3,5-Dimethylpyridinliganden.

Acetonitril-Solvat: Aus Acetonitril kristallisiert **30** isomorph mit dem Acetonitril-Solvat **25a** von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur der $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ -Moleküle ist in dieser Modifikation damit völlig analog zu der der homologen Schwefelverbindung in **25a**. Für eine eingehendere Beschreibung wird daher auf Abschnitt 4.4.2.4 verwiesen. Eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **30** im CH_3CN -Solvat **30b** ist in Abbildung 4.54 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 4.20 zu entnehmen. Die in Abbildung 4.55 dargestellte Superposition der $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ -Moleküle aus dem Tetrahydrofuran- und dem Acetonitril-Solvat, **30a** und **30b**, verdeutlicht, daß der Hauptunterschied zwischen beiden Strukturen in einer Rotation des ausgezeichneten Pyridinliganden um ca. 90° besteht. Die Ringebene des 3,5-Dimethylpyridinliganden liegt in den Kristallen von **30a** annähernd parallel zur virtuellen Spiegelebene, während sie in der Struktur von **30b** nahezu senkrecht dazu steht.

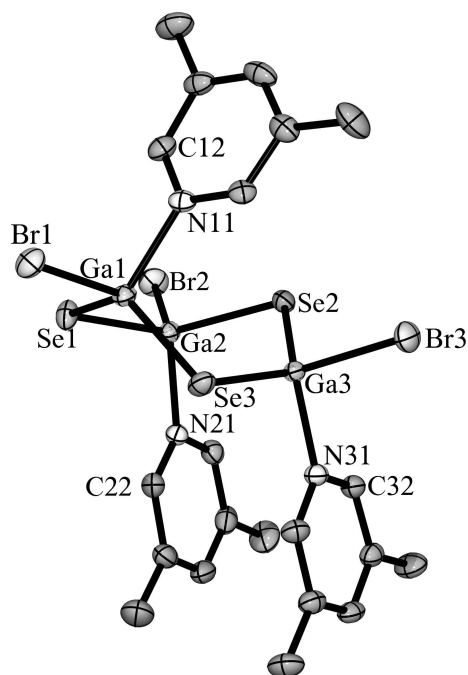


Abb. 4.54: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ im CH_3CN -Solvat **30b**.

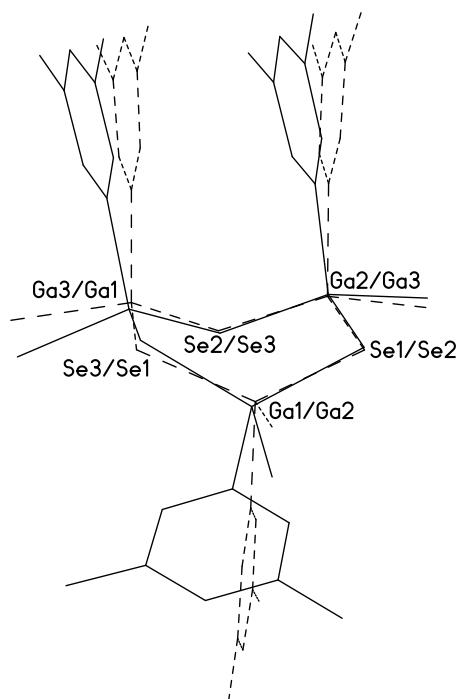


Abb. 4.55: Superposition der $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ -Formeleinheiten aus dem Acetonitril- und dem Tetrahydrofuran-Solvat, **30b** und **30a**. **30a** ist gestrichelt dargestellt.

Tab. 4.20: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ im Tetrahydrofuran-Solvat **30a** und im Acetonitril-Solvat **30b**

Bindungslängen [\AA]			Bindungswinkel [$^\circ$]		
	30a	30b		30a	30b
Ga1-Se1	2.3453(6)	2.3400(4)	Se1-Ga1-Se3	123.94(2)	121.840(16)
Ga1-Se3	2.3464(6)	2.3418(4)	Se1-Ga2-Se2	125.78(2)	121.536(16)
Ga2-Se1	2.3372(6)	2.3402(4)	Se2-Ga3-Se3	122.95(2)	124.121(16)
Ga2-Se2	2.3388(6)	2.3525(4)	Ga1-Se1-Ga2	104.16(2)	97.653(14)
Ga3-Se2	2.3450(5)	2.3405(4)	Ga2-Se2-Ga3	104.07(2)	101.336(14)
Ga3-Se3	2.3454(6)	2.3528(4)	Ga1-Se3-Ga3	99.21(2)	95.861(14)
Ga1-Br1	2.3514(6)	2.3652(4)	Br1-Ga1-Se1	108.85(2)	106.683(15)
Ga2-Br2	2.3699(6)	2.3402(4)	Br1-Ga1-Se3	109.29(2)	108.926(16)
Ga3-Br3	2.3545(6)	2.3629(4)	Br2-Ga2-Se1	105.07(2)	109.994(16)
Ga1-N11	2.037(3)	2.032(2)	Br2-Ga2-Se2	109.08(2)	108.310(15)
Ga2-N21	2.045(3)	2.019(2)	Br3-Ga3-Se2	108.50(2)	105.419(16)
Ga3-N31	2.051(3)	2.038(2)	Br3-Ga3-Se3	107.01(2)	110.887(17)
			N11-Ga1-Br1	99.61(9)	100.73(7)
			N11-Ga1-Se1	106.23(9)	109.78(7)
			N11-Ga1-Se3	106.11(9)	106.87(7)
			N21-Ga2-Br2	99.55(9)	101.32(7)
			N21-Ga2-Se1	108.27(9)	109.01(7)
			N21-Ga2-Se2	106.07(9)	104.70(6)
			N31-Ga3-Br3	99.60(9)	101.20(7)
			N31-Ga3-Se2	106.68(9)	108.92(7)
			N31-Ga3-Se3	109.63(9)	104.00(7)

4.4.2.7 Systematik

Allen strukturell charakterisierten Pyridinkomplexen der Galliumchalkogenidhalogenide liegt als zentrales Strukturelement ein Gallium-Chalkogen-Sechsring zugrunde. Der einzige Fall, in dem der Ring nicht in einer Wannenkonformation, sondern als Sessel vorliegt ist, auch bei Berücksichtigung verwandter Verbindungen in der Literatur,^[42, 43, 225–227, 237] die solvatreie Struktur von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$, **24**. In Übereinstimmung mit den bereits für die Komplexe mit unsubstituiertem Pyridin derselben Serie gemachten Beobachtungen,^[42, 43] liegen die Pyridinliganden in allen untersuchten Komplexen im Kristall

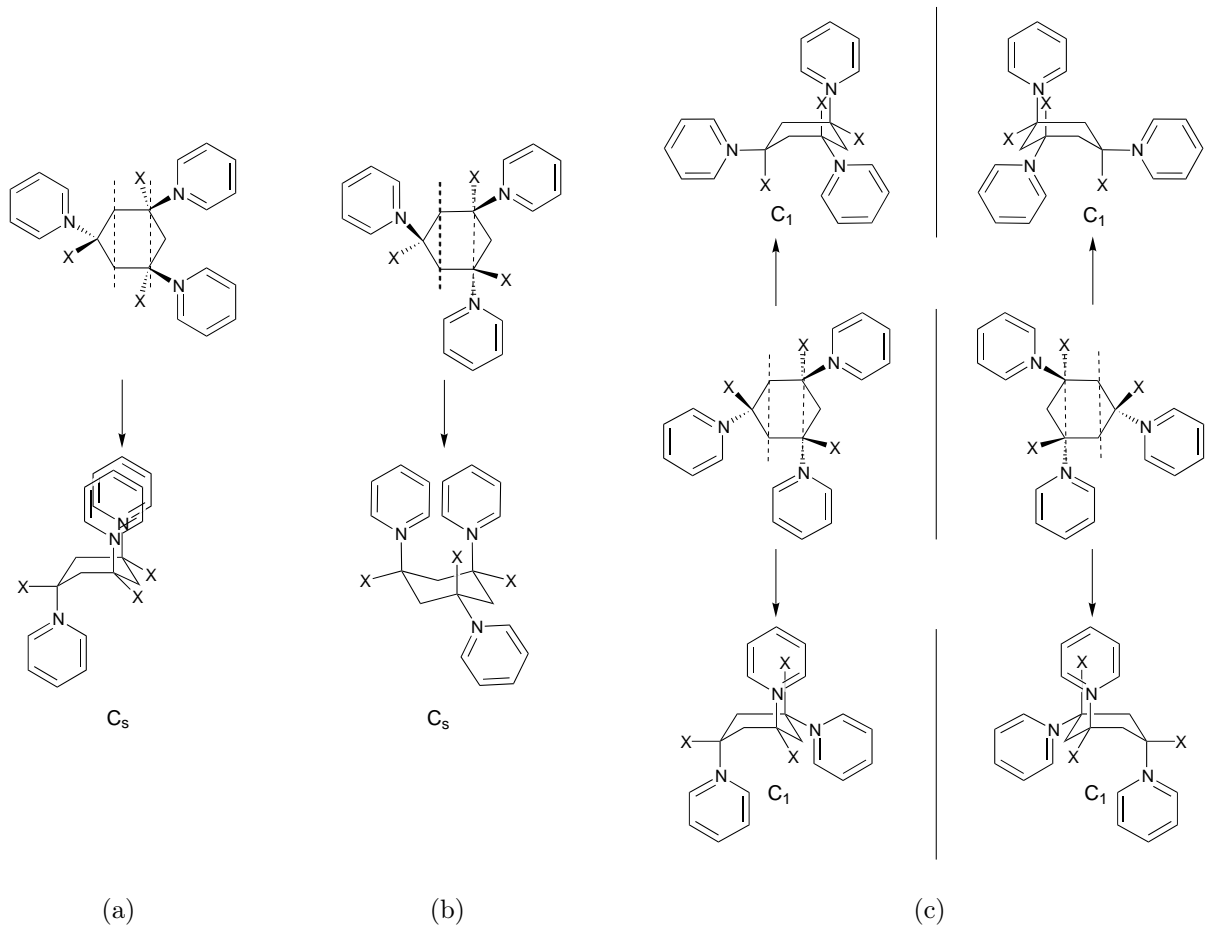


Abb. 4.56: Verschiedene Arten der Ringfaltung die, ausgehend von einer *cis-trans-trans*-Anordnung, zu C_s -symmetrischen Wannen- (a) bzw. Sesselkonformationen (b) oder zu chiralen Enantiomeren (C_1) führt.

in einer *cis,trans,trans*-Anordnung vor. Die Verteilung der Liganden auf die äquatorialen und axialen Positionen wechselt dagegen von Struktur zu Struktur.

Eine Systematisierung der in den Kristallstrukturen von **24** – **26** und **30** gefundenen Konformationen der $[\text{Pyr}\cdot\text{GaYX}]_3$ -Einheiten kann ausgehend von planarisierten Sechsringen erreicht werden. Die in den Abbildungen 4.56a und 4.56b oben und in Abbildung 4.56c in der Mitte dargestellten Modelle mit einem ebenen Gallium-Chalkogen-Gerüst sind mit einer *cis,trans,trans*-Anordnung der Liganden alle spiegelsymmetrisch. Die verschiedenen Konformationen in den Festkörperstrukturen von **24-26** und **30** entstehen lediglich durch unterschiedliche Faltungen der Sechsringe.

Erfolgen die Faltungen in Abbildung 4.56a entlang der als gestrichelte Linien gezeichneten Knicke, so wird eine C_s -symmetrische Konformation erzeugt, wie sie in den Strukturen der Tetrahydrofuran-Solvate **24a** und **30a** sowie der Acetonitril-Solvate **25a** und **30b** gefunden wird. Alle Pyridinliganden nehmen dann die axialen Positionen ein. Es sei angemerkt, daß die Faltung in zwei Richtungen erfolgen kann (“in die Papierebene hinein“ oder “aus der Papierebene heraus“). Die resultierenden Konformere haben dieselbe Symmetrie, aber die Liganden tauschen ihre axialen oder äquatorialen Positionen.

Eine Faltung entlang der in Abbildung 4.56b fett eingezeichneten Achse aus der Papierebene heraus und entlang der zweiten in die Papierebene hinein, führt zur ebenfalls C_s -symmetrischen Sesselkonformation, wie sie in den solvatreien Kristallen von **24** vorliegt.

Durch eine Faltung entlang einer Achse, die durch zwei Galliumatome mit zueinander *trans*-ständigen Pyridinliganden verläuft, wird die Spiegelsymmetrie der Anordnung aufgehoben. Dies führt zu chiralen Molekülen der Punktgruppe C_1 . Es existieren dafür zwei Möglichkeiten, die jeweils zu einem Enantiomerenpaar führen. Die im Kristallgitter chirale Konformation der Struktur von **26**[†] wird durch die in Abbildung 4.56c oben gezeigte Faltung “aus der Papierebene heraus“ erzeugt. Der untere Teil dieser Abbildung zeigt das Ergebnis einer Faltung “in die Papierebene hinein“. Der oben axial orientierte Ligand ist nun äquatorial ausgerichtet, während die beiden äquatorialen Pyridinliganden nun axiale Positionen einnehmen. Dieser Fall ist in den Pyridinkomplexen [Py·GaSBr]₃ und [Py·GaSeBr]₃ realisiert (Abb. 3.7b, S. 38).^[43] Es scheint demnach, daß die symmetrischeren Strukturen der Bromide **25** und **30** eher die Ausnahme sind, während die unsymmetrischere Struktur von **26** dem Beispiel der einfachen Pyridin-Analoga folgt. Da im 4-*tert*-Butylpyridin die sperrige *tert*-Butyl-Gruppe weit vom Stickstoffdonorzentrum entfernt ist, kann für den Liganden in der unmittelbaren Umgebung des Gallium-Schwefel-Gerüsts ein zum unsubstituierten Pyridin vergleichbarer sterischer Anspruch angenommen werden. Der Raumbedarf von 3,5-Dimethylpyridin ist, mit den sich näher am Stickstoffatom befindenden Methylgruppen deutlich größer. Mit in unmittelbarer Umgebung des Ringgerüsts sterisch anspruchsloseren Liganden wie 4-*tert*-Butylpyridin oder Pyridin^[42,43] werden damit vor-

[†] Es sei darauf hingewiesen, daß **26** in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisiert. In einem Einkristall der Verbindung ist somit jeweils nur eines der beiden möglichen Enantiomere vorhanden.

wiegend asymmetrische Strukturen der Punktgruppe C_1 beobachtet, während mit dem größeren 3,5-Dimethylpyridin vorwiegend annähernd spiegelsymmetrische Konformationen erhalten werden.

Den oben beschriebenen temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Studien zufolge bleiben die in den Kristallgittern der Verbindungen **24** - **26** und **30** gefundenen Strukturen in CD_2Cl_2 - oder CD_3CN -Lösungen nicht vollständig erhalten. Die in den Festkörperstrukturen immer vorliegende Form mit *cis,trans,trans*-Anordnung der Pyridinliganden steht in Lösung über Ligandenaustauschreaktionen im Gleichgewicht mit einer Form mit *all-cis*-Anordnung. Selbst bei einer Temperatur von -70°C sind die Ringinversionsbewegungen in Dichlormethan auf der NMR-Zeitskala immer noch schnell. Die hohe Flexibilität des Gallium-Chalkogen-Ringsystems spiegelt sich auch in den verschiedenen Gerüstkonformationen im Festkörper wieder. Während der Austausch von Schwefel gegen Selen hierauf keine merklichen Auswirkungen hat, reagieren die Systeme empfindlich auf die Natur des Halogens, das Substitutionsmuster der Pyridinliganden und die Natur des Lösungsmittels.

4.4.2.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{thf})_2\text{GaBr}_3$

Die im Verlauf der Darstellung von $[\text{3,5-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ erhaltenen Einkristalle des Bis-Tetrahydrofuran-Addukts $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2\text{GaBr}_3$, **29**, (Abschn. 4.4.2.1) zersetzen sich bereits bei Temperaturen über -20°C . Die Auswahl der Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop und der Transfer auf das Diffraktometer mußten daher unter einem beständigen Strom aus kaltem Stickstoff erfolgen. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. In den Molekülen befinden sich die Galliumatome jeweils in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung mit den drei Bromatomen in den äquatorialen und den beiden Tetrahydrofuranliganden in den apikalen Positionen. Eine ORTEP-Darstellung der Struktur ist in Abbildung 4.57, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.21 aufgelistet. Zwei der Bromatome ($\text{Br1} / \text{Br1}'$) und die beiden Tetrahydrofuranliganden stehen über eine kristallographische zweizählige Achse durch Ga1 und Br2 miteinander in Beziehung. Die Br-Ga-Br -Winkel weichen mit $117.82(2)^\circ$ und $121.09(1)^\circ$ nur wenig von den für eine ideale trigonal-bipyramidale Geometrie erwarteten 120° ab. Der O-Ga-O -Winkel ist mit $179.1(1)^\circ$ ebenfalls sehr nahe

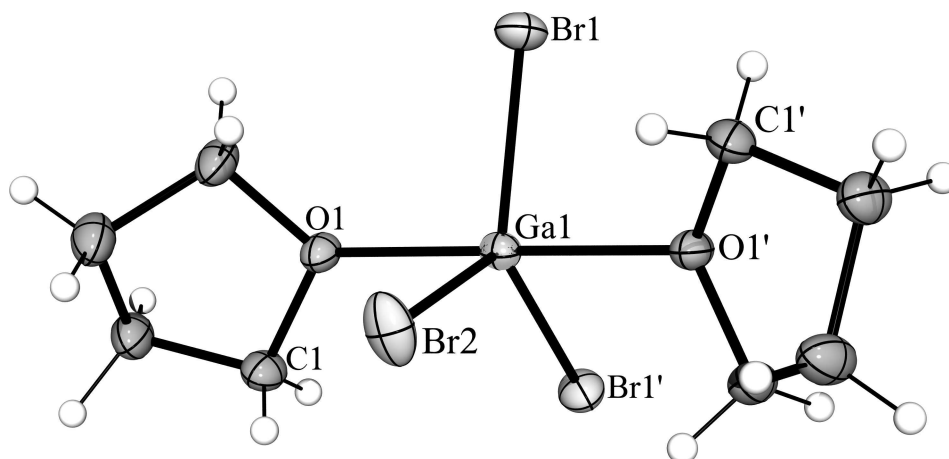
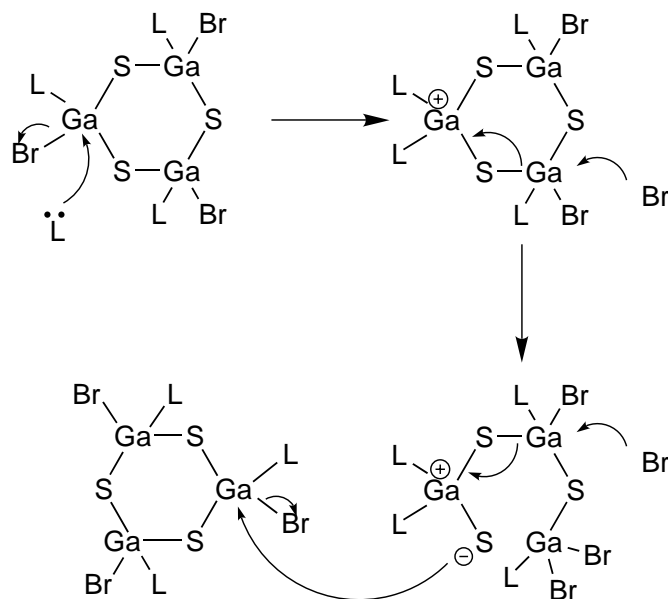


Abb. 4.57: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(C_4H_8O)_2GaBr_3$, **29**.

Tab. 4.21: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $(C_4H_8O)_2GaBr_3$, **29**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ga1-Br1	2.3174(4)	Br1-Ga1-Br1'	117.82(2)
Ga1-Br2	2.3303(6)	Br1-Ga1-Br2	121.089(12)
Ga1-O1	2.141(2)	Br1-Ga1-O1'	90.59(5)
		Br1-Ga1-O1	89.89(6)
		O1-Ga1-Br2	89.54(6)
		O1-Ga1-O1'	179.07(11)

bei 180° , die Tetrahydrofuranliganden liegen in der üblichen Briefumschlag-Konformation vor. Verbindung **29** kristallisiert isotyp mit den entsprechenden Trichlorid-Komplexen $[(\text{thf})_2MCl_3]$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).^[153,285–289] Im Tribromid-Komplex $[\text{THF}_2 \cdot \text{InBr}_3]$ befindet sich das Metallatom zwar ebenfalls in trigonal-bipyramidaler Umgebung, aber die Verbindungen sind nicht isotyp.^[290]



Schema 4.1: Möglicher Mechanismus für den Abbau und die Umlagerung von **28** zum Bromid-Salz **31**.

Das gleiche Produkt **31** wird auch bei der direkten Umsetzung von $[\text{GaSBr}]_n$ mit einem Überschuß an 4-Dimethylaminopyridin erhalten. Demnach bildet sich aus $[\text{GaSBr}]_n$ mit dem stark nukleophilen 4-Dimethylaminopyridin zwar bei Raumtemperatur zunächst ein 1:1-Komplex, der aber bei erhöhten Temperaturen einem Abbau und einer Reorganisation der Komponenten zu **31** und dem Pyridinkomplex von GaBr_3 als Nebenprodukt unterliegt.

Mechanistisch erscheint es plausibel anzunehmen, daß in einem mehrstufigen Prozeß zunächst ein 4-Dimethylaminopyridin ein Galliumatom eines $[\text{4-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ -Sechsrings angreift (Schema 4.1). Dabei wird ein Bromid-Anion unter Bildung eines kationischen $\text{L}_2\cdot\text{GaS}_2$ -Zentrums substituiert. Das freie Bromid-Anion kann nun ein benachbartes Galliumatom angreifen und so die Ringöffnung und die Bildung eines Sulfid-Nukleophils induzieren, das im nächsten Schritt ein zweites Trimer angreift. Eine Reihe von Substitutionen dieser Art führen letztendlich zum vollständigen Transfer der $\text{L}_2\cdot\text{GaS}_2$ -Einheit an ein weiteres Galliumzentrum und zur Bildung des kondensierten Ringsystems.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) von **31** ist bei Raumtemperatur für die Me_2N -Gruppen der Liganden nur ein Signal bei 3.09 ppm zu erkennen. Die Signale der Wasserstoffatome an den Aromaten zeigen eine schlecht aufgelöste Aufspaltung, die nicht-äquivalente Liganden andeutet. Die schlechte Aufspaltung deutet aber auch gleichzeitig auf in Lösung

ablaufende Isomerisierungs- und Ligandenaustauschvorgänge hin. Eine genaue Zuordnung der Signale war daher nicht möglich. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit der Verbindung wurden keine Versuche unternommen, dieses Problem durch die Aufnahme von Tieftemperaturspektren zu lösen.

Für den von **31** erhaltenen röntgenographischen Datensatz konnte anhand der systematischen Auslöschungen die tetragonale Raumgruppe $I4_1/a$ bestimmt werden. Eine Lösung durch direkte Methoden und eine Zuordnung aller Nichtwasserstoffatome zu entsprechenden Peaks in der Differenz-Fourierelektronendichtekarte war ohne Probleme möglich. Nach der Verfeinerung der Struktur waren neben zahlreichen nicht positiv definierten Atomen zusätzlich noch große Restelektronendichten in unmittelbarer Nachbarschaft zu anderen Atomen im Strukturmodell vorhanden. Insgesamt war das Ergebnis in diesem Stadium mit R-Werten von $R1 = 0.1782$ bzw. $wR2 = 0.5323$ nicht akzeptabel. Erst die Behandlung der Struktur als meroedrischen Zwilling, mit einer Vertauschung der beiden im tetragonalen Kristallsystem gleichlangen Achsen, a und b , führte zu einer signifikanten Verbesserung ($R1 = 0.0503$ / $wR2 = 0.1480$). Die zur Transformation der Achsen der Elementarzelle verwendete Matrix lautet für diesen Fall:^[257]

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Die beiden Exemplare des Zwillings liegen in einem Verhältnis von ca. 0.66 / 0.34 zueinander vor. Das so erhaltene Modell (Abb. 4.58) ist immer noch durch unberücksichtigte Streubeiträge vollständig fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle (Acetonitril) beeinträchtigt. Von Versuchen diese über Fehlordnungsmodelle zu modellieren wurde abgesehen, da sie sich in der unmittelbaren Umgebung von speziellen Lagen mit hoher Symmetrie befinden. Selbst nach mehrtägigem Trocknen der Kristalle (unter Integritätsverlust) im Hochvakuum kann im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment immer noch Lösungsmittel an Hand des Signals bei 1.97 ppm nachgewiesen werden. Ein Ausschnitt aus dem Kristallgitter von **31** ist in Abbildung 4.59 dargestellt. Die fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle befinden sich in den kanalartigen Hohlräumen.

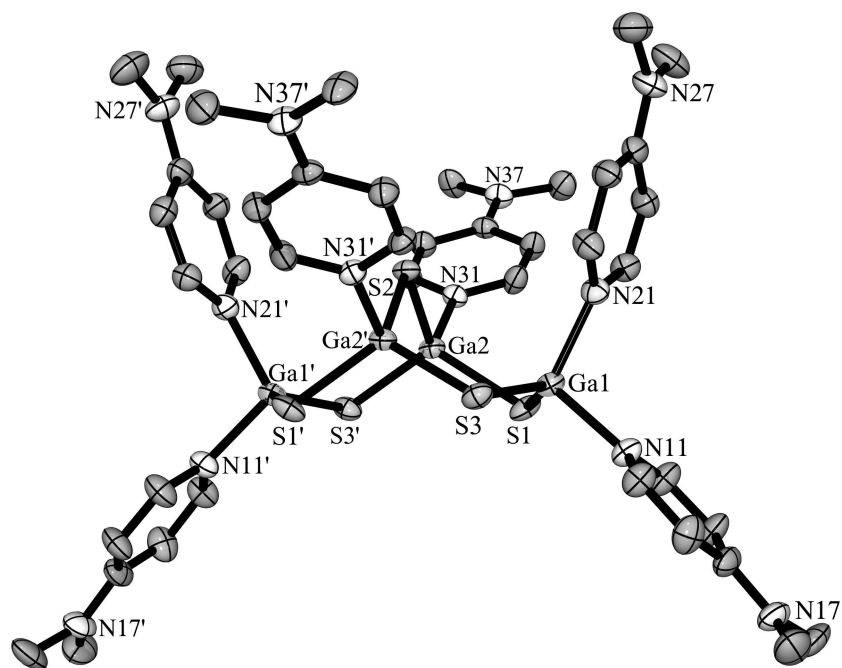


Abb. 4.58: ORTEP-Darstellung der Struktur des Dikations aus **31**.

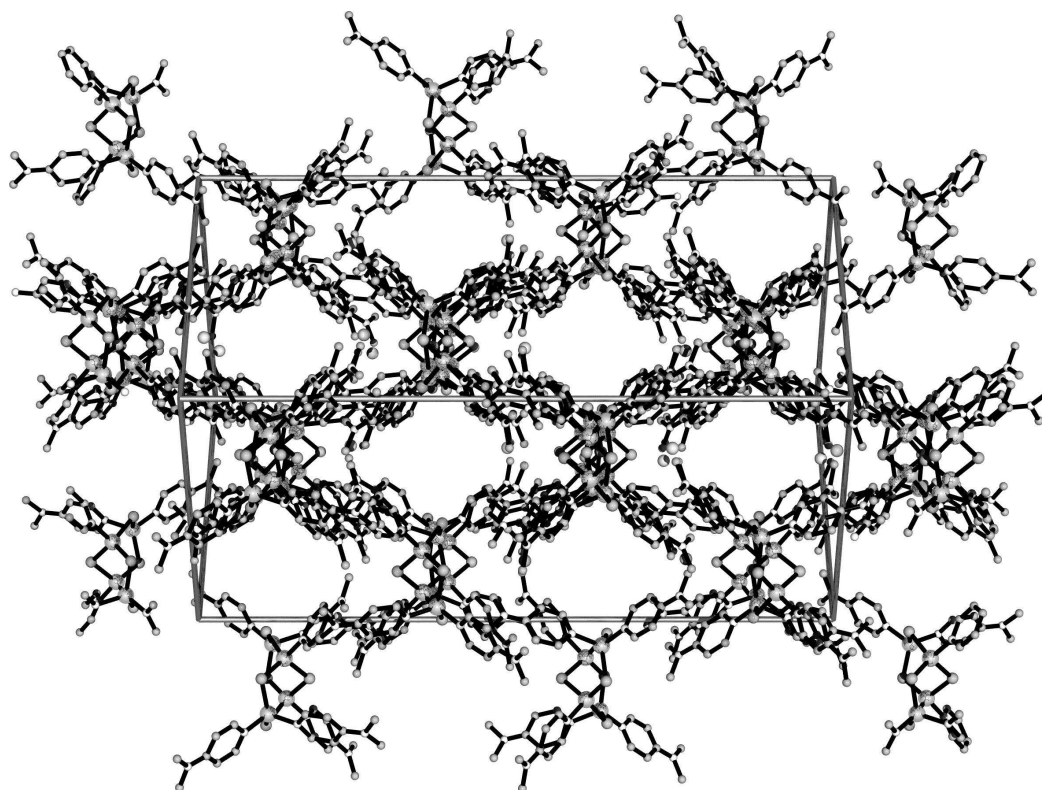


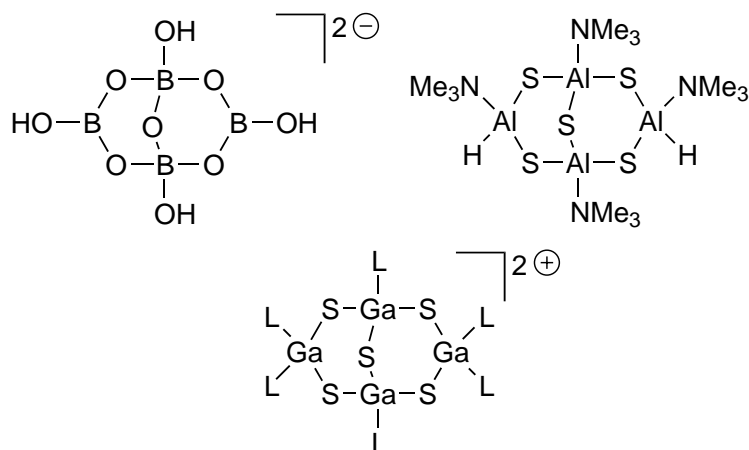
Abb. 4.59: Ausschnitt aus dem Kristallgitter von **31**. Die senkrecht zur Papierebene verlaufenden kanalartigen Hohlräumen sind mit den fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen gefüllt.

Tab. 4.22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **31**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ga1-S1	2.2210(16)	Ga1-S1-Ga2	101.10(6)
Ga2-S1	2.2444(16)	Ga2-S2-Ga2'	100.20(7)
Ga2-S2	2.2404(11)	Ga1-S3-Ga2'	100.02(6)
Ga1-S3	2.2114(17)	S1-Ga1-S3	125.90(6)
Ga2-S3'	2.2457(16)	S1-Ga2-S2	115.47(5)
Ga1-N11	1.991(5)	S1-Ga2-S3'	113.35(6)
Ga1-N21	1.991(5)	S2-Ga2-S3'	115.66(5)
Ga2-N31	2.022(4)	N11-Ga1-S1	102.71(15)
		N21-Ga1-S1	107.76(15)
		N11-Ga1-S3	102.94(15)
		N21-Ga1-S3	110.00(14)
		N31-Ga2-S1	102.95(14)
		N31-Ga2-S2	105.29(12)
		N31-Ga2-S3'	101.78(14)
		N21-Ga1-N11	105.4(2)

31 kristallisiert mit $Z = 8$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Kristallgitter ist aus $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_6\text{Ga}_4\text{S}_5]^{2+}$ -Dikationen und den zugehörigen Br^- -Anionen aufgebaut. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Kation und ein Bromid-Anion. Die andere Hälfte des Kations wird über eine kristallographische zweizählige Achse erzeugt, die durch das Schwefelatom S2 verläuft. Die Abweichungen von der im Kation maximal erreichbaren C_{2v} -Symmetrie sind gering und werden durch die Orientierung der Pyridinliganden verursacht. Das Ga-S-Grundgerüst der Struktur kann auch über kondensierte Sechsringe beschrieben werden, die sich die Atome Ga2-S2-Ga2' teilen. Die beiden Brückenkopf-Galliumatome (Ga2, Ga2') sind verzerrt tetraedrisch von drei Schwefelatomen und einem Liganden koordiniert, während die beiden anderen Galliumatome von zwei Liganden und zwei Schwefelatomen umgeben sind. Den beiden letztgenannten Zentren können dadurch die beiden positiven Ladungen des Kations zugeordnet werden.

Die Abstände Ga1-S1 und Ga1-S3 an den kationischen Galliumzentren sind mit 2.2210(16) und 2.2114(17) Å deutlich kürzer als die entsprechenden Bindungen an den Brückenkopf-Galliumatomen (Ga2-S1 / Ga2-S2 / Ga2-S3'), die zwischen 2.404(11) und 2.457(16) Å



Schema 4.2: Beispiele für Verbindungen mit Borax-artigen Strukturen.^[39, 41, 176–181, 203]

liegen. Der zugehörige S1-Ga1-S3-Winkel ist mit $125.90(6)^\circ$ gegenüber den drei anderen unabhängigen S-Ga-S-Winkeln (S1-Ga2-S2 / S1-Ga2-S3' / S2-Ga2-S3') mit Werten von $113.35(6) - 115.66(5)^\circ$ deutlich aufgeweitet und weicht somit erheblich vom idealen Tetraederwinkel ab. Im Gegensatz zu den Brückenkopfatomern sind die geometrischen Verhältnisse an den Zentren Ga1 und Ga1' sehr gut vergleichbar mit denen der trimeren Pyridinkomplexe der Galliumchalkogenidhalogenide. Die drei unabhängigen Ga-S-Ga-Winkel sind sehr ähnlich und liegen in einem Bereich von $100.02(6) - 101.10(6)^\circ$. Das Kation der Verbindung kann somit als Analogon zum bekannten, dianionischen B_4O_5 -Grundgerüst des Minerals Borax, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]$,^[176–181] und zu den neutralen Aluminiumchalkogenidhydriden $[(Me_3N)Al_4Y_5H_2]$ ($Y = S, Se$)^[39, 41] betrachtet werden (Schema 4.2). Für Gallium war bisher nur im Fall der polymeren Verbindung $Ga_4Se_7 \cdot (en)_2$ von einem ähnlichen Gallium-Chalkogen-Grundgerüst berichtet worden (vergl. Abschn. 3.3.1).^[203]

4.4.3.2 Darstellung und Struktur von $[(4-Me_2N-Py)_4Ga_4S_6]$

Beim Rückflusserhitzen des Produkts aus der Umsetzung von $4-Me_2N-Py \cdot HGaCl_2$, **13**, mit $(Me_3Si)_2S$ (Abschn. 4.4.1) in mit 4-Dimethylaminopyridin gesättigtem Acetonitril über einen Zeitraum von acht Stunden wird ein nahezu vollständiges Aufklaren der ursprünglich vorliegenden Suspension beobachtet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum kann der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen werden. Bei $-30^\circ C$ fallen in 20 % Ausbeute Kristalle aus, die signifikante Mengen an Lösungsmittel

(CH₂Cl₂) enthalten und deren Zusammensetzung nach längerer Behandlung im Hochvakuum als [(4-Me₂N-Py)₄Ga₄S₆], **32**, bestimmt werden kann. Mehr Produkt kann aus der Mutterlauge durch mehrfaches Einengen und Abkühlen auf -30° isoliert werden, so daß die Gesamtausbeute an **32** bei über 80 % liegt.

Durch eine Röntgenstrukturanalyse (s. u.) konnte gezeigt werden, daß die Verbindung aus einem adamantanartigem Ga₄S₆-Grundgerüst aufgebaut ist. Jedes Galliumzentrum trägt zusätzlich einen 4-Dimethylaminopyridinliganden. Die Verbindung zersetzt sich bei Temperaturen über 230°C unter Bildung von amorphem Ga₂S₃. Als einziges Sublimat kann im Verlauf der Zersetzung 4-Dimethylaminopyridin nachgewiesen werden. Dies stimmt mit den massenspektroskopischen Befunden (s. u.) überein, die keine Anzeichen für ligandenfreie molekulare Ga₄S₆-Einheiten ergaben.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt bei 3.01 ppm ein Singulett für die Wasserstoffatome der Dimethylaminogruppe sowie bei 6.55 und 8.45 ppm zwei Multipletts für das AA'BB'-Spinsystem der Aromatenwasserstoffatome. In Lösung sind im vierkernigen Komplex **32** demnach alle vier Liganden äquivalent.

Im Massenspektrum von **32** (FAB) ist der Peak des Molekülions als schwerstes Ion, [(4-Me₂N-Py)₄Ga₄S₆]⁺, mit $m/e = 959.9$ (0.22 %) zu erkennen. Das nächste Fragment im Spektrum ist der durch den Verlust eines Liganden entstandenen Spezies [(4-Me₂N-Py)₃Ga₄S₆ + H]⁺, mit $m/e = 838.8$ (0.22 %), zuzuordnen. Das Ion [(4-Me₂N-Py)₂Ga₄S₆ + H]⁺, bei $m/e = 716.8$ (2.27 %), wird durch die Abspaltung eines weiteren Liganden gebildet. Weiterhin sind durch Methylierung oder Abspaltung von Methylgruppen entstandene Fragmente zu erkennen: [(4-Me₂N-Py)₂Ga₄S₆ + CH₃ + H]⁺, $m/e = 731.8$ (0.18 %); [(4-Me₂N-Py)₂Ga₄S₆ - CH₃]⁺, $m/e = 700.8$ (0.56 %); [(4-Me₂N-Py)₂Ga₄S₆ - 2 CH₃ - H]⁺, $m/e = 684.8$ (0.43 %). Die letzte Serie von Peaks mit intakter Ga₄S₆-Einheit wird durch die Ionen [(4-Me₂N-Py)Ga₄S₆ + H]⁺, $m/e = 594.8$ (2.73 %); [(4-Me₂N-Py)Ga₄S₆ - CH₃ + 2 H]⁺, $m/e = 580.8$ (0.77 %) und [(4-Me₂N-Py)Ga₄S₆ - 2 CH₃ - H]⁺, $m/e = 564.8$ (0.43 %), gebildet. Das Ion einer ligandfreien Ga₄S₆-Einheit wird im Spektrum nicht beobachtet. Zwei ligandhaltige Fragmente dieser Einheit sind die Ionen [(4-Me₂N-Py)Ga₂S₂ + 2H]⁺, mit $m/e = 327.2$ (2.73 %) und [(4-Me₂N-Py)Ga₂S₂ - Me₂N]⁺, mit $m/e = 281.3$ (4.29 %). Den Basispeak des Massenspektrums stellt mit $m/e = 123.4$ der protonierte

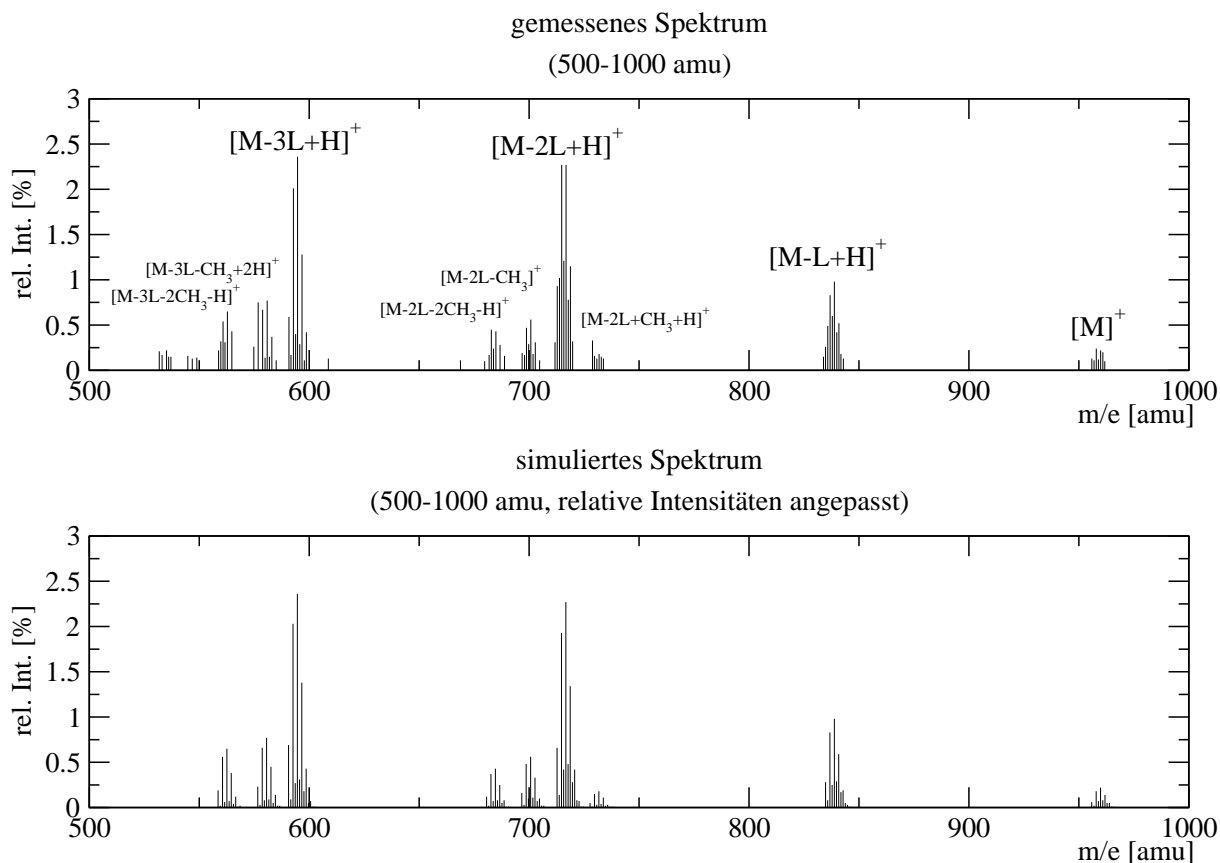


Abb. 4.60: Gemessenes und simuliertes Massenspektrum von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$, **32** im Bereich von 500 - 1000 Masseneinheiten.

Ligand $[4\text{-Me}_2\text{N-Py} + \text{H}]^+$ dar. Die simulierten Isotopenmuster des Moleküliions und der Fragmentionen stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten überein. In Abbildung 4.60 ist der Ausschnitt von 500 - 1000 atomaren Masseneinheiten des gemessenen Massenspektrums dem des simulierten Spektrums gegenüber gestellt.

Die von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$, **32**, aus CH_2Cl_2 erhaltenen Kristalle zerfallen außerhalb der Lösung aufgrund des Verlusts von Lösungsmittel sehr schnell. Alle zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse notwendigen Manipulationen mußten daher unter einem stetigen, auf -30°C gekühlten Stickstoffstrom durchgeführt werden. Das Solvat $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6] \cdot (3.86+x) \text{CH}_2\text{Cl}_2$, **32a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$ in der Elementarzelle (Abb. 4.61). Zusätzlich enthält diese mehrere, teilweise stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle. Zwei der Methylenchlorid-Moleküle konnten lokalisiert und verfeinert werden. Eine der

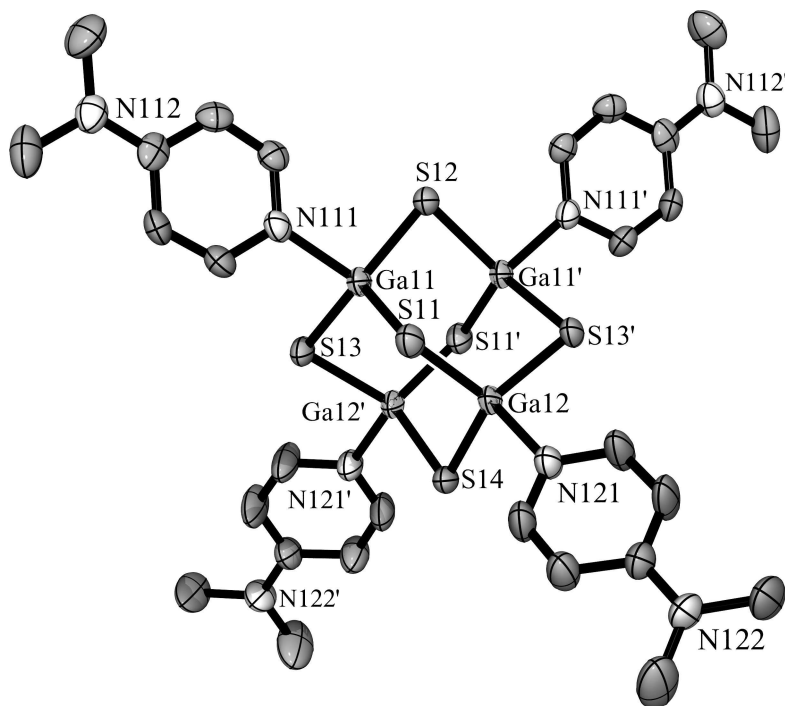


Abb. 4.61: ORTEP-Darstellung der Struktur von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$, **32**.

beiden Lösungsmittellagen ist unterbesetzt, die andere über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Streubeiträge weiterer, noch in der asymmetrischen Einheit vorhandener Methylencchlorid-Moleküle wurden aufgrund ihrer ausgeprägten Fehlordnung über die SQUEEZE-Methode^[261] aus dem Datensatz herausgerechnet. Über die ganze Elementarzelle gerechnet beträgt das für Lösungsmittelmoleküle zugängliche Volumen 970.7 \AA^3 und enthält 35 Elektronen. In Abbildung 4.62 ist ein Ausschnitt aus dem Kristallgitter von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6] \cdot (3.86+x) \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ dargestellt. Die gewählte Projektion zeigt deutlich mehrere kanalartige Hohlräume, in denen sich das nicht berücksichtigte, fehlgeordnete Lösungsmittel befindet.

In der asymmetrischen Einheit des Kristalls ist die Hälfte eines $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$ -Moleküls untergebracht. Vervollständigt wird dieses über eine kristallographische zweizählige Achse, die durch S12 und S14 verläuft (Abbildung 4.61). Die vierkernigen Moleküle sind damit C_2 -symmetrisch. Jedes Galliumatom ist *quasi*-tetraedrisch von drei Schwefelatomten und dem Pyridin-Stickstoffatom des Liganden umgeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.23 aufgeführt. Die sechs unabhängigen Ga-S-Abstände

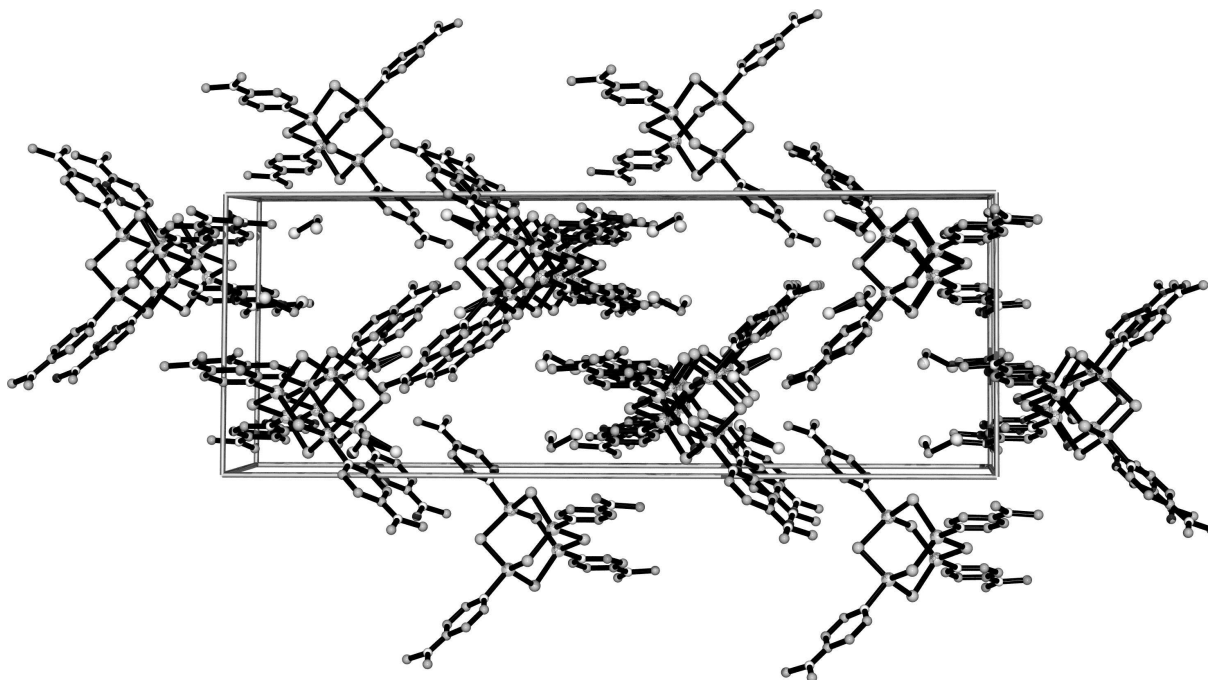


Abb. 4.62: Packung von **32** in der Elementarzelle. In den kanalartigen Hohlräumen befindet sich das nicht berücksichtigte, fehlgeordnete Lösungsmittel.

liegen für **32** zwischen 2.2388(16) und 2.2607(18) Å und die S-Ga-S-Winkel zwischen 113.03(7) und 116.39(6)°. Gegenüber dem tetraedrischen Standard sind die S-Ga-S-Winkel deutlich aufgeweitet, während alle N-Ga-S-Winkel mit 100.15 - 105.74° deutlich kleiner sind. Die GaS₃-Pyramide ist damit eher abgeflacht. Dies deutet, in Übereinstimmung mit den massenspektroskopischen Befunden, auf eine nicht sehr starke Donor-Akzeptor-Bindung der Pyridinliganden hin. Die beiden unabhängigen Ga-N-Abstände in **32** liegen bei 2.007(5) (Ga1-N111) und 2.015(5) Å (Ga2-N211) und sind damit etwas länger als der durchschnittliche Ga-N-Abstand in der Struktur von 4-Me₂N-Py·GaCl₃, **19**, mit 1.947 Å.

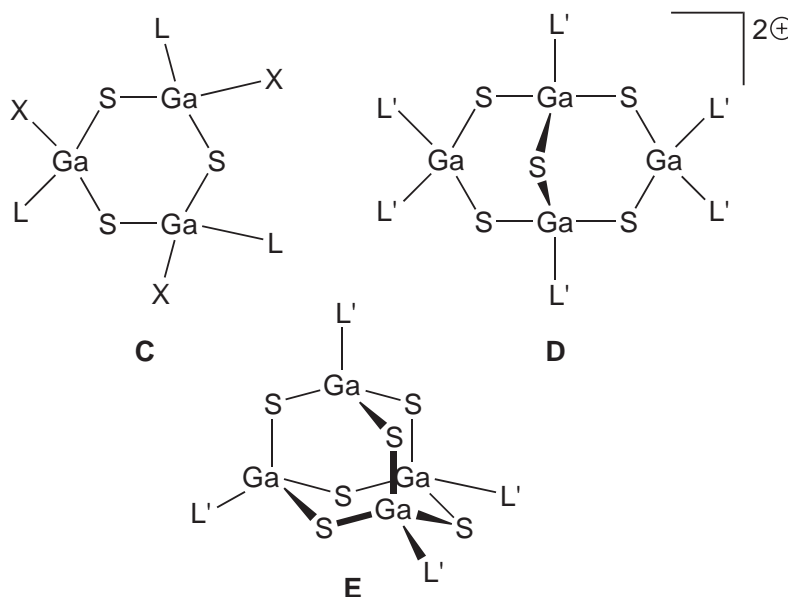
Das Adamantangerüst von **32** leitet sich direkt von Baueinheiten der in den Abschnitten 4.4.2.1 - 4.4.2.7 beschriebenen Pyridinkomplexe der Galliumsulfidhalogeniden in Sesselkonformation ab (Schema 4.3). Als Folge der Substitution der Halogenatome durch Schwefelatome tritt eine Verlängerung der Ga-S-Bindungen ($\bar{\varnothing} = 2.252$ Å) und eine Verkleinerung der S-Ga-S-Winkel ($\bar{\varnothing} = 114.93^\circ$) auf. In den Verbindungen **24** - **26** (**C**) liegt der durchschnittliche Ga-S-Abstand bei 2.217 Å und der durchschnittliche S-Ga-S-Winkel

Tab. 4.23: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **32**.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Ga11-S11	2.2607(18)	S11-Ga11-S12	115.09(5)
Ga11-S12	2.2455(16)	S11-Ga11-S13	113.03(7)
Ga11-S13	2.2581(17)	S12-Ga11-S13	116.39(6)
Ga12-S11	2.256(2)	S11-Ga12-S13'	114.48(7)
Ga12-S13'	2.2388(18)	S11-Ga12-S14	116.00(5)
Ga12-S14	2.2545(17)	S13'-Ga12-S14	114.56(6)
Ga11-N111	2.007(5)	Ga11-S11-Ga12	97.19(8)
Ga12-N121	2.015(5)	Ga11-S12-Ga11'	96.27(9)
		Ga11-S13-Ga12'	97.74(6)
		Ga12-S14-Ga12'	95.81(9)
		N111-Ga11-S11	105.74(16)
		N111-Ga11-S12	104.14(15)
		N111-Ga11-S13	100.15(14)
		N121-Ga12-S11	105.65(18)
		N121-Ga12-S13'	102.18(16)
		N121-Ga12-S14	101.46(17)

bei 122.99° . Die Borax-analoge Struktur von **31** (**D**) kann als erste Erweiterung betrachtet werden. In dieser Verbindung sind sowohl lange Ga-S-Abstände ($\varnothing = 2.242 \text{ \AA}$) und kleine S-Ga-S-Winkel ($\varnothing = 114.83^\circ$) an den Brückenkopfatomen sowie kurze Ga-S-Bindungen ($\varnothing = 2.216 \text{ \AA}$) und große S-Ga-S-Winkel (125.90°) an den beiden $L'_2\text{GaS}_2$ -Zentren realisiert. Eine Verbrückung dieser beiden Galliumatome über ein weiteres Schwefelatom führt dann zum Adamantan-Gerüst (**E**). Die vier unabhängigen Ga-S-Ga-Winkel sind mit Werten zwischen $95.81(9)$ und $97.74(6)^\circ$ kleiner als der durchschnittliche Ga-S-Ga-Winkel der Verbindungen **24** - **26** (Typ **C**) mit 102.86° und der durchschnittliche Ga-S-Ga-Winkel in **31** mit 100.44° (Typ **D**).

In der Literatur sind bisher nur sehr wenige niedermolekulare Verbindungen beschrieben, denen ein analoges Adamantan-artiges M_4Y_6 -Grundgerüst zugrunde liegt. Als Beispiele sind in diesem Zusammenhang die hochgeladenen Thiogallate mit isolierten $[M_4S_{10}]^{8-}$ -Einheiten ($M = \text{Ga, In}$) zu nennen.^[241, 242] Der im Fall des Galliums bisher einzige elektrisch neutrale Vertreter dieser Verbindungsklasse ist die Verbindung $[I_4\text{Ga}_4\text{S}_2(\text{SMe})_4]$, in der neben reinen Sulfidbrücken auch verbrückende Methylthiolat-Einheiten SMe vorlie-



Schema 4.3: Aus dem einfachen Ga-S-Sechsring (C) entsteht durch die Substitution von zwei Halogenatomen X mit einer $L'_2\text{GaS}_2$ -Einheit die Borax-analoge Struktur D. Eine Verbrückung der beiden $L'_2\text{GaS}_2$ -Zentren mit einem Schwefelatom führt zur Struktur E mit einem Adamantanartigen Ga_4S_6 -Grundgerüst.

gen.^[243] Als Donor-Addukt eines binären Gruppe 13 Chalkogenids existiert bisher neben dem Komplex **32** lediglich das aus $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ erhältliche Trimethylamin-Addukt des Aluminiumsulfids $[(\text{Me}_3\text{N})_4\text{Al}_4\text{S}_6]$ (Abb. 3.5, S 31).^[41]

4.4.4 Diskussion

Die jetzt in Fortführung einiger vorläufiger Untersuchungen der hiesigen Arbeitsgruppe^[42, 43] erhaltenen Ergebnisse zur Komplexchemie der ternärer Galliumchalkogenidhalogenide GaYX (Y: S, Se; X: Cl, Br) zeigen, daß diese sonst generell unlöslichen, wenig definierten Substrate speziell mit Pyridin und vor allem mit substituierten Pyridinen in hohen Ausbeuten lösliche, wohldefinierte Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Pyr}\cdot\text{GaYX}]_3$ bilden. Gleiches ist bisher mit keinem anderen Donorlösungsmittel gelungen. Allen Verbindungen dieses Typs liegt ein Sechsring aus alternierenden Chalkogen- und Galliumatomen zugrunde. Die Halogenatome und Pyridinliganden sind geminal an die Galliumatome gebunden. Die Verbindungen des Typs $[\text{Pyr}\cdot\text{GaYX}]_3$ sind in Lösung hochflexible Systeme, was u. a. an den im Festkörper gefundenen Konformationen deutlich wird, deren Ausbildung so-

wohl von der Natur des Halogens und dem Substitutionsmuster des Pyridinliganden als auch von den Kristallisationsbedingungen beeinflusst wird. Durch die verbesserte Löslichkeit möglich gewordene temperaturabhängige ^1H -NMR-Studien zeigen für die Bromide $[\text{3,5-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$, $[\text{4-}^t\text{Bu-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ und $[\text{3,5-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3$ übereinstimmend, daß die in den Festkörperstrukturen immer vorliegende Form mit einer *cis,trans,trans*-Anordnung der Pyridinliganden schon oberhalb -70°C über Ligandenaustauschreaktionen mit einer all-*cis*-Form im Gleichgewicht steht. Die Ringinversionsbewegungen sind selbst bei dieser Temperatur auf der NMR-Zeitskala immer noch schnell.

Die mit alkylsubstituierten Pyridinliganden erhaltenen Addukte der Galliumchalkogenidhalogenide $[\text{Pyr}\cdot\text{GaYX}]_3$ sind wegen ihrer hohen Reinheit und Löslichkeit in verschiedenen Solventien eine ideale Basis für Derivatisierungsreaktionen, die wegen der Multifunktionalität der Komponenten ein variationsfähiges Produktdesign ermöglichen.

Diese Besonderheit wird am Beispiel des Komplexes $[\text{4-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ mit dem stärker basischen 4-Dimethylaminopyridin erkennbar, der bei erhöhten Temperaturen und in Anwesenheit eines Überschusses an 4-Dimethylaminopyridin einer Reorganisation zur dikationischen Spezies $[(\text{4-Me}_2\text{N-Py})_6\text{Ga}_4\text{S}_5]^{2+}$ unterliegt. Die Struktur des Kations kann über kondensierte Ga-S-Sechsringe beschrieben werden, die sich eine Ga-S-Ga-Einheit teilen. Dieses Ga_4S_5 -Strukturmotiv stellt ein Analogon zum B_4O_5 -Grundgerüst des Minerals Borax dar.^[176–181]

In den orientierenden Experimenten war früher vor allem von den Galliumtrihalogeniden und den Gallium(I)-tetrahalogenogallaten(III) $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ und $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ ausgegangen worden. Es zeigte sich nun, daß auch die 1:1-Addukte von Pyridinen mit Dichlorgallan, $\text{Pyr}\cdot\text{HGaCl}_2$, als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von III/VI-Verbindungen genutzt werden können. Dem anorganischen Grundkörper der aus den Umsetzungen dieser Addukte mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ hervorgehenden Produkte kommt nunmehr eine Zusammensetzung zu, die der einfachen Formel $[\text{GaSX}]$ (X: H/Cl) entspricht. Das H:Cl-Verhältnis in den Produkten ist variabel und hängt von der Natur des Pyridinliganden im Edukt ab. Im Falle des Addukts $\text{3,5-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ wird der Hydrid-freie Komplex $[\text{3,5-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ erhalten, die Produkte aus den entsprechenden Umsetzungen mit $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $\text{4-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ enthalten dagegen noch terminale Ga-H-Einheiten. Ein unlös-

liches, reines Sulfid-Hydrid [LGaSH] wird durch die Umsetzung mit dem Chlorid-freien 3,5-Me₂-Py·GaH₃ gebildet.

Die so erhaltenen komplexen Galliumsulfid-hydride/halogenide des Typs [L·GaSX]_n (X: H, Cl, Br) eignen sich zur Darstellung schwefelreicherer Gallium-Chalkogenide. So liefert die Behandlung des Produkts aus der Umsetzung von 4-Me₂N-Py·HGaCl₂ mit (Me₃Si)₂S mit einer gesättigten Lösung von 4-Dimethylaminopyridin in Acetonitril bei erhöhten Temperaturen erstmals das Addukt des binären Sulfids: [(4-Me₂N-Py)₄Ga₄S₆]. Die Verbindung besteht aus einem Adamantan-artigen Ga₄S₆-Grundgerüst mit tetraedrisch von drei Schwefelatomen und einem Liganden umgebenen Galliumzentren. Der thermische Zerfall von [(4-Me₂N-Py)₄Ga₄S₆] führt zur Bildung von amorphen Ga₂S₃. Die Verbindung ist damit eines der bisher seltenen Beispiele elektrisch neutraler, niedermolekularer Komplexe der binären Gruppe 13 Chalkogenide M₂Y₃ (M: Al, Ga, In, Tl; Y: S, Se, Te). Neben mono- und bicyclischen Substraten steht damit auch erstmals ein polycyclisches, käfigartiges Galliumsulfid als molekularer Komplex zur Verfügung.

5. EXPERIMENTALTEIL

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Soweit erforderlich wurden die Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Befreiung des als Schutzgas verwendeten Stickstoffs von Sauerstoff und Wasserdampf dienten ein BTS-Katalysator bzw. Molekularsieb 4Å. Zur Handhabung extrem luftempfindlicher Substanzen stand ein Handschuhkasten Labmaster 130 der Fa. Braun mit Argonatmosphäre zur Verfügung. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einem Heißluftfön ausgeheizt, mehrmals evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren (Natrium, Natrium/Kalium-Legierung, Calciumhydrid, Phosphorpentoxid, Kaliumhydroxid) getrocknet, destilliert, mit Stickstoff gesättigt und über Molekularsieb 4Å unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Soweit erforderlich wurden die verwendeten Reagenzien vor ihrem Einsatz entsprechend einschlägiger Literaturvorschriften^[291] getrocknet und von möglichen Verunreinigungen befreit.

5.2 Methoden zur Stoffcharakterisierung

5.2.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München ausgeführt. Die C-, H- und N-Werte wurden nach der üblichen Verbrennungsmethode bestimmt. Die Phosphorbestimmung erfolgte photometrisch als Phosphormolybdat, die Schwefelbestimmung nach der

Perlenrohrmethode und die Galliumbestimmung durch Atomabsorptions-Spektroskopie. Die Halogenwerte wurden durch potentiometrische Titration ermittelt.

5.2.2 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden in handelsüblichen und soweit erforderlich vorher getrockneten, deuterierten Lösungsmitteln (Fa. Deutero) aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt gemäß der δ -Konvention in ppm, Signale mit positivem Vorzeichen sind bezüglich des Standards tieffeldverschoben. Als interner Standard für die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dienten die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel bezogen auf Tetramethylsilan. Für die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde 85 %ige wässrige Phosphorsäure als externer Standard verwendet.

Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hz angegeben. Für die Kopplungsmuster werden die üblichen Symbole verwendet (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breit).

Zur Aufnahme der Spektren kamen folgende Geräte zum Einsatz:

^1H -NMR:	JEOL-GX 270	(Meßfrequenz 270.17 MHz)
	JEOL-GX 400	(Meßfrequenz 399.78 MHz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL-GX 270	(Meßfrequenz 67.94 MHz)
	JEOL-GX 400	(Meßfrequenz 100.54 MHz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	JEOL-GX 270	(Meßfrequenz 109.37 MHz)
	JEOL-GX 400	(Meßfrequenz 161.84 MHz)

5.2.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer Modell 1600 der Firma Perkin-Elmer angefertigt. Für die Feststoffpresslinge wurde Kaliumbromid verwendet. Zur Aufnahme von IR-Spektren besonders luftempfindlicher Substanzen wurden Verreibungen

mit Nujol zwischen zwei Kaliumbromidfenstern im Stickstoffstrom hergestellt. Die Angabe der Schwingungsbanden erfolgt in Wellenzahlen (cm^{-1}), für Intensitätsangaben werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark.

5.2.4 Massenspektrometrie

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden an einem Spektrometer der Fa. Finnigan (MAT 90) mit der *Fast Atom Bombardement*-Methode (FAB, Lösungsmittel: 4-Nitrobenzylalkohol) durchgeführt.

5.2.5 Schmelz- und Zersetzungspunkte

Schmelzpunkte von Produkten, die bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorliegen, wurden in einem Kältebad bestimmt. Alle anderen Schmelz- oder Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren in einer Schmelzpunktapparatur des Typs Electrothermal IA 9200 (Fa. Kleinfeld) bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.2.6 Röntgenstrukturanalysen

Die röntgenographischen Datensätze wurden auf einem Diffraktometer des Typs NONIUS DIP 2020 (Nonius B. V.) aufgenommen. Das System verwendet einen Flächendetektor mit einer auf Röntgenstrahlen sensitiven Schicht aus Europium-dotiertem Bariumhalogenid, BaFBr:Eu^{2+} . Durch das Auftreffen von Röntgenstrahlen wird das Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert und die freigewordenen Elektronen werden in einem metastabilen Zustand als sogenannte *Farbzentren* gespeichert. Das Auslesen der gespeicherten Information erfolgt durch rotes Laserlicht, wobei die gespeicherte Energie in Form von blauem Licht frei wird und die Eu^{3+} -Zentren zu Eu^{2+} reduziert werden. Die Intensität des freiwerdenden blauen Lichts ist proportional zur Intensität der aufgetroffenen Röntgenstrahlen und wird mit einem Photomultiplier gemessen werden. Das verwendete Diffraktometer ist mit zwei derartigen Bildplatten ausgestattet. Während eine Platte belichtet wird, wird die andere ausgelesen.

Die Digitalisierung der gemessenen Intensitäten erfolgt über einen 12 Bit AD-Wandler. Das System wird über einen Computer mit der zugehörigen Software gesteuert.^[292] Als Röntgenstrahlung wurde Graphit-monochromatisierte Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ aus einer *sealed-tube*-Andode verwendet. Die Datensammlung erfolgte, bedingt durch die Bauart des Diffraktometers, ausschließlich durch φ -Rotation. In der Regel wurden pro Messung 180 Einzelbilder aufgenommen, wobei der Kristall pro belichteter Bildplatte um 2° gedreht wurde. Eine Messung umfaßt somit eine vollständige 360° Drehung um φ . Besonders bei den niedersymmetrischen Raumgruppen kann die Beschränkung auf nur einen Drehkreis zu unvollständigen Datensätzen führen, da bei einer gegebenen Kristallorientierung auf dem Goniometerkopf nicht alle unabhängigen Reflexe physikalisch erfaßt werden können. In allen Fällen wurde jedoch ein ausreichendes Reflex/Parameter Verhältniss erreicht, so daß auf Wiederholungsmessungen mit einer veränderten Kristallorientierung grundsätzlich verzichtet werden konnte.

Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Einkristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop in einem Tropfen inerten, ölartigen Perfluoropolyethers ausgewählt und an einem Glasfaden am Goniometerkopf in den Stickstoffkühlstrom des Diffraktometers überführt. Durch das im Kühlstrom (-130°C) erstarrende Öl wurden die Kristalle fixiert. Im Fall von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen erfolgte die Präparation der Kristalle unter einem Stickstoffstrom. Für temperaturempfindliche Verbindungen wurde dieser zusätzlich mit Flüssigstickstoff gekühlt und der Transfer des Einkristalls auf das Diffraktometer über flüssigem Stickstoff durchgeführt.

Die Gitterkonstanten und der Gittertyp wurden mit dem Programm Denzo^[293] ermittelt. Für die Datenreduktion kamen die Programme Denzo und Scalepack^[293] zum Einsatz. Die Raumgruppenbestimmung erfolgte anhand des endgültig erhaltenen Datensatzes durch die Analyse der systematischen Auslöschungen mit den entsprechenden Unterprogrammen der Programmpakete WinGX^[294] oder SHELXNT 5.1.^[295] Alle Strukturen wurden durch eine Kombination aus direkten Methoden (SHELXS-97^[296]) und Differenz-Fouriersynthesen gelöst und mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXL-97^[296]). Sofern erforderlich wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm Delabs (Difabs) als Teil des Platon^[261,297] Pro-

grammpakets durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden entweder Restelektronendichten zugeordnet und mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern frei verfeinert oder in Positionen mit idealisierter Geometrie berechnet und mit fixierten thermischen Auslenkungsparametern nach dem sogenannten „Reitermodell“ verfeinert. Heteroatomgebundene Wasserstoffatome wurden nach Möglichkeit ebenfalls Maximas einer Differenz-Fouriersynthese zugeordnet und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. In einigen Fällen war es erforderlich die Verfeinerung unter Anwendung bestimmter geometrischer Einschränkungen (*restraints*) durchzuführen, um chemisch sinnvolle Geometrien zu erhalten.

Die Moleküldarstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben die 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an. Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind gezeitigt oder zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die meisten Abbildungen von Kristallstrukturen der vorliegenden Arbeit wurden mit den Programmen ORTEP-3^[298] und POV-Ray^[299] erstellt.

5.2.7 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach den zitierten Literaturvorschriften hergestellt: Gallium(I)-tetrabromogallat(III), $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$,^[260] Lithium-tetrahydridogallat, $\text{Li}[\text{GaH}_4]$,^[300] Galliumsulfidchlorid, GaSCl ^[42] und Galliumsulfidbromid, GaSBr .^[43] Trivinylphosphin wurde freundlicherweise von Herrn U. Monkowius zur Verfügung gestellt. Alle anderen Ausgangsverbindungen waren im Handel oder im Chemikalienlager der TU München erhältlich.

5.3 Durchführung der Umsetzungen

5.3.1 Darstellung und thermische Zersetzung von Dichlorgallan

5.3.1.1 Dichlorgallan, **1**

Die Darstellung erfolgt entsprechend modifizierter und verbesserter Literaturvorschriften.^[32,77,82,106] In einem typischen Ansatz wird wasserfreies Galliumtrichlorid (3.12 g, 8.86 mmol Dimer) bei -20°C unter Rühren vorsichtig mit einem Überschuß Triethylsilan (2.27 g, 19.5 mmol, 1.63 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam, über einen Zeitraum von 2 bis 3 Stunden auf maximal 5°C erwärmt, bis sich eine klare Lösung bildet. Anschließend wird die Reaktionsmischung über Nacht im Gefrierschrank auf -30°C gekühlt. Es bilden sich große, farblose Kristalle. Die überstehende Lösung wird bei -30°C abfiltriert und alle verbleibenden flüchtigen Bestandteile bei 0°C im Vakuum entfernt. Es wird reines $(\text{HGaCl}_2)_2$ erhalten; 2.38 g (95 % Ausbeute).

5.3.1.2 Gallium(I)-tetrachlorogallat(III), **2**

Alternativ zur thermischen Zersetzung von Dichlorogallan bei 150°C ^[82,106] kann hochreines, kristallines Gallium(I)-tetrachlorogallat(III) auch durch einfaches Stehenlassen der bei der Darstellung von **1** erhaltenen Lösung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3 Tagen erhalten werden. Dabei ist ein geeigneter Druckausgleich vorzusehen, um ein Entweichen des entstehenden Wasserstoffs zu ermöglichen. Vom entstandenen kristallinen $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ wird abfiltriert und das Präparat im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 95% bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Galliumtrichlorid.

5.3.1.3 Kristallographische Daten von 1

Tab. 5.1: Kristallographische Daten von 1.

	(HGaCl ₂) ₂ 1
Summenformel	H ₂ Ga ₂ Cl ₄
M	283.27
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	6.2022(2)
b [Å]	11.9315(4)
c [Å]	9.8978(3)
α [°]	90
β [°]	93.5180(19)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	731.07(4)
Dichte [g/cm ⁻³]	2.574
Z	4
F(000)	528
μ (Mo-K _α)[cm ⁻¹]	87.07
Absorptionskorrektur	Delabs
T _{max} / T _{min}	0.794 / 0.401
Temperatur [K]	143
gemessene Reflexe	15708
unabhängige Reflexe	1241
h-Bereich	-9→9
k-Bereich	-17→17
l-Bereich	-14→14
R(int)	0.058
verfeinerte Parameter	32
Restraints	0
R1 [I > 2 σ(I)]	0.0250
wR2	0.0594
Gewichtungsschema	a = 0.0000 b = 0.2656
$\rho_{fin}(\text{max/min})/e \text{ \AA}^3$	0.539 / -0.458
$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2};$	
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$	

5.3.2 Phosphin-Addukte des Dichlorgallans

5.3.2.1 (Triethylphosphin)dichlorgallan, 3

Frisch dargestelltes $(\text{HGaCl}_2)_2$ (2.01 g, 7.38 mmol Dimer) wird bei -20°C vorsichtig in Diethylether (20 ml) gelöst und Triethylphosphin (1.76 g, 14.8 mmol) langsam unter Rühren zugegeben. Nach einer Stunde wird die Reaktionsmischung über Nacht auf -78°C gekühlt. Vom sich abscheidenden Niederschlag wird abfiltriert und dieser mit gekühltem Pentan (2×20 ml, -15°C) gewaschen. Anschließend wird anhaftendes Lösungsmittel im Vakuum entfernt; 3.53 g (92% Ausbeute).

Schmelzpunkt: $4-7^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 0.67 [dt, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ und $^3\text{J}(\text{H,P}) = 17.2$ Hz, 9H, CH_3];
1.12 [dq, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ und $^2\text{J}(\text{H,P}) = 12.5$ Hz, 6H, CH_2];
5.3 [br s, 1H, GaH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 7.0 [s, CH_3];
12.3 [d, $^1\text{J}(\text{C,P}) = 26.9$ Hz, CH_2].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): -9.1 [br s].

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{GaP}$ (259.79)

berechnet: C 27.74 H 6.21 Cl 27.29 P 11.92

gefunden: C 27.98 H 6.19 Cl 26.51 P 11.54

IR (Film auf KBr, cm^{-1}): 2977 s, 2931 s, 2901 m, 1930 s [ν Ga-H], 1455 s, 1411 s,
1388 m, 1261 w, 1046 s, 772 s, 740 m, 609 s, 672 s.

5.3.2.2 (Tricyclohexylphosphin)dichlorgallan, 4

Frisch dargestelltes $(\text{HGaCl}_2)_2$ (0.84 g, 2.98 mmol Dimer) wird bei -25°C vorsichtig in Diethylether (15 ml) gelöst und Tricyclohexylphosphin (1.67 g, 5.95 mmol), als Lösung in Diethylether (40 ml), langsam unter Rühren zugetropft. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$, der sich auch nach Erwärmen auf Raumtemperatur nur geringfügig löst. Nach einer Stunde Rühren wird filtriert, mit Diethylether (2×10 ml)

gewaschen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Die Waschlösungen und die Mutterlauge werden vereinigt und über einen Zeitraum von 48 h langsam auf -78°C abgekühlt. Von den dabei entstandenen Kristallen wird bei dieser Temperatur abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Wenig weiteres Produkt kann durch weitgehendes Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat und nochmaliges Kühlen auf -78°C erhalten werden; 2.33 g (93% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 174°C (mit Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 0.9-2.4 [br m, 33H, ^cHex];
5.1 [br s, 1H, GaH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 26.0 [s, $\text{C}_{(4)}$];
27.2 [d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 10.4$, $\text{C}_{(3/5)}$];
29.3 [s, $\text{C}_{(2/6)}$];
31.2 [d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 15.6$, $\text{C}_{(1)}$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 0.9 [br s].

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{GaP}$ (422.07)

berechnet: C 51.22 H 8.12 Cl 16.80 P 7.34

gefunden: C 51.37 H 8.19 Cl 16.57 P 7.11

IR (Nujol auf KBr, cm^{-1}): 1920 s [ν Ga-H], 1290 m, 1269 w, 1212 w, 1179 m, 1123 m, 1076 w, 1044 w, 1003 m, 917 w, 888 m, 821 w, 754 w, 727 w, 628 s, 603 s, 518 m.

5.3.2.3 (Triphenylphosphin)dichlorgallan, 5

Die Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ erfolgt analog zu der von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$: (HGaCl_2)₂ (1.67 g, 5.89 mmol Dimer) in Diethylether (30 ml) und Triphenylphosphin (3.09 g, 11.8 mmol) in Diethylether (30 ml); 4.76 g (97% Ausbeute) einer triklinen Form.

Einkristalle einer monoklinen Modifikation entstehen durch Umkristallisieren aus Diethylether in Anwesenheit von einem Äquivalent Triphenylphosphin.

Schmelzpunkt: 202-205° C (mit Zersetzung), trikline Form.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 5.84 [br s, 1H, GaH];
6.87-7.00 [m, AA'BB'CX, 9H, $\text{CH}_{(3/4/5)}$];
7.46 - 7.54 [m, AA'BB'CX, 6H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 129.6 [d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$ 10.3 Hz, $\text{C}_{(3/5)}$];
132.0 [d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ 2.6 Hz, $\text{C}_{(2/6)}$];
134.0 [d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})$ 11.3 Hz, $\text{C}_{(1)}$];
nicht detektiert / vom Solvenssignal überdeckt: $\text{C}_{(4)}$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): -8.8 [s].

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{GaP}$ (403.92)

berechnet: C 53.52 H 3.99 Cl 17.55 P 7.67

gefunden: C 53.25 H 3.96 Cl 17.38 P 7.37

IR (KBr, cm^{-1}): 3057 w, 1940 s [ν Ga-H], 1584 w, 1480 s, 1435 s, 1382 w,
1337 w, 1307 w, 1184 w, 1061 w, 1101 s, 1068 w, 1025 m,
997 m, 745 s, 715 s, 691 s, 647 m, 600 s, 576 s, 530 s, 502 s.

5.3.2.4 Bis(diphenylphosphino)ethan-bis(dichlorgallan), 6

Die Darstellung von $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ erfolgt analog zu der von $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$:
(HGaCl_2)₂ (1.70 g, 6.00 mmol Dimer) in Diethylether (20 ml) und Bis(diphenylphosphino)ethan (2.39 g, 6.00 mmol) in Diethylether (20 ml); 3.80 g (93% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 202-205° C (mit Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 2.48 [s, 2H, CH_2];
6.17 [br s, 1H, GaH];
6.96 [m, AA'BB'CX, 6H, $\text{CH}_{(3/4/5)}$];
7.36 [m, AA'BB'CX, 4H, $\text{C}_{(2/6)}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 22.3 [br s, CH_2];
129.2 [br s, $\text{C}_{(3/5)}$];
130.2 [br s, $\text{C}_{(2/6)}$];
133.1 [m, AXX', $\text{C}_{(1)}$];
nicht detektiert, von Solvenssignal überdeckt: $\text{C}_{(4)}$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): -10.4 [s].

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{P}_2$ (681.69)

berechnet: C 45.81 H 3.84 Cl 20.80 P 9.09

gefunden: C 45.93 H 3.91 Cl 20.45 P 8.95

IR (KBr, cm^{-1}): 3054 w, 1951 s [ν Ga-H], 1585 w, 1483 s, 1435 s, 1406 m, 1335 m, 1310 w, 1185 m, 1160 w, 1114 s, 1102 s, 1069 m, 1026 m, 998 s, 920 w, 844 w, 748 s, 734 s, 724 s, 701 s, 688 s, 643 m, 604 s, 566 s, 516 s, 472, 460 s.

5.3.2.5 Umsetzung von $(\text{HGaCl}_2)_2$ mit Trivinylphosphin

Frisch dargestelltes $(\text{HGaCl}_2)_2$ (0.70 g, 2.47 mmol Dimer) wird vorsichtig bei -78°C in Diethylether (10 ml) gelöst und Trivinylphosphin (0.56 g, 5.00 mmol) als Lösung in Diethylether (10 ml) langsam unter Rühren zugegeben. Anschließend wird der Ansatz weitere 30 Minuten bei -78°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Mit steigender Temperatur (ab ca. -10°C) ist die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten. Es wird weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vom entstandenen Feststoff abfiltriert. Das erhaltene Produkt wird mit Pentan (2×20 ml) gewaschen und anhaftendes Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus der Mutterlauge fällt bei längerem Stehenlassen wenig weiterer Niederschlag aus. Alle Fraktionen des farblosen Feststoffs sind in den konventionellen organischen Lösungsmitteln unlöslich; 0.98 g (78% Ausbeute).

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{GaP}$ (253.75)

berechnet: C 28.40 H 3.97 Cl 27.94 P 12.21

gefunden: C 28.71 H 4.30 Cl 27.27 P 10.36

IR (Nujol auf KBr, cm^{-1}): 1295 w, 1209 w, 1144 m, 1098 m, 1043 m, 979 s, 826 m, 770 s, 566 m.

5.3.2.6 Theoretische Berechnung von 3

Die Berechnung von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ wurde freundlicherweise von Herrn Dr. U. Monkowius mit dem TURBOMOLE^[259] Programmpaket auf RI-MP2-Niveau mit einem SV(P)-Basissatz durchgeführt. Mit RI-MP2 wird die Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung zusammen mit der *Resolution-of-the-Identity*-Methode bezeichnet, wie sie in TURBOMOLE implementiert ist.^[301,302] Der verwendete SV(P)-Basissatz ist von Doppel- ζ -Qualität (*Split Valence*) mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion (P) an den Nicht-Wasserstoffatomen.^[303]

5.3.2.7 Kristallographische Daten von 4, 5 und 6.

Tab. 5.2: Kristallographische Daten von 4, 5a und 5b.

	Cy ₃ P·HGaCl ₂ 4	Ph ₃ P·HGaCl ₂ 5a	Ph ₃ P·HGaCl ₂ 5b
Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ GaP	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ GaP	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ GaP
M	422.07	403.92	403.92
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	16.7490(5)	9.3578(4)	12.5720(1)
b [Å]	9.5296(3)	9.8923(4)	11.1633(2)
c [Å]	13.0925(4)	10.3752(5)	12.9621(2)
α [°]	90	107.4679(15)	90
β [°]	98.2119(16)	95.1627(15)	90.2700(5)
γ [°]	90	93.8473(15)	90
Volumen [Å ³]	2068.28(11)	907.94(7)	1819.15(5)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.355	1.477	1.475
Z	4	2	4
F(000)	888	408	816
μ (Mo-K α)[cm ⁻¹]	16.62	18.91	18.87
Absorptionskorrektur	Delabs	-	-
T _{max} / T _{min}	0.855 / 0.534	-	-
Temperatur [K]	143	143	143
gemessene Reflexe	30932	27871	39424
unabhängige Reflexe	3759	3137	3176
h-Bereich	-20→20	0→11	0→14
k-Bereich	-11→11	-11→11	0→13
l-Bereich	-15→15	-12→12	-15→15
R(int)	0.056	0.063	0.035
verfeinerte Parameter	364	260	262
Restraints	10	0	1
R1 [I > 2 σ (I)]	0.0370	0.0480	0.0316
wR2	0.0871	0.1049	0.0809
Gewichtungsschema	a = 0.0000 b = 1.0445	a = 0.0170 b = 2.5972	a = 0.0380 b = 1.8628
ρ_{fin} (max/min)/e Å ³	0.452 / -0.502	1.125 / -0.568	1.146 / -0.485
Flack-Parameter	0.006(10)		

$$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

Tab. 5.3: Kristallographische Daten von 6.

	$[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ 6a	$[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ $\cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ 6b
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_2\text{P}_2$
M	759.80	829.93
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	15.5980(2)	8.9950(2)
b [Å]	12.3725(2)	10.7604(3)
c [Å]	18.2083(3)	11.9444(4)
α [°]	90	88.3210(15)
β [°]	107.7670(10)	68.1654(18)
γ [°]	90	68.287(2)
Volumen [Å ³]	3346.35(9)	989.12(5)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.508	1.393
Z	4	1
F(000)	1536	426
μ (Mo-K α)[cm ⁻¹]	20.46	17.41
Absorptionskorrektur	-	Delabs
T _{max} / T _{min}	-	0.888 / 0.622
Temperatur [K]	143	143
gemessene Reflexe	38753	21949
unabhängige Reflexe	2910	3388
h-Bereich	-18→18	-10→10
k-Bereich	-14→14	-12→12
l-Bereich	-22→22	-14→14
R(int)	0.038	0.031
verfeinerte Parameter	261	291
Restraints	0	2
R1 [I > 2 σ (I)]	0.0253	0.0402
wR2	0.0665	0.1084
Gewichtungsschema	a = 0.0236 b = 3.3200	a = 0.0573 b = 1.0010
$\rho_{fin}(\text{max/min})/\text{e \AA}^3$	0.336 / -0.311	1.364 / -0.708

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

5.3.3 Triethylphosphan-Addukte von Galliumtetrachlorogallat, Galliumtetrabromogallat und Galliumtrichlorid

5.3.3.1 Bis(triethylphosphin)digalliumtetrachlorid, 7

Ga[GaCl₄] (0.830 g, 2.95 mmol) wird bei -78°C in Toluol (20 ml) gelöst und langsam eine Lösung aus Triethylphosphin (0.700 g, 5.90 mmol) in Toluol (20 ml) unter heftigem Rühren zugetropft. (Bei nicht ausreichender Durchmischung der Lösung scheidet sich graues metallisches Gallium ab.) Anfangs färbt sich die Reaktionsmischung tiefrot, beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die Farbe jedoch wieder. Aus der resultierenden klaren Lösung wird das Produkt durch Abkühlen auf -78°C über Nacht als farbloser Niederschlag erhalten. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Hexan (2 × 20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle werden aus Toluol / Pentan erhalten; 1.40 g (92% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 115-122°C.

¹H-NMR (C₆D₆, RT): 0.88 [br s, 9H, CH₃];
1.40 [br s, 6H, CH₂].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): 7.43 [br s, CH₃];
12.70 [s, CH₂].

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): -6.1 [br s].

Elementaranalyse: C₁₂H₃₀Cl₄Ga₂P₂ (517.57)

berechnet: C 27.85 H 5.84 Cl 27.40 P 11.97

gefunden: C 27.39 H 5.74 Cl 27.07 P 11.03

5.3.3.2 Bis(triethylphosphin)digalliumtetrabromid, 8

Die Darstellung von [Et₃P·GaBr₂]₂ erfolgt analog zu der von [Et₃P·GaCl₂]₂: Ga[GaBr₄] (0.955 g, 2.08 mmol) in Toluol (15 ml) und Triethylphosphin (0.500 g, 4.19 mmol) in Toluol (15 ml); 1.36 g (94% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 132-137°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 0.90 [dt, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ und $^3\text{J}(\text{H,P}) = 16.8$ Hz, 9H, CH_3];
1.48 [$\text{A}_2\text{XX}'\text{A}'_2$, $N = \text{J}(\text{AX}) - \text{J}(\text{AX}') = 7.2$ Hz, 6H, CH_2].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 7.51 [s, CH_3];
12.93 [AXX' , $N = \text{J}(\text{AX}) - \text{J}(\text{AX}') = 24.6$ Hz, CH_2].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): -9.8 [br s]

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{Ga}_2\text{P}_2$ (695.38)

berechnet: C 20.73 H 4.35 Br 45.96 P 8.91

gefunden: C 20.50 H 4.35 Br 46.50 P 8.33

5.3.3.3 (Triethylphosphin)galliumtrichlorid, 9

Wasserfreies Galliumtrichlorid (1.03 g, 2.94 mmol Dimer) wird bei -78°C in Diethylether (15 ml) gelöst. Anschließend wird reines Triethylphosphin (0.70 g, 5.87 mmol) langsam unter Rühren zugegeben. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Filtrieren wird mit Hexan (2×15 ml) gewaschen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Weiteres kristallines Produkt kann durch langsames Verdampfen des Diethylethers aus der Mutterlauge im Stickstoffstrom oder durch langsames Abkühlen der Mutterlauge auf -78°C erhalten werden; 1.68 g (97% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 105-108°C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 0.73 [dt, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ und $^3\text{J}(\text{H,P}) = 18.1$ Hz, 9H, CH_3];
1.20 [dq, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.7$ und $^2\text{J}(\text{H,P}) = 2.7$ Hz, 6H, CH_2].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 6.93 [d, $^2\text{J}(\text{C,P}) = 3.6$ Hz, CH_3];
12.0 [d, $^1\text{J}(\text{C,P}) = 29.1$ Hz, CH_2].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): -4.6 [br s]

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{GaP}$ (294.24)

berechnet: C 24.49 H 5.14 Cl 36.15 P 10.53

gefunden: C 23.94 H 4.97 Cl 36.39 P 9.85

5.3.3.4 Kristallographische Daten von 7, 8 und 9.

Tab. 5.4: Kristallographische Daten von 7, 8 und 9.

	[Et ₃ P·GaCl ₂] ₂ 7	[Et ₃ P·GaBr ₂] ₂ 8	Et ₃ P·GaCl ₃ 9
Summenformel	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₄ Ga ₂ P ₂	C ₁₂ H ₃₀ Br ₄ Ga ₂ P ₂	C ₆ H ₁₅ Cl ₃ GaP
M	517.57	695.38 *)	294.24
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
a [Å]	11.0151(1)	13.1721(5)	7.3034(2)
b [Å]	14.1424(1)	8.1498(3)	12.8006(4)
c [Å]	14.2508(2)	13.7591(6)	13.3458(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	92.0228(14)	91.5461(12)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2219.99(4)	1476.12(10)	1247.37(6)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.548	1.565 *)	1.567
Z	4	2	4
F(000)	1048	668 *)	592
μ (Mo-K _α)[cm ⁻¹]	30.43	73.40 *)	29.25
Absorptionskorrektur	-	Delabs	Delabs
T _{max} / T _{min}	-	0.822 / 0.457	0.867 / 0.565
Temperatur [K]	143	143	143
gemessene Reflexe	65230	52194	46636
unabhängige Reflexe	2460	3598	2657
h-Bereich	0→14	-11→11	-9→9
k-Bereich	0→16	-11→11	-16→16
l-Bereich	0→18	-26→26	-16→16
R(int)	0.049	0.030	0.040
verfeinerte Parameter	152	277	160
Restraints	0	0	0
R1 [I > 2 σ(I)]	0.0327	0.0218	0.0227
wR2	0.0864	0.0573	0.0531
Gewichtungsschema	a = 0.0516 b = 1.4302	a = 0.0274 b = 0.8783	a = 0.0164 b = 0.3903
ρ _{fin} (max/min)/e Å ³	0.637 / -0.706	0.404 / -0.263	0.303 / -0.293

*) ohne Beiträge fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle; das für Lösungsmittel zugängliche Volumen beträgt 345.2 Å³.

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)]} \right\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

5.3.4 Bildung der Pyridin-Addukte von Dichlorgallan und Folgereaktionen

5.3.4.1 (Pyridin)dichlorgallan, 10

Frisch hergestelltes $(\text{HGaCl}_2)_2$ (2.12 g, 7.48 mmol Dimer) wird bei -78°C vorsichtig in Diethylether gelöst. Anschließend wird bei dieser Temperatur tropfenweise ein kleiner Überschuß Pyridin (1.18 g, 7.45 mmol Dimer) als Lösung in Diethylether (10 ml) zugegeben. (Ein Überschuß an Ligand ist zur Verhinderung der Bildung von Komplexen des Typs $[\text{HGaCl}_2(\text{L})_2]$ unbedingt zu vermeiden.) Nach beendeter Zugabe bildet sich ein farbloser Niederschlag, der beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder in Lösung geht. Anschließendes Lagern der Reaktionsmischung auf Trockeneis über führt Nacht zur Bildung farbloser Kristalle von $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$. Die Lösung wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf ungefähr 1/3 des Volumens eingengt. Der Rest des Produkts kann dann durch nochmaliges Kühlen auf -78°C erhalten werden; 3.06 g (93% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 210°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 6.18 [m, AA'BB'C, 2H, $\text{CH}_{(3/5)}$];
6.57 [t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.92$ Hz, 1H, $\text{CH}_{(4)}$];
7.99 [d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 4.94$ Hz, 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$];
nicht detektiert: GaH.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 125.5 [s, $\text{C}_{(3/5)}$];
141.0 [s, $\text{C}_{(4)}$];
146.3 [s, $\text{C}_{(2/6)}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{GaN}$ (220.74)

berechnet: C 27.21 H 2.74 N 6.35 Cl 32.12

gefunden: C 26.87 H 2.90 N 6.25 Cl 31.81

IR (Nujol auf KBr, cm^{-1}): 1970 s [ν Ga-H], 1613 s, 1488 m, 1248 w, 1216 m, 1160 m, 1070 s, 1051 s, 1015 s, 883 w, 761 s, 652 s, 605 s, 588 s.

5.3.4.2 (3,5-Dimethylpyridin)dichlorgallan, 11

Die Darstellung von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ erfolgt analog zu der von Py·HGaCl₂: (HGaCl₂)₂ (2.14 g, 7.55 mmol Dimer) in Diethylether (30 ml) und 3,5-Dimethylpyridin (1.61 g, 15.0 mmol) in Diethylether (10 ml); 3.47 g (93% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 66° C (Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, RT): 1.37 [s, 6H, Me];
6.28 [s, 1H, CH₍₄₎];
7.97 [s, 2H, CH_(2/6)];
nicht detektiert: GaH.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): 17.5 [s, Me];
135.6 [s C_(3/5)];
142.2 [s, C₍₄₎];
144.0 [s, C_(2/6)].

Elementaranalyse: C₇H₁₀Cl₂GaN (248.79)

berechnet: C 33.79 H 4.05 N 5.63 Cl 28.02

gefunden: C 34.31 H 4.15 N 5.83 Cl 27.50

IR (Nujol auf KBr, cm⁻¹): 1978 s [ν Ga-H], 1611 s, 1285 s, 1251 s, 1175 s, 1149 s,
1046 s, 945 m, 867 s, 791 s, 697 m, 621 m, 540 m.

5.3.4.3 (4-Cyanopyridin)dichlorgallan, 12

Die Darstellung von 4-NC-Py·HGaCl₂ erfolgt analog zu der von Py·HGaCl₂: (HGaCl₂)₂ (1.66 g, 5.85 mmol Dimer) in Diethylether (30 ml) und 4-Cyanopyridin (1.21 g, 11.6 mmol) in Diethylether (10 ml); 2.68 g (94% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 51° C (Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, RT): 5.97 [d, ³J(H,H) = 5.69 Hz, 2H, CH_(3/5)];
7.82 [d, ³J(H,H) = 5.69 Hz, 2H, CH_(2/6)];
nicht detektiert: GaH.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): 127.0 [s, C_(3/5)];
147.4 [s, C_(2/6)];
nicht detektiert: C₍₄₎ und C≡N.

Elementaranalyse: $C_6H_5Cl_2GaN_2$ (245.75)

berechnet: C 29.33 H 2.05 N 11.40 Cl 28.85

gefunden: C 30.26 H 2.14 N 11.67 Cl 27.40

IR (Nujol auf KBr, cm^{-1}): 2239 w [ν C \equiv N], 1977 m [ν Ga-H], 1620 m, 1548 m, 1221 m, 1122 w, 1064 m, 1038 m, 970 w, 835 m, 797 w, 777 w, 728 w, 608 m, 557 m.

5.3.4.4 (4-Dimethylaminopyridin)dichlorgallan, 13

Die Darstellung von 4-Me₂N-Py·HGaCl₂ erfolgt ähnlich zu der von Py·HGaCl₂: (HGaCl₂)₂ (1.81 g, 12.8 mmol Dimer) in Diethylether (20 ml) und 4-Dimethylaminopyridin (1.55 g, 12.7 mmol) in Diethylether (40 ml). Das Produkt ist in Diethylether nur schlecht löslich und fällt deshalb schon während der Zugabe des Liganden aus der Reaktionsmischung in Form eines farblosen Niederschlags aus. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird das Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Weiteres Produkt wird durch Abkühlen des Filtrats auf -78°C über Nacht erhalten; 3.18 g (95% Ausbeute). Das Produkt kann bei -25°C aus Acetonitril umkristallisiert werden.

Schmelzpunkt: 232°C (Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, RT): 1.94 [s, 6H, Me];
5.52 [d, ³J(H,H) = 7.32 Hz, 2H, CH_(3/5)];
7.84 [d, ³J(H,H) = 7.32 Hz, 2H, CH_(2/6)];
nicht detektiert: GaH.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): 38.3 [s, Me];
106.8 [s, C_(3/5)];
145.0 [s, C_(2/6)];
nicht detektiert: C₍₄₎.

Elementaranalyse: $C_7H_{11}Cl_2GaN_2$ (263.80)

berechnet: C 31.87 H 4.20 N 10.62 Cl 26.88

gefunden: C 32.52 H 4.33 N 10.76 Cl 26.16

IR (Nujol auf KBr, cm^{-1}): 1979 m [ν Ga-H], 1625 s, 1558 s, 1526 w, 1306 w, 1232 s, 1120 w, 1073 s, 1026 s, 946 w, 816 s, 725 w, 616 s, 559 m, 523 m.

5.3.4.5 Bis(3,5-dimethylpyridin)dichlorgallan, 14

Zu einer Lösung von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ (0.36 g, 1.4 mmol) in Diethylether (25 ml) wird bei Raumtemperatur ein Überschuß an reinem 3,5-Dimethylpyridin (0.17 g, 1.6 mmol) gegeben. Die Lösung wird 2 Stunden gerührt und anschließend über Nacht auf -78°C gekühlt. Das Produkt fällt als farbloser Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Aus Acetonitril wird bei -25°C umkristallisiert; 0.46 g (89 % Ausbeute).

¹H-NMR (C₆D₆, RT): 1.60 [s, 12H, Me];
6.51 [s, 2H, CH₍₄₎];
8.15 [s, 4H, CH_(2/6)];
nicht detektiert: GaH.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): 17.7 [s, Me];
134.1 [s, C_(3/5)];
139.7 [s, C₍₄₎];
145.9 [s, C_(2/6)].

Elementaranalyse: C₁₄H₁₉Cl₂GaN₂ (355.94)

berechnet: C 47.24 H 5.38 N 7.87 Cl 19.92

gefunden: C 46.87 H 5.21 N 7.73 Cl 20.26

IR (Nujol auf KBr, cm⁻¹): 1873 [ν Ga-H], 1601 s, 1277 w, 1254 w, 1177 m, 1148 s,
1046 m, 1034 m, 943 w, 868 s, 822 m, 736 s, 700 s, 551 m.

5.3.4.6 Bis(3,5-dimethylpyridin)digalliumtetrachlorid, 15

(3,5-Me₂-Py)₂·HGaCl₂, 14, (0.300 g, 0.843 mmol) wird in Toluol (5 ml) gelöst und die Lösung 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird von sehr wenig ausgefallenem farblosem Niederschlag heiß abfiltriert. Das Produkt kristallisiert nach dem Erkalten des Filtrats bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3 Tagen langsam in Form von farblosen Kristallen aus. Es wird abfiltriert, mit Hexan (2 × 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet; 0.186 g (89 % Ausbeute).

Schmelzpunkt: 228°C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): 2.46 [s, 12H, Me];
7.79 [s, 2H, $\text{CH}_{(4)}$];
8.56 [s, 4H, $\text{CH}_{(2,6)}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): 18.6 [s, Me];
137.1 [s, $\text{C}_{(3,5)}$];
144.1 [s, $\text{C}_{(4)}$];
144.4 [s, $\text{C}_{(2,6)}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{N}_2$ (495.56)

berechnet: C 33.93 H 3.66 N 5.65 Cl 28.62

gefunden: C 34.08 H 3.61 N 5.63 Cl 27.99

5.3.4.7 Kristallographische Daten von 10, 11, 12, 13, 14 und 15

Tab. 5.5: Kristallographische Daten von 10, 11 und 12.

	Py·HGaCl ₂ 10	3,5-Me ₂ -Py·HGaCl ₂ 11	4-NC-Py·HGaCl ₂ 12
Summenformel	C ₅ H ₆ Cl ₂ GaN	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ GaN	C ₆ H ₅ Cl ₂ GaN ₂
M	220.74	248.79	245.75
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	7.9436(2)	8.1301(2)	10.4429(7)
b [Å]	8.5157(2)	9.1466(2)	8.3052(3)
c [Å]	13.4892(4)	13.7748(4)	11.0553(7)
α [°]	86.5446(11)	90	90
β [°]	74.6191(13)	101.9204(12)	104.466(3)
γ [°]	65.1942(15)	90	90
Volumen [Å ³]	797.27(4)	1002.24(4)	928.43(9)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.839	1.649	1.758
Z	4	4	4
F(000)	432	496	480
μ (Mo-K α)[cm ⁻¹]	40.32	32.18	34.76
Absorptionskorrektur	Delabs	Delabs	Delabs
T _{max} / T _{min}	0.893 / 0.637	0.836 / 0.489	0.908 / 0.561
Temperatur [K]	143	143	143
gemessene Reflexe	20638	28989	11088
unabhängige Reflexe	2736	1830	1624
h-Bereich	0→9	-9→9	-12→12
k-Bereich	-8→10	-11→11	-9→9
l-Bereich	-15→16	-16→16	-13→13
R(int)	0.024	0.039	0.025
verfeinerte Parameter	211	140	120
Restraints	0	0	0
R1 [I > 2 σ (I)]	0.0232	0.0242	0.0230
wR2	0.0621	0.0637	0.0617
Gewichtungsschema	a = 0.0261 b = 0.5820	a = 0.0301 b = 0.5653	a = 0.0271 b = 0.4392
$\rho_{fin}(\text{max/min})/e \text{ \AA}^3$	0.395 / -0.470	0.352 / -0.418	0.347 / -0.362

$$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

Tab. 5.6: Kristallographische Daten von **13**, **14** und **15**.

	4-Me ₂ N-Py·HGaCl ₂ 13	(3,5-Me ₂ -Py) ₂ ·HGaCl ₂ 14	[3,5-Me ₂ -Py·GaCl ₂] ₂ 15
Summenformel	C ₇ H ₁₁ Cl ₂ GaN ₂	C ₁₄ H ₁₉ Cl ₂ GaN ₂	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₄ Ga ₂ N ₂
M	263.80	355.94	495.56
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
a [Å]	7.3133(1)	11.0572(3)	17.1994(3)
b [Å]	16.9338(3)	10.2092(3)	7.3604(2)
c [Å]	8.5934(2)	14.7805(6)	8.6468(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	96.9279(7)	94.1991(11)	117.0185(10)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	1056.45(3)	1664.02(9)	975.17(4)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.659	1.421	1.688
Z	4	4	4
F(000)	528	736	492
μ (Mo-K _α)[cm ⁻¹]	30.60	19.63	33.07
Absorptionskorrektur	Delabs	-	Delabs
T _{max} / T _{min}	0.893 / 0.637	-	0.783 / 0.375
Temperatur [K]	143	143	143
gemessene Reflexe	22853	38639	10964
unabhängige Reflexe	1833	2930	974
h-Bereich	0→8	0→12	-20→20
k-Bereich	0→20	0→12	-8→8
l-Bereich	-10→10	-17→17	-10→10
R(int)	0.024	0.036	0.043
verfeinerte Parameter	153	248	87
Restraints	0	0	0
R1 [I > 2 σ(I)]	0.0208	0.0352	0.0351
wR2	0.0587	0.0931	0.0937
Gewichtungsschema	a = 0.0312 b = 0.4095	a = 0.0467 b = 1.5954	a = 0.0541 b = 3.5706
ρ _{fin} (max/min)/e Å ³	0.396 / -0.231	0.441 / -0.476	3.046 / -0.452

$$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

5.3.5 3,5-Dimethylpyridin - Gallan

5.3.5.1 (3,5-Dimethylpyridin)gallan, 16

Die Synthese von 3,5-Me₂-Py·GaH₃ wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt.^[266] Frisch hergestelltes Li[GaH₄] (0.89 g, 11.0 mmol) wird bei -78°C in Diethylether (30 ml) gelöst. Anschließend wird bei dieser Temperatur festes 3,5-Dimethylpyridinium-chlorid (10.4 mmol, 1.49 g) in kleinen Portionen zugegeben. Die Mischung läßt man über einen Zeitraum von 5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dann für weitere 2 Stunden. Beim Erwärmen kann die Entwicklung von Wasserstoffgas beobachtet werden. Nach dem Filtrieren der Suspension wird das Filtrat auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Das Produkt wird durch langsames Abkühlen der Lösung auf -78°C über Nacht in Form farbloser Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Höhere Ausbeuten können durch nochmaliges Einengen des Filtrats und erneutes Kühlen auf -78°C erzielt werden. Das Produkt zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur langsam, kann jedoch bei -25°C gelagert werden; 1.33 g (71% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 67°C (schnelle Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, RT): 1.43 [s, 6H, Me];
5.64 [br s, 3H, GaH];
6.34 [s, 1H, CH₍₄₎];
7.97 [s, 2H, CH_(2/6)].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): 17.4 [s, Me];
134.7 [s, C_(3/5)];
140.1 [s, C₍₄₎];
146.1 [s, C_(2/6)].

Elementaranalyse: C₇H₁₂GaN (179.90)

berechnet: C 46.73 H 6.72 N 7.79

gefunden: C 46.00 H 6.30 N 7.62

IR (Nujol auf KBr, cm⁻¹): 1822 s [ν Ga-H], 1604, 1279 w, 1254 w, 1166 m, 1137 w, 1036 w, 867 m, 786 s, 725 s, 700 s, 548 m.

5.3.5.2 (3,5-Dimethyl-1,4-dihydropyrid-1-yl)(3,5-dimethylpyridin)(dihydro)gallium(III), **17**

(3,5-Dimethylpyridin)gallan (0.200 g, 1.11 mmol) wird in 3,5-Dimethylpyridin (3 ml) gelöst und die Reaktionsmischung 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei langsam von gelb über orange nach rot. Gleichzeitig wird die langsame Abscheidung von wenig metallischem Gallium beobachtet. Die Reaktionsmischung wird vom ausgefallenen Gallium abfiltriert und das 3,5-Dimethylpyridin im Hochvakuum bei Raumtemperatur möglichst vollständig entfernt. Es wird ein harzartiges Produkt erhalten.

Ein Einkristall wurde durch Stehenlassen einer Probe 3,5-Me₂-Py·GaH₃, **16**, über einen Zeitraum von zwei Monaten bei Raumtemperatur erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, RT): 1.63 [s, 6H, Me (Py)];
1.77 [s, 6H, Me (PyH₂)];
3.21 [s, 2H, CH₂ (PyH₂)];
5.50 [br s, 2H, GaH₂];
6.52 / 6.55 [2 s, 3H, CH_(2,6) (PyH₂) und CH₍₄₎ (Py)];
8.13 [s, 2H, CH_(2,6) (Py)].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): 17.7 [s, Me (Py)];
21.6 [s, Me (PyH₂)];
36.0 [s, C₍₄₎ (PyH₂)];
130.7 [s, C_(2,6) (PyH₂)];
133.7 [s, C_(3,5) (Py)];
138.8 [s, C₍₄₎ (Py)];
146.5 [s, C_(2,6) (Py)];
nicht detektiert, von Solvenssignal überdeckt: C_(3,5).

IR (Nujol auf KBr, cm⁻¹): 1902 / 1882 s [ν Ga-H_(sym/asymm)], 1676 / 1629 / 1601 m - w [ν C=C / C=N (Py / PyH₂)], 1314 m, 1246 s, 1174 w, 1148 w, 1092 s, 1045 w, 986 w, 963 w, 942 w, 862 m, 802 w, 722 s, 703 s, 680 s, 600 m br, 538 s.

5.3.5.3 Kristallographische Daten von 16 und 17

Tab. 5.7: Kristallographische Daten von 16 und 17.

	3,5-Me ₂ -Py·GaH ₃	(4-H ₂ -3,5-Me ₂ -Py) (3,5-Me ₂ -Py)GaH ₂
	16	17
Summenformel	C ₇ H ₁₂ GaN	C ₁₄ H ₂₁ GaN ₂
M	179.90	287.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	8.9394(3)	8.0226(3)
b [Å]	13.8205(5)	10.9023(4)
c [Å]	14.0935(5)	16.8366(7)
α [°]	90	90
β [°]	95.1123(15)	100.895(2)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1734.28(11)	1446.07(10)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.1378	1.318
Z	8	4
F(000)	736	600
μ (Mo-K _α)[cm ⁻¹]	30.94	18.85
Absorptionskorrektur	Delabs	Delabs
T _{max} / T _{min}	0.837 / 0.490	0.806 / 0.422
Temperatur [K]	143	143
gemessene Reflexe	56453	43260
unabhängige Reflexe	3127	2615
h-Bereich	-10→10	-9→9
k-Bereich	-16→16	-13→13
l-Bereich	-16→16	-20→20
R(int)	0.048	0.060
verfeinerte Parameter	187	238
Restraints	6	0
R1 [I > 2 σ(I)]	0.0469	0.0334
wR2	0.01261	0.0749
Gewichtungsschema	a = 0.0448 b = 4.0810	a = 0.0254 b = 0.8985
$\rho_{fin}(\text{max/min})/\text{e \AA}^3$	0.863 / -0.455	0.240 / -0.248

$$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

5.3.6 Umsetzungen von Galliumtrichlorid mit Pyridin- und Pyrazoldonoren

5.3.6.1 (3,5-Dimethylpyridin)galliumtrichlorid, 18

Wasserfreies $(\text{GaCl}_3)_2$ (2.71 g, 7.69 mmol Dimer) wird in Diethylether (20 ml) bei -30°C gelöst. Anschließend wird bei dieser Temperatur reines 3,5-Dimethylpyridin (1.65 g, 15.38 mmol) tropfenweise unter Rühren zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 2 Stunden gerührt und anschließend etwa die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Das Abkühlen der Lösung auf -78°C über Nacht führt zur Bildung farbloser Kristalle. Der Überstand wird abfiltriert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Weiteres Produkt kann durch nochmaliges Einengen und anschließendes Kühlen des Filtrats erhalten werden; 4.26 g (98% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 93-96°C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 1.33 [s, 6H, Me];
6.24 [s, 1H, $\text{CH}_{(4)}$];
8.01 [s, 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 17.5 [s, Me];
136.7 [s, $\text{C}_{(3/5)}$];
142.7 [s, $\text{C}_{(4)}$];
144.1 [s, $\text{C}_{(2/6)}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_3\text{GaN}$ (283.23)

berechnet: C 29.68 H 3.20 N 4.95 Cl 37.55

gefunden: C 29.04 H 3.37 N 4.77 Cl 36.34

5.3.6.2 (4-Dimethylaminopyridin)galliumtrichlorid, 19

Wasserfreies $(\text{GaCl}_3)_2$ (1.80 g, 5.11 mmol Dimer) wird in Methylenchlorid (20 ml) bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wird unter Rühren festes 4-Dimethylaminopyridin (1.25 g, 10.22 mmol) zugegeben. Es wird weitere 2 Stunden gerührt und anschließend etwa die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Abkühlen der Lösung auf -78°C

über Nacht führt zur Bildung farbloser Kristalle. Der Überstand wird abfiltriert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Weiteres Produkt kann durch nochmaliges Einengen und anschließendes Kühlen des Filtrats erhalten werden; 2.96 g (98% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 102-104°C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): 2.07 [s, 6H, Me];
5.55 [m, AA'BB', 2H, $\text{CH}_{(3/5)}$];
7.83 [m, AA'BB', 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 38.7 [s, Me];
107.0 [s, $\text{C}_{(3/5)}$];
143.6 [s, $\text{C}_{(2/6)}$];
155.9 [s, $\text{C}_{(4)}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{Ga}\text{N}_2$ (298.25)

berechnet: C 28.19 H 3.38 N 9.39 Cl 35.66

gefunden: C 28.28 H 3.30 N 9.29 Cl 35.16

5.3.6.3 *trans*-Dichloro-tetra(pyrazol)gallium(III)-tetrachlorogallat(III), 20 und *trans*-Dichloro-tetra(pyrazol)gallium(III)-chlorid, 21

Pyrazol (3.01 g, 44.17 mmol) wird in Toluol (100 ml) gelöst und eine Lösung von Galliumtrichlorid in Diethylether (1.45 g, 8.45 mmol, 20 ml) zugegeben. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend über Nacht auf 0°C gekühlt. Es scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit wenig Toluol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird eine 1:1 Mischung aus $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]\text{Cl}$ und $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ erhalten; 2.1 g (55% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): 6.48 [s, 1H, CH];
8.05 [s, 2H, NCH];
10.4 [br s, 1H, NH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): 106.8 [s, CH];
135.5 [s, NCH].

<i>Elementaranalyse:</i>	$C_{12}H_{16}N_8Ga_{1.5}Cl_{4.5}$
<i>Berechnet:</i>	C 26.87 H 3.01 N 20.89 Cl 29.74
<i>Gefunden:</i>	C 26.87 H 3.03 N 21.07 Cl 30.41
<i>Wiederholungsbestimmung:</i>	C 26.62 H 3.03 N 20.64
<i>IR (KBr, cm^{-1}):</i>	3346 [ν NH], 3130 m, 1515 w, 1470 m, 1408 w, 1351 m, 1288 w, 1150 s, 1054 s, 1064 s, 947 m, 908 w, 791 s, 767 s, 699 w, 683 w.

Weiteres Erhitzen dieses Produktgemisches mit überschüssigem Pyrazol in Toluol für 4 Tage führt zu einer Produktfraktion, deren Elementaranalyse nahezu reines **21** anzeigt.

<i>Elementaranalyse:</i>	$C_{12}H_{16}N_8GaCl_3$ (448.39)
<i>berechnet:</i>	C 32.14 H 3.60 N 24.99 Cl 23.72
<i>gefunden:</i>	C 31.87 H 3.60 N 24.59 Cl 24.82

5.3.6.4 (Pyridin-pyridinium)-tetrachlorogallat(III), **22** und Pyridinium-trichlorogermanate(II), **23**

Beide Verbindungen wurden von A. Schriewer im Rahmen seiner Diplomarbeit^[267] dargestellt. Einkristalle der Präparate wurden für die vorliegende Arbeit freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

5.3.6.5 Kristallographische Daten von 18, 19, 20, 21, 22 und 23

Tab. 5.8: Kristallographische Daten von 18, 19 und 20.

	3,5-Me ₂ -Py·GaCl ₃	4-Me ₂ N-Py·GaCl ₃	[(Pyrazol) ₄ GaCl ₂] [GaCl ₄]
	18	19	20
Summenformel	C ₇ H ₉ Cl ₃ GaN	C ₇ H ₁₀ Cl ₃ GaN ₂	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₆ Ga ₂ N ₈
M	283.23	298.24	624.47
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pnma$	$P\bar{1}$
a [Å]	7.1968(1)	7.3898(1)	8.8070(1)
b [Å]	9.1925(2)	28.6487(4)	8.8210(1)
c [Å]	9.4850(2)	16.6420(2)	15.1450(2)
α [°]	87.3256(7)	90	103.9460(8)
β [°]	71.9435(8)	90	94.2260(6)
γ [°]	68.3327(12)	90	90.3120(6)
Volumen [Å ³]	552.805(18)	3523.25(8)	1138.54(2)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.702	1.687	1.822
Z	2	12	2
F(000)	280	1776	616
μ (Mo-K _α)[cm ⁻¹]	31.62	29.84	30.87
Absorptionskorrektur	Delabs	Delabs	-
T _{max} / T _{min}	0.790 / 0.390	0.908 / 0.680	-
Temperatur [K]	143	143	143
gemessene Reflexe	15084	72813	44692
unabhängige Reflexe	2374	3284	7093
h-Bereich	-9→9	-8→8	0→13
k-Bereich	-11→11	-34→34	-13→13
l-Bereich	-12→12	-20→20	-22→22
R(int)	0.029	0.039	0.026
verfeinerte Parameter	145	244	320
Restraints	0	0	0
R1 [I > 2 σ(I)]	0.0234	0.0270	0.0424
wR2	0.0642	0.0695	0.1083
Gewichtungsschema	a = 0.0324 b = 0.2125	a = 0.0332 b = 4.0385	a = 0.0639 b = 0.4644
ρ _{fin} (max/min)/e Å ³	0.489 / -0.311	1.612 / -0.460	0.762 / -1.324

$$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

Tab. 5.9: Kristallographische Daten von **21**, **22** und **23**.

	[(Pyrazol) ₄ GaCl ₂]Cl 21	[Py-H ··· Py][GaCl ₄] 22	[Py-H][GeCl ₃] 23
Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₃ GaN ₈	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₄ GaN ₂	C ₅ H ₆ Cl ₃ GeN
M	448.39	370.74	259.08
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Cmc2_1$	$P2_1/c$
a [Å]	7.9654(1)	9.0480(4)	8.8187(2)
b [Å]	8.4210(1)	12.1395(7)	9.3672(2)
c [Å]	14.7752(3)	13.4546(6)	11.3129(2)
α [°]	103.002(1)	90	90
β [°]	90.474(1)	90	101.4859(19)
γ [°]	111.215(1)	90	90
Volumen [Å ³]	895.82(2)	1477.83(13)	915.80(3)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.662	1.666	1.879
Z	2	4	4
F(000)	452	736	504
μ (Mo-K α)[cm ⁻¹]	19.96	25.64	41.47
Absorptionskorrektur	-	Delabs	Delabs
T _{max} / T _{min}	-	0.890 / 0.629	0.863 / 0.555
Temperatur [K]	143	143	143
gemessene Reflexe	41596	22132	21681
unabhängige Reflexe	5455	1367	1614
h-Bereich	0→11	-10→10	-10→10
k-Bereich	-12→11	-14→14	-11→11
l-Bereich	-21→21	-14→14	-13→13
R(int)	0.031	0.070	0.034
verfeinerte Parameter	284	110	95
Restraints	0	1	0
R1 [I > 2 σ (I)]	0.0381	0.0260	0.0321
wR2	0.0982	0.0560	0.0823
Gewichtungsschema	a = 0.0506 b = 1.0400	a = 0.0057 b = 1.5245	a = 0.0198 b = 3.0188
$\rho_{fin}(\text{max/min})/e \text{ \AA}^3$	0.560 / -0.954	0.328 / -0.531	0.565 / -0.520
Flack-Parameter		0.009(15)	

$$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

5.3.7 Umsetzungen der Dichlorgallan- und Gallan-Addukte mit Bis(trimethylsilyl)sulfid

5.3.7.1 Umsetzung von 10 mit Bis(trimethylsilyl)sulfid

Zu einer Lösung aus Py·HGaCl₂ (0.684 g, 3.10 mmol) in Diethylether (20 ml) wird bei -25°C Bis(trimethylsilyl)sulfid (0.553 g, 3.10 mmol) gegeben. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 12 Stunden gerührt. Dabei scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab. Es wird filtriert, mit Hexan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet; 0.456 g (79 % Ausbeute).

Elementaranalyse: berechnet für [Py·GaSH]₅[Py·GaSCl]₄[GaSCl]₂

berechnet: C 26.37 H 2.46 N 6.15 Cl 10.38 Ga 37.42 S 17.21

gefunden: C 27.21 H 2.64 N 6.11 Cl 10.19 Ga 36.95 S 16.90

IR (Nujol auf KBr, cm⁻¹): 1915 s [ν Ga-H], 1609 s, 1246 w, 1213 s, 1156 m, 1112 m, 1067 s, 1047 s, 1016 m, 759 m, 691 s, 647 m, 598 m.

5.3.7.2 Umsetzung von 11 mit Bis(trimethylsilyl)sulfid

Eine Lösung von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ (1.69 g, 6.79 mmol) in Acetonitril (40 ml) wird bei -20°C unter Rühren mit Bis(trimethylsilyl)sulfid (1.21 g, 6.79 mmol) versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12 Stunden gerührt. Dabei scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Diethylether (2×10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge wird bei -25°C weiteres Produkt erhalten. Das Produkt wird als [3,5-Me₂-Py·GaSCl]₃, **24**, identifiziert, die analytischen Daten sind Abschnitt 5.3.8.1 zu entnehmen; 1.39 g (84 % Ausbeute).

5.3.7.3 Umsetzung von 13 mit Bis(trimethylsilyl)sulfid

Eine Lösung von 4-Me₂N-Py·HGaCl₂ (1.04 g, 3.94 mmol) in Acetonitril (30 ml) wird bei -25°C mit Bis(trimethylsilyl)sulfid (0.703 g, 3.94 mmol) versetzt. Die zunächst klare

Reaktionsmischung läßt man langsam über einen Zeitraum von 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend für weitere 24 Stunden. Dabei scheidet sich ein farbloser Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Hexan (2×20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich; 0.72 g (78 % Ausbeute).

Elementaranalyse: $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSH}]_{0.64}[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSCl}]_{0.36}$

berechnet: C 25.14 H 3.05 N 4.19 Ga 46.32 S 21.30

gefunden: C 25.22 H 3.04 N 4.43 Ga 46.69 S 20.62

IR (Nujol auf KBr, cm^{-1}): 1890 br m [ν Ga-H], 1624 s, 1546 s, 1344 m, 1301 w, 1227 s, 1119 w, 1069 s, 1020 s, 946 w, 888 m, 762 w, 722 w, 594 br w, 552 w, 521 w.

5.3.7.4 Umsetzung von 16 mit Bis(trimethylsilyl)sulfid

3,5-Me₂-Py·GaH₃ (0.690 g, 3.84 mmol) wird bei -50°C in Diethylether (40 ml) gelöst und mit Bis(trimethylsilyl)sulfid (0.684 g, 3.84 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung erwärmt man langsam auf Raumtemperatur und rührt anschließend für weitere 12 Stunden. Es scheidet sich ein farbloser Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Das erhaltene Produkt ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich; 0.476 g (82 % Ausbeute).

Elementaranalyse: $[\text{GaSH}]_{11}[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSH}]_9$

berechnet: C 25.05 H 3.37 N 4.17 Ga 46.17 S 21.23

gefunden: C 25.22 H 3.04 N 4.43 Ga 46.69 S 20.62

IR (Nujol auf KBr, cm^{-1}): 1886 s [ν Ga-H], 1598 m, 1173 m, 1148 s, 1083 m, 1036 m, 956 w, 863 m, 779 m, 696 s, 597 s.

5.3.8 Pyridinkomplexe der Galliumchalkogenidhalogenide

5.3.8.1 Tris($(\mu_2$ -sulfido)chloro-3,5-dimethylpyridingallium), 24

Galliumsulfidchlorid (1.37 g, 10.0 mmol) wird in Acetonitril (20 ml) suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur ein Überschuß an 3,5-Dimethylpyridin (1.45 g, 13.53 mmol) zugegeben. Zunächst bildet sich eine farblose Lösung, aus der im Verlauf von 12 Stunden ein farbloser Feststoff ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether (2×10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt kann entweder aus warmem Tetrahydrofuran als Tetrahydrofuran-Solvat und aus 3,5-Dimethylpyridin / *n*-Hexan umkristallisiert werden; 1.56 g (64% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 198°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25°C): 2.38 [s, 6H, Me];
7.69 [s, 1H, $\text{CH}_{(4)}$];
8.57 [br s, 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -90°C): 2.22 [s, 12H, Me (*cis*)];
2.41 [s, 6H, Me (*trans*)];
7.56 [s, 2H, $\text{CH}_{(4)}$ (*cis*)];
7.79 [s, 1H, $\text{CH}_{(4)}$ (*trans*)];
8.24 [s, 4H, $\text{CH}_{(2/6)}$ (*cis*)];
8.67 [s, 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$ (*trans*)].

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{Ga}_3\text{N}_3\text{S}_3$ (733.18)

berechnet: C 34.40 H 3.71 N 5.73 Cl 14.51 S 13.12

gefunden: C 34.57 H 3.79 N 5.80 Cl 14.83 S 12.84

5.3.8.2 Tris($(\mu_2$ -sulfido)bromo-3,5-dimethylpyridingallium), 25

Galliumsulfidbromid (1.53 g, 8.42 mmol) wird in Acetonitril (20 ml) suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur ein Überschuß an 3,5-Dimethylpyridin (1.35 g, 12.63 mmol) zugegeben. Zunächst bildet sich eine farblose Lösung, aus der im Verlauf von 12 Stunden ein farbloser Feststoff ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether ($2 \times$

10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt kann aus heißem Acetonitril umkristallisiert werden; 1.63 g (67% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 251°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C): 2.38 [s, 9H, Me];
7.86 [s, 1H, $\text{CH}_{(4)}$];
8.50 [br s, 3H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25°C): 2.41 [s, 6H, Me];
7.71 [s, 1H, $\text{CH}_{(4)}$];
8.61 [br s, 3H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -70°C): 2.24 [s, 24H, Me (*cis*)];
2.43 [s, 12H, Me (*trans*)];
2.47 [s, 6H, Me (*all-cis*)];
7.59 [s, 4H, $\text{CH}_{(4)}$ (*cis*)];
7.78 [s, 2H, $\text{CH}_{(4)}$ (*trans*)];
8.00 [s, 1H, $\text{CH}_{(4)}$ (*all-cis*)];
8.31 [s, 8H, $\text{CH}_{(2/6)}$ (*cis*)];
8.44 [s, 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$ (*all-cis*)];
8.71 [s, 4H, $\text{CH}_{(2/6)}$ (*trans*)].

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Br}_3\text{Ga}_3\text{N}_3\text{S}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (907.59)

berechnet: C 30.44 H 3.33 N 6.17 Br 26.41 S 10.60

gefunden: C 30.90 H 3.37 N 6.58 Br 25.50 S 10.16

5.3.8.3 Tris(μ_2 -sulfido)bromo-4-*tert*-butylpyridingallium), 26

Galliumsulfidbromid (0.5 g, 2.75 mmol) wird in 4-*t*-Butylpyridin (20 ml) gelöst. Durch Zugabe von *n*-Hexan wird das Produkt aus der klaren Lösung als farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 × 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle können durch Übersichten einer Lösung des Produkts in 4-*t*-Butylpyridin mit *n*-Hexan erhalten werden; 0.55 g (63% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 217° C (Zersetzung)

¹H-NMR (CD₃CN, RT): 1.35 [s, 9H, ^tBu];
7.71 [br m, 2H, CH_(3/5)];
8.73 (br m, 2H, CH_(2/6)).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25° C): 1.37 [s, 9H, ^tBu];
7.67 [s, 2H, CH₍₄₎];
8.82 [br s, 2H, CH_(2/6)].

¹H-NMR (CD₂Cl₂, -70° C): 1.26 [s, 18H, ^tBu (*cis*)];
1.31 [s, 9H, ^tBu (*trans*)];
1.34 [s, 9H, ^tBu (*all-cis*)];
7.53 [m, AA'BB', 4H, CH₍₄₎ (*cis*)];
7.69 [m, AA'BB', 2H, CH₍₄₎ (*trans*)];
7.88 [m, AA'BB', 2H, CH₍₄₎ (*all-cis*)];
8.68 [m, AA'BB', 4H, CH_(2/6) (*cis*)];
8.68 [m, AA'BB', 2H, CH_(2/6) (*all-cis*)];
8.91 [m, AA'BB', 2H, CH_(2/6) (*trans*)].

Elementaranalyse: C₂₇H₃₉N₃Br₃Ga₃S₃ (950.70)

berechnet: C 34.11 H 4.13 N 4.42 Br 25.21

gefunden: C 35.97 H 4.22 N 4.63 Br 25.42

5.3.8.4 Tris((μ₂-sulfido)chloro-4-dimethylaminopyridingallium), 27

Galliumsulfidchlorid (1.13 g, 8.30 mmol) wird in Acetonitril (20 ml) suspendiert und unter Rühren ein Überschuß an 4-Dimethylaminopyridin (1.52 g, 12.45 mmol) gelöst in Acetonitril (10 ml) zugegeben. Zunächst bildet sich eine farblose Lösung, aus der im Verlauf von 2 Stunden bei Raumtemperatur ein farbloser Feststoff ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich; 1.56 g (73% Ausbeute).

Elementaranalyse: C₂₁H₃₀N₆Ga₃S₃Cl₃ (778.23)

berechnet: C 32.41 H 3.89 N 10.80 Cl 13.66 S 12.36

gefunden: C 32.91 H 4.07 N 11.00 Cl 13.37 S 11.06

5.3.8.5 Tris(μ_2 -sulfido)bromo-4-dimethylaminopyridingallium), 28

Die Darstellung von $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ erfolgt analog zu der von $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$: GaSBr (1.72 g, 9.47 mmol) als Suspension in Acetonitril (20 ml), 4-Dimethylaminopyridin (1.73 g, 14.20 mmol) als Lösung in Acetonitril (10 ml); 1.93 g (67 % Ausbeute).

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Ga}_3\text{S}_3\text{Br}_3$ (911.58)

berechnet: C 27.67 H 3.32 N 9.22 Br 26.30 S 10.55

gefunden: C 27.90 H 3.47 N 9.20 Br 25.97 S 9.56

5.3.8.6 Umsetzung von Gallium(I)-tetrabromogallat(III) mit Selen

Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird auf eine Probe $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ (2.66 g, 5.79 mmol) Tetrahydrofuran (25 ml) kondensiert. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und sobald dies möglich ist, intensiv gerührt. Zu dieser klaren Lösung wird graues Selen (0.434 g, 5.50 mmol) gegeben, 10 Stunden bei 20°C gerührt und anschließend 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die noch grauschwarze Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat mehrere Tage auf -78°C gekühlt. Es bilden sich farblose, temperaturempfindliche Kristalle von $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2\text{GaBr}_3$, **29**, von denen bei -78°C abfiltriert wird. Durch Zugabe von *n*-Hexan (25 ml) zum Filtrat wird das Produkt $[\text{GaSeBr}\cdot\text{THF}_{1-x}]_n$ ausgefällt, abgetrennt, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Da das Produkt keine exakte Stöchiometrie besitzt, kann die Ausbeute nur auf ca. 55% geschätzt werden.

5.3.8.7 Tris(μ_2 -selenido)bromo-3,5-dimethylpyridingallium), 30

Zu einer Suspension des Galliumselenidbromid-Tetrahydrofuran-Solvats aus Abschnitt 5.3.8.6 (0.21 g, ca. 0.70 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wird bei Raumtemperatur 3,5-Dimethylpyridin (0.21 g, 1.95 mmol) gegeben. Es bildet sich sofort eine farblose, klare Lösung. Durch Übersichten dieser Lösung mit *n*-Hexan kristallisiert **30** als Tetrahydrofuran-Solvat $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3\cdot\text{THF}$, **30a**, aus. Durch Rekristallisation aus

heißem Acetonitril wird das Acetonitril-Solvat $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaSeBr}]_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, **30b**, erhalten; 0.12 g (49% Ausbeute).

Schmelzpunkt: 204°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , RT): 2.40 [br s, 6H, Me];
7.87 [m, 1H, $\text{C}4_{(4)}$];
9.0 [m, 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25°C): 2.41 [s, 6H, Me];
7.71 [s, 1H, $\text{CH}_{(4)}$];
8.61 [br s, 3H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -70°C): 2.24 [s, 18H, Me (*cis*)];
2.43 [s, 9H, Me (*trans*)];
2.48 [s, 6H, Me (*all-cis*)];
7.55 [s, 3H, $\text{CH}_{(4)}$ (*cis*)];
7.77 [s, 1.5H, $\text{CH}_{(4)}$ (*trans*)];
8.00 [s, 1H, $\text{CH}_{(4)}$ (*all-cis*)];
8.32 [s, 6H, $\text{CH}_{(2/6)}$ (*cis*)];
8.42 [s, 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$ (*all-cis*)];
8.79 [s, 3H, $\text{CH}_{(2/6)}$ (*trans*)].

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Br}_3\text{Ga}_3\text{N}_3\text{Se}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (1048.27)

berechnet: C 26.35 H 2.88 N 5.34 Br 22.87

gefunden: C 26.99 H 3.06 N 5.87 Br 22.11

5.3.8.8 Kristallographische Daten von 24, 25, 26, 30 und 29

Tab. 5.10: Kristallographische Daten von 24 und 25.

	[3,5-Me ₂ -Py·GaSCl] ₃	[3,5-Me ₂ -Py·GaSCl] ₃ · THF	[3,5-Me ₂ -Py·GaSBr] ₃ · CH ₃ CN
	24	24a	25a
Summenformel	C ₂₁ H ₂₇ Cl ₃ Ga ₃ N ₃ S ₃	C ₂₅ H ₃₅ Cl ₃ Ga ₃ N ₃ OS ₃	C ₂₃ H ₃₀ Br ₃ Ga ₃ N ₄ S ₃
M	733.18	805.29 *)	907.59
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	9.3211(2)	10.6251(2)	11.2953(1)
b [Å]	12.2126(3)	17.5283(3)	20.4052(2)
c [Å]	13.7055(4)	19.6150(4)	14.5137(1)
α [°]	108.3148(10)	88.2030(6)	90
β [°]	91.3859(12)	88.3145(6)	107.0775(5)
γ [°]	102.7276(16)	89.7267(15)	90
Volumen [Å ³]	1437.37(6)	3648.86(12)	3197.66(5)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.694	1.466 *)	1.885
Z	2	4	4
F(000)	732	1624 *)	1758
μ (Mo-K α)[cm ⁻¹]	33.04	26.12 *)	64.74
Absorptionskorrektur	Delabs	Delabs	Delabs
T _{max} / T _{min}	0.922 / 0.723	0.792 / 0.394	0.878 / 0.593
Temperatur [K]	143	143	143
gemessene Reflexe	35769	87816	87942
unabhängige Reflexe	4952	12728	7114
h-Bereich	-11→11	0→12	-14→14
k-Bereich	-14→14	-21→21	-26→26
l-Bereich	-16→16	-23→23	-18→18
R(int)	0.044	0.063	0.042
verfeinerte Parameter	406	689	332
Restraints	0	60	0
R1 [I > 2 σ (I)]	0.0304	0.0483	0.0292
wR2	0.0655	0.1139	0.0642
Gewichtungsschema	a = 0.0000 b = 1.6041	a = 0.0289 b = 7.0295	a = 0.0231 b = 3.2884
$\rho_{fin}(\text{max/min})/e \text{ \AA}^3$	0.307 / -0.311	0.493 / -0.510	0.548 / -0.363

*) ohne Beiträge fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle, das für Lösungsmittel zugängliche Volumen beträgt 342.5 Å³.

$$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

Tab. 5.11: Kristallographische Daten von **26** und **30**.

	[4- ^t Bu-Py·GaSBr] ₃	[3,5-Me ₂ -Py·GaSeBr] ₃ · THF	[3,5-Me ₂ -Py·GaSeBr] ₃ · CH ₃ CN
	26	30a	30b
Summenformel	C ₂₇ H ₃₉ Br ₃ Ga ₃ N ₃ S ₃	C ₂₅ H ₃₅ Br ₃ Ga ₃ N ₃ OSe ₃	C ₂₃ H ₃₀ Br ₃ Ga ₃ N ₄ Se ₃
M	950.70	1079.33	1048.27
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	12.1740(2)	34.8960(6)	11.4470(1)
b [Å]	14.5494(3)	10.8132(2)	20.5176(2)
c [Å]	21.0291(5)	18.5066(3)	14.5765(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	100.2085(6)	107.3034
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3724.77(13)	6872.7(2)	3268.57(6)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.695	2.086	2.130
Z	4	8	4
F(000)	1872	4112	1984
μ (Mo-K _α)[cm ⁻¹]	55.62	90.25	94.83
Absorptionskorrektur	Delabs	Delabs	Delabs
T _{max} / T _{min}	0.733 / 0.289	0.833 / 0.481	0.864 / 0.558
Temperatur [K]	143	143	143
gemessene Reflexe	97033	85104	87910
unabhängige Reflexe	8278	7085	6950
h-Bereich	-15→15	-43→43	-14→14
k-Bereich	-18→18	-13→13	-25→25
l-Bereich	-26→26	-23→23	-18→18
R(int)	0.120	0.053	0.051
verfeinerte Parameter	352	349	332
Restraints	1	0	0
R1 [I > 2 σ(I)]	0.0561	0.0322	0.0252
wR2	0.0988	0.0733	0.0566
Gewichtungsschema	a = 0.0000 b = 4.5776	a = 0.0247 b = 22.7121	a = 0.0153 b = 3.3085
ρ _{fin} (max/min)/e Å ³	0.840 / -0.841	0.907 / -0.799	0.581 / -0.383
Flack-Parameter	-0.004(13)		

$$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

Tab. 5.12: Kristallographische Daten von **29**.

(C ₄ H ₈ O) ₂ GaBr ₃ ,	
29	
Summenformel	C ₈ H ₁₆ Br ₃ GaO ₂
M	453.65
Kristallsystem	orthorhomisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
a [Å]	10.5892(2)
b [Å]	10.1503(2)
c [Å]	12.6862(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1363.56(4)
Dichte [g/cm ⁻³]	2.210
Z	4
F(000)	864
μ (Mo-K _α)[cm ⁻¹]	107.86
Absorptionskorrektur	Delabs
T _{max} / T _{min}	0.803 / 0.417
Temperatur [K]	143
gemessene Reflexe	37512
unabhängige Reflexe	1453
h-Bereich	-13→13
k-Bereich	-12→12
l-Bereich	-16→16
R(int)	0.087
verfeinerte Parameter	97
Restraints	0
R1 [I > 2 σ(I)]	0.0254
wR2	0.0597
Gewichtungsschema	a = 0.0152 b = 2.5611
ρ _{fin} (max/min)/e Å ³	0.633 / -0.494
$wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)]\}^{1/2};$	
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]; p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$	

5.3.9 Schwefelreichere Galliumchalkogenide

5.3.9.1 Pentakis(μ_2 -thio)-hexakis(4-dimethylaminopyridin)-tetragallium-dibromid, 31

Eine Probe des Komplexes $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ (0.224 g, 0.246 mmol) wird in Acetonitril (10 ml) suspendiert und ein Überschuß an 4-Dimethylaminopyridin (0.300 g, 2.45 mmol) zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Rückfluß erhitzt, bis sich eine klare Lösung bildet. Langsames Abkühlen auf -30° über Nacht führt zur Bildung kleiner, farbloser Kristalle; 0.091g (35% Ausbeute).

Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn GaSBr mit einem Überschuß an 4-Dimethylaminopyridin in siedendem Acetonitril umgesetzt wird.

Schmelzpunkt: 134°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , RT): 3.09 [s, 18H, Me_2N];
6.62 [br m, 6H, $\text{CH}_{(3/5)}$];
8.14-8.52 [br m, 6H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{Ga}_4\text{N}_{12}\text{S}_5$ (1332.04)

berechnet: C 37.87 H 4.54 N 12.62 Br 12.00 S 12.04

gefunden: C 38.46 H 4.97 N 12.98 Br 11.18 S 10.80

5.3.9.2 Hexa(μ_2 -thio)-tetrakis(4-dimethylaminopyridin)-tetragallium, 32

Das Produkt aus der Umsetzung von $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (0.502 g, 2.11 mmol; Abschn. 5.3.7.3) wird mit einer gesättigten Lösung von 4-Dimethylaminopyridin in Acetonitril (25 ml) versetzt und für 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit ist ein deutliches Aufklaren der Suspension zu erkennen. Vom nichtgelösten Rückstand wird bei 70°C abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und die zurückbleibende Mischung aus 4-Dimethylaminopyridin und dem Produkt in Dichlormethan (40 ml) gelöst. Beim Aufbewahren der Lösung für 3 Tage bei -30°C bilden sich kleine, farblose Einkristalle des Produkts, $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$, von denen abfiltriert wird; 0.105 g (21 % Ausbeute).

Weiteres Produkt kann durch wiederholtes Einengen des Filtrats und anschließendes Kühlen auf -30°C erhalten werden. Ebenfalls auskristallisierendes 4-Dimethylaminopyridin kann einfach abgetrennt werden, da die Kristalle auf der Oberfläche der Lösung schwimmen, während sich das Produkt am Boden des Kolbens abscheidet.

Schmelzpunkt: 230°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , RT): 3.01 [s, 6H, Me_2N];
6.55 [m, AA'BB', 2H, $\text{CH}_{(3/5)}$];
8.45 [m, AA'BB', 2H, $\text{CH}_{(2/6)}$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Ga}_4\text{N}_8\text{S}_6$ (959.96)

berechnet: C 35.03 H 4.20 N 11.67

gefunden: C 35.56 H 4.50 N 11.60

Massenspektrum: 959.9 $[\text{M}]^+$ (0.22 %), 838.8 $[\text{M} - \text{L} + \text{H}]^+$ (0.98 %), 731.8 $[\text{M} - 2\text{L} + \text{CH}_3 + \text{H}]^+$ (0.18 %), 716.8 $[\text{M} - 2\text{L} + \text{H}]^+$ (2.27 %), 700.8 $[\text{M} - 2\text{L} - \text{CH}_3]^+$ (0.56 %), 684.8 $[\text{M} - 2\text{L} - 2\text{CH}_3 - \text{H}]^+$ (0.43 %), 594.8 $[\text{M} - 3\text{L} + \text{H}]^+$ (2.36 %), 580.8 $[\text{M} - 3\text{L} - \text{CH}_3 + 2\text{H}]^+$ (0.77 %), 327.2 $[\text{L Ga}_2\text{S}_2 + 2\text{H}]^+$ (2.73 %), 281.3 $[\text{L Ga}_2\text{S}_2 - (\text{CH}_3)_2\text{N}]^+$ (4.29 %), 123.4 $[\text{L} + \text{H}]^+$ (100 %).

5.3.9.3 Kristallographische Daten von 31 und 32

Tab. 5.13: Kristallographische Daten von 31 und 32.

	$[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_6\text{Ga}_4\text{S}_5]\text{Br}_2$	$[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$ $\cdot (3.86 + x) \text{CH}_2\text{Cl}_2$
	31	32
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{Ga}_4\text{N}_{12}\text{S}_5$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Ga}_4\text{N}_8\text{S}_6$
M	1332.04	1287.80 *)
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$I4_1/a$	$C2/c$
a [Å]	18.8111(1)	10.3839(2)
b [Å]	18.8111	39.3355(11)
c [Å]	38.3540(4)	14.4037(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	94.8210(10)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	13571.85(17)	5862.5(3)
Dichte [g/cm ⁻³]	1.304	1.459 *)
Z	8	4
F(000)	5360	2585 *)
μ (Mo-K α) [cm ⁻¹]	29.36	24.14 *)
Absorptionskorrektur	-	-
T _{max} / T _{min}	-	-
Temperatur [K]	143	143
gemessene Reflexe	159925	79520
unabhängige Reflexe	6171	3603
h-Bereich	0→22	0→10
k-Bereich	-15→16	0→41
l-Bereich	0→46	-15→15
R(int)	0.065	0.063
verfeinerte Parameter	301	287
Restraints	0	12
R1 [I > 2 σ (I)]	0.0503	0.0521
wR2	0.1480	0.1298
Gewichtungsschema	a = 0.0944 b = 50.3199	a = 0.0451 b = 61.7951
$\rho_{fin}(\text{max/min})/\text{e } \text{Å}^3$	1.638 / -0.446	0.774 / -0.731
BASF	0.3373(16)	

*) ohne Beiträge fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle, das für Lösungsmittel zugängliche Volumen beträgt 970.7 Å³; $wR_2 = \{\sum[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_0^2)^2]\}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp]$; $p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$.

6. DANK

Mein besonderer Dank gilt folgenden Personen:

Herrn Prof. T. F. Fässler für die Bereitstellung von Personalmitteln,

Frau Dr. A. Schier für die ausgezeichnete Zusammenarbeit in der röntgenographischen Abteilung des Lehrstuhls, die Beantwortung zahlreicher kristallographischer Fragen und für die Messung und Berechnung der Kristallstruktur von **21**,

Herrn Dr. E. Herdtweck und Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel für die Beantwortung zahlreicher kristallographischer Fragen,

Herrn A. Schriewer für die Überlassung der Einkristalle von **22** und **23**,

Frau H. Froh und Frau M. Donaubaue für ihre stete Hilfsbereitschaft und ihre tatkräftige Unterstützung bei allen administrativen Angelegenheiten,

Herrn Dr. U. Monkowius für die Durchführung der theoretischen Berechnungen von **3** und für die Überlassung von Trivinylphosphin,

Herrn M. Barth und Herrn T. Tafelmaier sowie den übrigen Mitarbeitern der elementaranalytischen Abteilung des Instituts für die Durchführung der Elementaranalysen,

Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn S. Reiter für die geduldige Bereitstellung trockener Lösungsmittel,

meinen Laborkollegen und -innen Dr. U. Monkowius, B. Djordjevic, S. Reiter, M. Dressel und S. Thwaite für die gute Zusammenarbeit und die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre,

meinen Kollegen O. Schuster, D. Schneider und Dr. P. Roembke für zwei tolle Wochen in Südafrika,

meinen Arbeitskreiskollegen und -innen Dr. O. Minge, Dr. U. Monkowius, S. Reiter, B. Djordjevic, O. Schuster, D. Schneider, Dr. P. Roembke, M. Dressel, S. Thwaite, Dr. K. Porter, A. Hamel, R. Berger, C. Lustig, Dr. J. D. E. T. Wilton-Ely, Dr. E. Schmidt und Dr. H. Ehlich für zahlreiche Diskussionen und die freundschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis,

meinen Praktikanten und -innen M. Dressel, M. Schnitzlbaumer, S. N. Dikondou, J. Eckardt, R. Mönks und T. Quelle.

Weiterhin danke ich allen nicht namentlich genannten Mitgliedern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die Chemie des Galliums ist in den vergangenen Jahren vielerorts mehr und mehr in den Brennpunkt des Interesses der Grundlagen- und der anwendungsorientierten Forschung gerückt. Der Grund hierfür ist sicherlich in den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für Gallium in der Halbleitertechnologie zu finden. LED's und Solarzellen sind Beispiele, die uns im Alltag überall begegnen. In diesen Funktionseinheiten haben neben den III/V-Halbleitern GaN, GaP, GaAs und GaSb in den letzten Jahren auch III/VI-Materialien, zum Beispiel als Beschichtungen für III/V-Halbleiter oder als Bestandteil von I/III/(VI)₂-Halbleitern wie CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, Bedeutung erlangt. Auf der Suche nach Herstellungsverfahren, die die Produkte in höchster Reinheit und in perfekten Strukturen liefern können, sind in diesem Zusammenhang auch die einfachen binären und ternären Element-Wasserstoffverbindungen des Galliums, H_{3-n}GaCl_n (n = 0 - 2), und ihre Derivate zum Gegenstand intensiver Forschung geworden. Speziell Galliumhydride galten über mehrere Dekaden hinweg als schwer faßbare Verbindungen und konnten erst durch den Einsatz fortgeschrittener präparativer, spektroskopischer und struktureller Techniken isoliert und charakterisiert werden. Die erste Verbindung aus dieser Reihe war das 1965 von *Schmidbaur et al.* aus GaCl₃ und Silanen dargestellte Dichlorgallan, (HGaCl₂)₂. In der Folge wurde 1988 von *Downs et al.* nach dem so vorgezeichneten Verfahren das Monochlorgallan, (H₂GaCl)₂, und schließlich 1989 das freie Gallan, (GaH₃)₂, erhalten. Diese drei Verbindungen und ihre Addukte sind aufgrund der reaktiven Gallium-Wasserstoff- und Gallium-Chlor-Funktionen vielseitige Ausgangsmaterialien für einen planmässigen Aufbau kondensierter Systeme. Voraussetzung dafür war unter anderem ein gutes Löslichkeitsverhalten der Intermediate, das über effiziente Reinigungsschritte eine hohe Qualität der Produkte gewährleisten sollte.

Vor diesem Hintergrund wurde im ersten Teil dieser Arbeit die bisher noch wenig erschlossene Struktur- und Komplexchemie des Dichlorgallans weiter entwickelt. Durch die Ver-

änderung der Synthesebedingungen für Dichlorgallan gelang es zunächst, dessen Darstellung, ausgehend von Galliumtrichlorid und Triethylsilan, weiter zu vereinfachen und für eine Strukturbestimmung geeignete Einkristalle des Produkts zu erhalten. In Bestätigung der in der Vergangenheit gemachten Vorhersagen liegt Dichlorgallan im festen Zustand als chlorverbrücktes Dimer $(\text{HGaCl}_2)_2$ mit *trans* zueinander stehen Wasserstoffatomen vor. Die kürzesten intermolekularen Abstände im Kristallgitter von $(\text{HGaCl}_2)_2$ werden zwischen den terminalen Chloratomen und den Galliumatomen benachbarter $(\text{HGaCl}_2)_2$ -Einheiten gefunden. Sie sind signifikant kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (Abb. 1). Dichlorgallan zerfällt bereits bei Raumtemperatur quantitativ in das gemischt-valente Gallium(I)-tetrachlorogallat(III) und Wasserstoff.

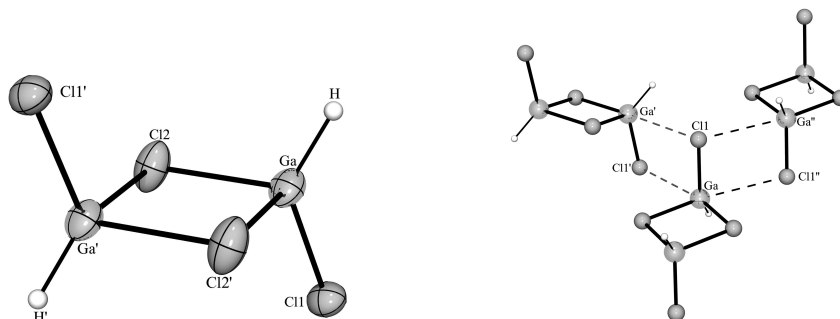


Abb. 1: Molekülstruktur und kürzeste intermolekulare Abstände im Kristall von $(\text{HGaCl}_2)_2$

Die Umsetzungen des thermolabilen $(\text{HGaCl}_2)_2$ mit den tertiären Phosphinen Et_3P , Cy_3P , Ph_3P und $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}]_2$ führen zur symmetrischen Spaltung des $(\text{HGaCl}_2)_2$ -Grundgerüsts und liefern die vergleichsweise stabilen Addukte $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$, $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$, $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$. Einkristallröntgenstrukturanalysen der drei letztgenannten Verbindungen (Abb. 2-4) zeigen die erwartete Konstitution mit tetraedrisch koordinierten Galliumzentren. Obwohl die Strukturbestimmungen durch eine durchwegs auftretende Fehlordnung der HGaCl_2 -Einheit über zwei Orientierungen erschwert wurden, konnten bei $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $[\text{CH}_2(\text{Ph})_2\text{P}\cdot\text{HGaCl}_2]_2$ auch die Lagen der Wasserstoffatome zuverlässig festgelegt werden. Ein Überschuß an Phosphin führte nicht zur Bildung von 2:1-Addukten $(\text{R}_3\text{P})_2\cdot\text{HGaCl}_2$. Die Reaktion von Trivinylphosphin, Vi_3P , mit $(\text{HGaCl}_2)_2$ ergab wegen der hier möglichen Addition von Ga-H- an C=C-Funktionalitäten (Hydrogallierung) ein polymeres Produkt.

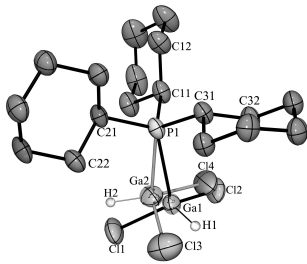


Abb. 2: Kristallstruktur von $Cy_3P \cdot HGaCl_2$.

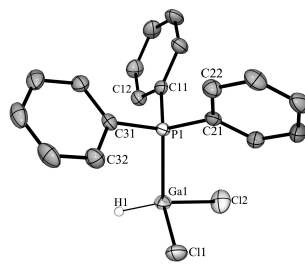


Abb. 3: Kristallstruktur von $Cy_3P \cdot HGaCl_2$.

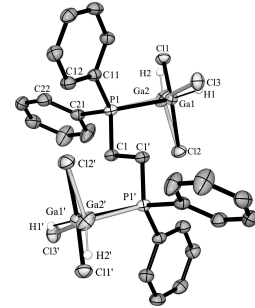


Abb. 4: Kristallstruktur von $[CH_2(Ph)_2P \cdot HGaCl_2]_2$.

In Toluol-Lösungen reagiert das durch thermische Zersetzung von $(HGaCl_2)_2$ erhaltene $Ga^I[Ga^{III}Cl_4]$ mit Et_3P in hohen Ausbeuten zur zweikernigen, homovalenten Gallium(II)-Spezies, $[Et_3P \cdot GaCl_2]_2$, in der zwei $Et_3P \cdot GaCl_2$ -Einheiten über eine Ga-Ga-Bindung miteinander verbunden sind. Die korrespondierende Bromverbindung, $[Et_3P \cdot GaBr_2]_2$, wurde ausgehend von $Ga[GaBr_4]$ und Et_3P ebenfalls dargestellt. Im Kristallgitter kommt den Produkten (Abb. 5 u. 6) entlang der Ga-Ga-Bindung eine durch kristallographische C_2 -Symmetrie auferlegte ethanartig-gestaffelte Konformation mit *trans* zueinander stehenden Et_3P -Liganden zu. Ein Vergleich der Strukturdaten mit denen des Et_3P -Addukts von Galliumtrichlorid (Abb. 7) zeigt, daß das Akzeptorvermögen am Galliumzentrum sowohl bei der Substitution von Chloratomen durch Wasserstoffatome als auch beim Gang der Oxidationsstufe von +III nach +II sinkt.

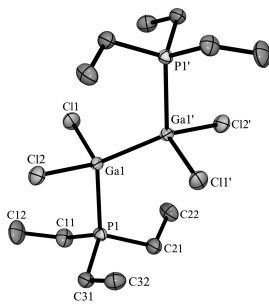


Abb. 5: Kristallstruktur von $[Et_3P \cdot GaCl_2]_2$.

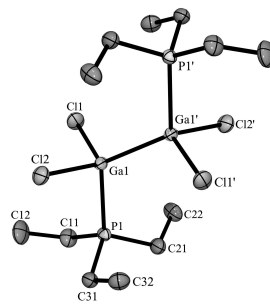


Abb. 6: Kristallstruktur von $[Et_3P \cdot GaBr_2]_2$.

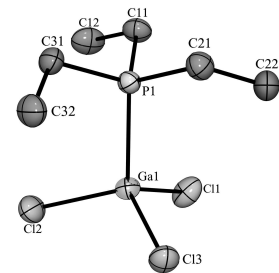


Abb. 7: Kristallstruktur von $Et_3P \cdot GaCl_3$.

Besondere Aufmerksamkeit galt im Hinblick auf die Löslichkeitseigenschaften der Produkte dem Reaktionsverhalten von Dichlorgallan gegenüber verschiedenen substituierten *Pyridinen*. Die Umsetzung von Dichlorgallan mit zwei Äquivalenten eines Pyridins führt ebenfalls zu einer symmetrischen Spaltung der dimeren Moleküle. Im einzelnen wurden die

1:1-Addukte $\text{Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$, $4\text{-NC-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ und $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ dargestellt, charakterisiert und ihre Strukturen im Festkörper bestimmt.

Am Beispiel des Systems mit 3,5-Dimethylpyridin (Abb. 8) konnte zudem gezeigt werden, daß 2:1-Komplexe möglich sind. Im Produkt $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$ (Abb. 9) ergibt sich eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden um das Galliumatom mit den Pyridinliganden in den apikalen Positionen. Eine Schwächung der Bindungen zum pentakoordinierten Galliumzentrum kann dabei sowohl an der Verlängerung der Metall-Ligand-Abstände als auch über eine Verschiebung der Ga-H-Absorption im IR-Spektrum nach kleineren Energien beobachtet werden.

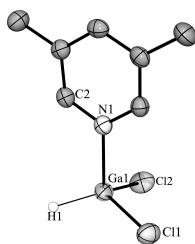


Abb. 8: Kristallstruktur von $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$.

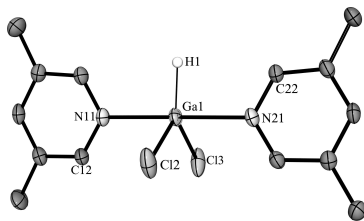


Abb. 9: Kristallstruktur von $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$.

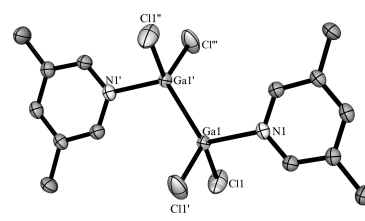


Abb. 10: Kristallstruktur von $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$.

Die Termolyse von $(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})_2\cdot\text{HGaCl}_2$ führt in Analogie zur thermischen Zersetzung des freien Dichlorgallans unter Wasserstoffeliminierung zur Bildung der zweikernigen Gallium(II)-Spezies $[3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_2]_2$ (Abb. 10) mit Ga-Ga-Bindung.

Als wasserstoffreichere Referenzverbindung wurde der 3,5-Dimethylpyridin-Komplex des Gallans, $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaH}_3$ (Abb. 11), aus $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ und $[3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$ erhalten. Seine Umsetzung mit einem Überschuß an Ligand führte unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zur Bildung eines isolierbaren 2:1-Addukts. Als Produkt der Reaktion konnte, als bisher einziges Beispiel für die Hydrogallierung eines Pyridinsystems, der Komplex $(4\text{-H}_2\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{-Py})(3,5\text{-Me}_2\text{-Py})\text{GaH}_2$, **17** (Abb. 12) identifiziert werden.

Im Rahmen vergleichender Studien wurden von Galliumtrichlorid die 1:1-Addukte $3,5\text{-Me}_2\text{-Py}\cdot\text{GaCl}_3$ (Abb. 13) und $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaCl}_3$, dargestellt. Der Bildung des Pyrazolkomplexes $[(\text{Pyrazol})_4\text{GaCl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ (Abb. 14) liegt eine beim Dichlorgallan nicht zu beobachtende asymmetrischen Spaltung der $(\text{GaCl}_3)_2$ -Einheit zugrunde. Man beachte, daß dem $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion offenbar ein sehr geringes Akzeptorvermögen zukommt, denn zur

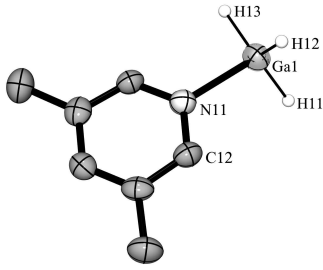


Abb. 11: Kristallstruktur von 3,5-Me₂-Py·GaH₃.

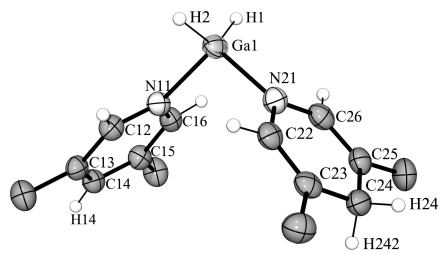


Abb. 12: Kristallstruktur von (4-H₂-3,5-Me₂-Py)(3,5-Me₂-Py)GaH₂.

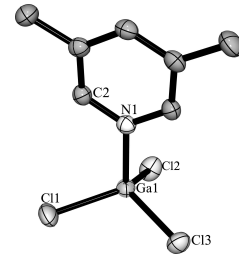


Abb. 13: Kristallstruktur von 3,5-Me₂-Py·GaCl₃.

quantitativen Überführung der letztgenannten Verbindung in [(Pyrazol)₄GaCl₂]Cl bedarf es vergleichsweise drastischer Bedingungen. Unterstrichen wird dies durch die Bildung von [Py-H···Py][GaCl₄] (Abb. 15) bei der Umsetzung von [Py-H]⁺[GaCl₄]⁻ mit Pyridin. Dagegen reagiert Trichlorgerman, HGeCl₃, anders als (HGaCl₂)₂: Aufgrund der von (+)Ge-H(-) nach (-)Ge-H(+) invertierten Polarisation bildet sich dort selbst mit der schwachen Base Pyridin unter Deprotonierung des Germans das Pyridiniumsalz [Py-H][GeCl₃] (Abb. 16).

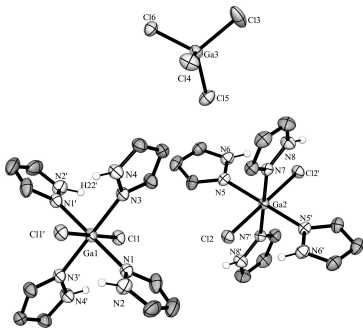


Abb. 14: Kristallstruktur von [(Pyrazol)₄GaCl₂]⁺ [GaCl₄]⁻.

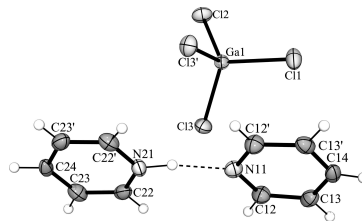


Abb. 15: Kristallstruktur von [Py-H···Py][GaCl₄].

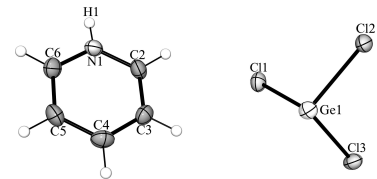


Abb. 16: Kristallstruktur von [Py-H][GeCl₃].

In zielgemäßer Erweiterung der Arbeiten zur Komplexchemie des Dichlorgallans wurde versucht, die Pyridin-Addukte Py·HGaCl₂ in Metathesereaktionen mit (Me₃Si)₂S zur Darstellung molekularer Galliumsulfide zu nutzen. Die Ergebnisse waren uneinheitlich: Mit Py·HGaCl₂ und 4-Me₂N-Py·HGaCl₂ wurden nur unlösliche Produkte erhalten, deren Zusammensetzung der Formel [GaSX] (X: H/Cl) mit wechselndem H:Cl-Verhältnis entsprach. Die Reaktion von 3,5-Me₂-Py·HGaCl₂ mit (Me₃Si)₂S führte dagegen zur Bildung des auch auf andere Weise zugänglichen, löslichen Komplexes von Galliumsulfidchlorid [3,5-Me₂-Py·GaSCl]₃. Die Annahme, daß Verbindungen der Zusammensetzung [L·GaSX]_n

mit $X=H$ unlösliche Polymere sind, wohingegen mit $X=Cl$ lösliche Trimere gebildet werden, wurde durch die analoge Umsetzung mit 3,5-Me₂-Py·GaH₃ bestätigt.

Der Komplex [3,5-Me₂-Py·GaSCl]₃ ist wie erwähnt auch direkt über die Umsetzung des ternären GaSCl mit 3,5-Dimethylpyridin erhältlich. Ergänzend wurde aus GaSBr das korrespondierende Bromid [3,5-Me₂-Py·GaSBr]₃ und mit 4-*tert*-Butylpyridin der Komplex [4-*t*Bu-Py·GaSBr]₃ dargestellt. Der Selenid-Komplex [3,5-Me₂-Py·GaSeBr]₃ wurde durch die Reaktion von elementarem Selen mit Galliumtetrabromogallat in Tetrahydrofuran und die anschließende Behandlung des Produkts mit 3,5-Dimethylpyridin hergestellt. Mit Methyl- und *tert*-Butyl-substituierten Pyridinen wird eine deutlich verbesserte Löslichkeit der Produkte in organischen Lösungsmitteln beobachtet, so daß neben der Strukturbestimmung im Festkörper erstmals auch Tieftemperatur-NMR-Studien möglich wurden.

Allen Komplexen [Pyr·GaYX]₃ liegt im Festkörper als zentrales Strukturelement ein Gallium-Chalkogen-Sechseck mit einer *cis,trans,trans*-Anordnung der Pyridinliganden zugrunde (Abb. 17 - 19). Die Konformation entspricht in der Regel der Wannenform, die Sesselform wird nur bei einer Modifikation von [3,5-Me₂-Py·GaSCl]₃ angetroffen. Die Verteilung der Liganden auf die äquatorialen und axialen Positionen wechselt mit der Natur der Komponenten. Während der Austausch von Schwefel gegen Selen keine merklichen Auswirkungen hat, reagieren die Systeme empfindlich auf das Substitutionsmuster der Pyridinliganden. Mit in unmittelbarer Umgebung des Ringgerüsts sterisch anspruchslosen Liganden wie 4-*tert*-Butylpyridin werden wie mit unsubstituiertem Pyridin vorwiegend asymmetrische Strukturen der Punktgruppe *C*₁ beobachtet, während mit dem sterisch

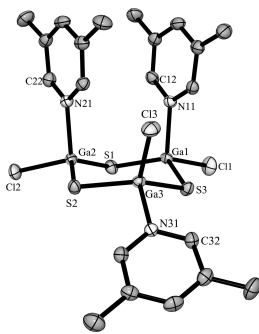


Abb. 17: Kristallstruktur von 3,5-Me₂-Py·GaCl₃.

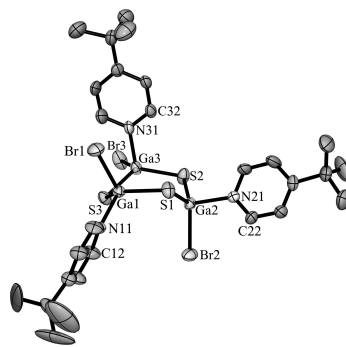


Abb. 18: Kristallstruktur von [3,5-Me₂-Py·GaSeBr]₃.

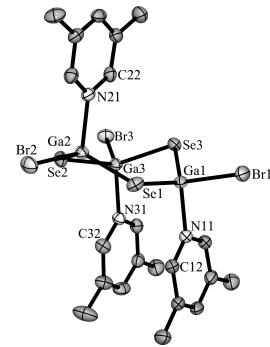


Abb. 19: Kristallstruktur von [3,5-Me₂-Py·GaSCl]₃.

anspruchsvolleren Liganden 3,5-Dimethylpyridin annähernd C_s -symmetrische Konformationen erhalten werden.

Die im Festkörper gefundenen Strukturen bleiben in Lösung nicht voll erhalten. Die im Kristall immer vorliegende *cis,trans,trans*-Anordnung der Pyridinliganden steht in Lösung über Ligandenaustauschreaktionen im Gleichgewicht mit der *all-cis*-Anordnung. Selbst bei einer Temperatur von -70°C sind aber in Dichlormethan darüberhinaus die Ringinversionsbewegungen und die Ligandenrotation um die Ga-N-Bindung auf der NMR-Zeitskala immer noch so schnell, daß keine weiteren Details festlegbar sind.

Mit dem stärker basischen 4-Dimethylaminopyridin bilden sich bei Raumtemperatur ebenfalls die 1:1-Komplexe $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSCl}]_3$ und $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$. Eine Behandlung von $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ mit überschüssigem freien Liganden führt in siedendem Acetonitril allerdings zu Gerüstumlagerungsreaktionen, in deren Folge eine $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaS}_2]$ -Einheit auf ein zweites Molekül $[4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{GaSBr}]_3$ übertragen wird. Als Endprodukt wird das bizyklische Dikation $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_6\text{Ga}_4\text{S}_5]^{2+}$ als Bromid-Salz erhalten. Die Ga_4S_5 -Einheit im Kation ist ein Analogon zum B_4O_5 -Grundgerüst des Minerals Borax. Ihr Ga-S-Grundgerüst kann auch als Produkt der Annelierung zweier Ga-S-Sechsringe beschrieben werden (Abb. 20).

Die Verbrückung der beiden kationischen Galliumzentren in $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_6\text{Ga}_4\text{S}_5]\text{Br}_2$ mit einem weiteren Schwefelatom unter Verlust zweier Liganden führt schließlich zum mole-

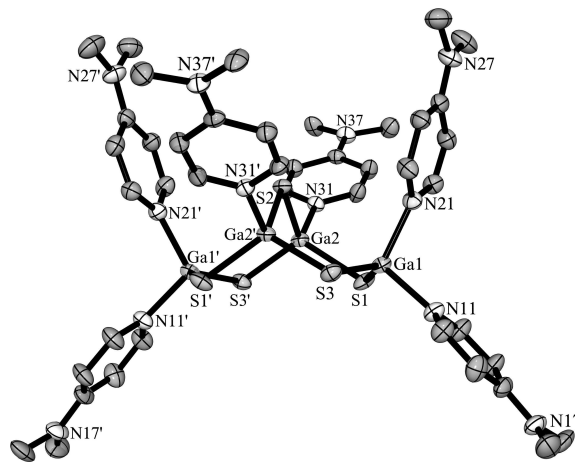


Abb. 20: Kristallstruktur von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_6\text{Ga}_4\text{S}_5]\text{Br}_2$.

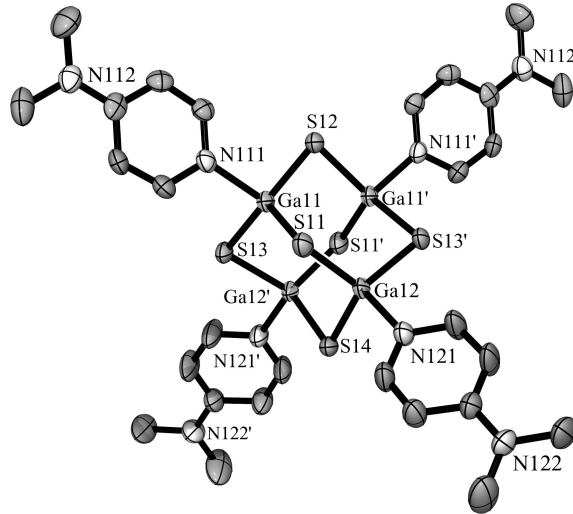
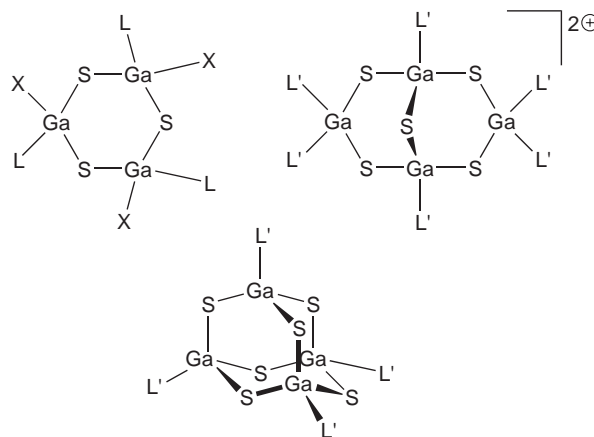


Abb. 21: Kristallstruktur von $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$.

kularen, ungeladenen Komplex $[(4\text{-Me}_2\text{N-Py})_4\text{Ga}_4\text{S}_6]$ (Abb. 21) mit einem Adamantanartigen Grundgerüst. In diesem Adamantankäfig sind alle Gallium-Schwefel-Sechsringe in Sesselkonformation verknüpft. Dieses Produkt konnte durch Behandlung des aus der Umsetzung von $4\text{-Me}_2\text{N-Py}\cdot\text{HGaCl}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ erhaltenen Produkts mit überschüssigem 4-Dimethylaminopyridin dargestellt werden. Es enthält als Kerneinheit molekulares Ga_4S_6 und bei der thermischen Zersetzung der Verbindung wird folgerichtig amorphes Ga_2S_3 gebildet. Es liegt deshalb in der Tat der seltene Fall eines molekularen Metallsulfids vor. Die Komplexgeometrie weist nach, daß die Liganden nur schwach gebunden sind, so daß über ihren Ersatz eine breite Palette von Derivaten zugänglich sein sollte.



Schema 1: Struktur motive mit zyklischen Ga-S-Einheiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Mendelejeff, *Lieb. Ann. Suppl.* **1872**, 8, 133.
- [2] L. de Boisbaudran, *C. R. Acad. Sci.* **1875**, 81, 493.
- [3] L. de Boisbaudran, *Compt. Rend.* **1875**, 81, 1100.
- [4] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Gallium*, 8. Aufl., Syst. Nr. 36, **1936**, Verlag Chemie, Berlin.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101. Aufl., **1995**, S. 1091.
- [6] A. J. Downs in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, A. J. Downs (Hg.), Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1. Aufl., **1993**, S. 39.
- [7] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* **1983**, 2, 1550.
- [8] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893.
- [9] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 76.
- [10] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Polyhedron* **1990**, 9, 283.
- [11] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1447.
- [12] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 220.
- [13] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 86.
- [14] R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 250.
- [15] J. C. Beamish, A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1985**, 4, 983.

- [16] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 285.
- [17] E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9758.
- [18] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 3532.
- [19] I. R. Grant in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, A. J. Downs (Hg.), Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1. Aufl., **1993**, S. 292.
- [20] I. J. Polmear in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, A. J. Downs (Hg.), Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1. Aufl., **1993**, S. 103.
- [21] *Römpp Chemie-Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996-1999**.
- [22] A. Goetzenberger, C. Hebling, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2000**, 62, 1.
- [23] D. Meissner, *Solarzellen*, Vieweg, Braunschweig, **1993**.
- [24] W. Uhl, *Struct. Bond.* **2003**, 105, 41.
- [25] R. A. Fischer, A. Devi, *Developments in Crystal Growth Research* **2000**, 2, 61.
- [26] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Polyhedron* **1994**, 13, 1149.
- [27] J. A. Jegier, W. L. Gladfelter, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 631.
- [28] A. N. Gleizes, *Chem. Vapor Depos.* **2000**, 6, 155.
- [29] A. R. Barron, *Adv. Mater. Opt. Electr.* **1995**, 5, 245.
- [30] A. J. Downs, C. R. Pulham, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 171.
- [31] S. Aldridge, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3305.
- [32] H. Schmidbaur, W. Findeiss, E. Gast, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 152.
- [33] M. J. Goode, A. J. Downs, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, H. E. J. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 768.
- [34] E. Johnsen, A. J. Downs, T. M. Greene, P. F. Souter, K. Aarset, E. M. Page, D. A. Rice, A. N. Richardson, P. T. Brian, D. W. H. Rankin, C. R. Pulham, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 719.
- [35] A. J. Downs, M. J. Goode, C. R. Pulham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1936.

- [36] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. J. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149.
- [37] A. J. Downs, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 59.
- [38] M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 1.
- [39] P. D. Godfrey, C. L. Raston, B. W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A. H. White, *Chem. Commun.* **1997**, 2235.
- [40] M. G. Gardiner, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2501.
- [41] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9566.
- [42] J. Ohshita, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3561.
- [43] S. D. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56*, 711.
- [44] H. Hahn, H. Katscher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *321*, 85.
- [45] R. Kniep, A. Wilms, H. J. Beister, *Mat. Res. Bull.* **1983**, *18*, 615.
- [46] R. Kniep, W. Welzel, *Z. Naturforsch.* **1984**, *40b*, 26.
- [47] A. Wilms, R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 1658.
- [48] A. Hardy, D. Cottreau, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **1966**, *262*, 739.
- [49] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Compounds*, 8. Aufl., Syst. Nr. 13, **1977-1979**; 2. Supplement, Bd. 1, **1983**; 3. Supplement, Bd. 1, **1987**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [50] N. N. Greenwood, B. S. Thomas, *The Chemistry of Boron*, Pergamon Press, Oxford, **1975**.
- [51] E. L. Muetterties (Hg.), *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, **1975**.
- [52] J. F. Liebman, A. Greenberg, R. E. Williams (Hg.), *Advances in Boron and the Boranes*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [53] C. E. Housecroft, *Boranes and Metalloboranes*, Ellis Horwood, Chichester, **1990**.
- [54] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams (Hg.), *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, **1991**.

- [55] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101. Aufl., **1995**, S. 994.
- [56] N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 49.
- [57] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 3 Aufl., **1994**.
- [58] M. J. Taylor, P. J. Brothers in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, A. J. Downs (Hg.), Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1. Aufl., **1993**, S. 118 ff.
- [59] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101. Aufl., **1995**, S. 1069.
- [60] J. W. Turley, H. W. Rinn, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 18.
- [61] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 796.
- [62] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448.
- [63] H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2397.
- [64] E. Wiberg, T. Johannsen, *Naturwissenschaften* **1941**, *29*, 320.
- [65] E. Wiberg, T. Johannsen, *Angew. Chem.* **1942**, *55*, 38.
- [66] E. Wiberg, T. Johannsen, O. Stecher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1943**, *251*, 114.
- [67] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1951**, *6b*, 172.
- [68] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 577.
- [69] H. J. Emeléus, J. S. Anderson, *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, D. Van Nostrand Co., N. J., 3. Aufl., **1960**, S. 402.
- [70] D. F. Shriver, R. W. Parry, N. N. Greenwood, A. Storr, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 867.
- [71] N. N. Greenwood in *New Pathways in Inorganic Chemistry*, E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock, A. G. Sharpe (Hg.), Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1968**, S. 37.

- [72] N. N. Greenwood, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3912.
- [73] A. E. Shirk, J. S. Shirk, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 72.
- [74] P. F. Souter, L. Andrews, A. J. Downs, T. M. Greene, B. Ma, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12824.
- [75] N. N. Greenwood, A. Storr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 3426.
- [76] E. Johnsen, A. J. Downs, M. J. Goode, T. M. Greene, H.-J. Himmel, M. Müller, *Inorg. Chem.* **2001**, 4755.
- [77] W. Findeiss, *Neue Wege zu Organogalliumverbindungen und Galliumhydriden*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg/Lahn, Marburg, **1965**.
- [78] H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 696.
- [79] H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 696.
- [80] H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2187.
- [81] H. Schmidbaur, H.-F. Klein, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1129.
- [82] E. S. Schmidt, A. Schier, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch* **2001**, *56b*, 337.
- [83] O. T. Beachley, R. G. Simmons, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 783.
- [84] B. J. Duke, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4225.
- [85] A. J. Downs, C. R. Pulham, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 175.
- [86] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, UK, **1988**.
- [87] J. Seyden-Penne, *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 2 Aufl., **1997**.
- [88] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *9*, 2873.
- [89] H. Schmidbaur, H. F. Klein, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 306.

- [90] J. Ohshita, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 7.
- [91] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Polyhedron* **1990**, *9*, 353.
- [92] K. Takami, S. Mikami, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6627.
- [93] C. R. Pulham, P. T. Brain, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 177.
- [94] A. J. Downs, S. Parsons, C. R. Pulham, P. F. Souter, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 890.
- [95] A. J. Downs, T. M. Greene, E. Johnsen, P. T. Brian, C. A. Morrison, S. Parsons, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, K. Aarset, I. M. Mills, E. M. Page, D. A. Rice, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3484.
- [96] A. J. Downs, P. D. P. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 826.
- [97] M. T. Barlow, C. J. Dain, A. J. Downs, G. S. Laurenson, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 597.
- [98] A. J. Downs, T. M. Greene, L. A. Harman, P. F. Souter, P. T. Brain, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, M. Hofmann, P. v. Ragué Schleyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1799.
- [99] A. J. Downs, L. A. Harman, P. D. P. Thomas, *Polyhedron* **1995**, *14*, 935.
- [100] C. R. Pulham, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1521.
- [101] C. R. Pulham, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1509.
- [102] C. A. Morrison, B. A. Smart, P. T. Brian, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, A. J. Downs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2147.
- [103] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 209.
- [104] J. McMurrin, J. Kouvetakis, D. C. Nesting, D. J. Smith, J. L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5233.

- [105] J. McMurrin, D. Dai, K. Balasubramanian, C. Steffek, J. Kouvetakis, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6638.
- [106] E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1039.
- [107] S. C. Wallwork, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1816.
- [108] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 140.
- [109] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199.
- [110] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1951**, *6b*, 171.
- [111] A. E. Shirk, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5904.
- [112] D. F. Shriver, R. L. Amster, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1321.
- [113] D. F. Shriver, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1039.
- [114] N. N. Greenwood, A. Storr, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1036.
- [115] N. N. Greenwood, A. Storr, M. G. H. Wallbridge, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 249.
- [116] J. L. Atwood, S. G. Bott, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3792.
- [117] N. N. Greenwood, E. J. F. Ross, A. Storr, *J. Chem. Soc.* **1966**, 706.
- [118] P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 807.
- [119] C. Y. Tang, R. A. Coxall, A. J. Downs, T. M. Greene, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2141.
- [120] R. Dorn, M. Mueller, J. Lorberth, G. Zimmermann, H. Protzmann, W. Stolz, E. O. Goebel, *Mater. Sci. Eng., B* **1993**, *17*, 25.
- [121] N. N. Greenwood, E. J. F. Ross, A. Storr, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1400.
- [122] F. M. Elms, M. G. Gardiner, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, J. L. Atwood, K. D. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 45.
- [123] J. L. Atwood, K. D. Robinson, F. R. Bennett, F. M. Elms, G. A. Kousantonis, C. L. Raston, D. J. Young, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2673.

- [124] D. O'Hare, J. S. Foord, T. C. M. Page, T. J. Whitaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1445.
- [125] J. Lorberth, R. Dorn, S. Wocadlo, W. Massa, E. O. Goebel, T. Marschner, H. Protzmann, O. Zseboek, W. Stolz, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 576.
- [126] T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, U. Kessler, *Organomet.* **2003**, *22*, 3134.
- [127] B. Luo, V. G. Young, W. L. Gladfelter, *Chem. Commun.* **1999**, 123.
- [128] F. M. Elms, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1669.
- [129] P. C. Andrews, M. G. Gardiner, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 249.
- [130] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8183.
- [131] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 245.
- [132] F. R. Bennett, F. M. Elms, M. G. Gardiner, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, N. K. Roberts, *Organomet.* **1992**, *11*, 1457.
- [133] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, F.-C. Lee, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 91.
- [134] E. B. Lobkovskii, K. N. Semenenko, *Russ. J. Struct. Chem.* **1975**, *16*, 150.
- [135] D. F. Shriver, C. E. Nordman, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1298.
- [136] J. R. Durig, K. K. Chatterjee, Y. S. Li, M. Jalilian, A. J. Zozulin, J. D. Odom, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 21.
- [137] P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1755.
- [138] P. T. Brain, H. E. Brown, A. J. Downs, T. M. Greene, E. Johnsen, S. Parsons, D. W. H. Rankin, B. A. Smart, C. Y. Tang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3685.
- [139] J. D. Odom, K. K. Chatterjee, J. R. Durig, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1843.

- [140] C. Y. Tang, R. A. Coxall, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Kettle, S. Parsons, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, A. R. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3526.
- [141] A. Almenningen, G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3928.
- [142] C. W. Heitsch, C. E. Nordman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 508.
- [143] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins College Publishers, New York, 4. Aufl., **1993**, S. 344.
- [144] A. Ogawa, H. Fujimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4888.
- [145] S. Kobayashi, T. Busujima, S. Nagayama, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3491.
- [146] S. Scholz, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2002**, *E58*, 585.
- [147] J. C. Carter, G. Jugie, R. Enjalbert, J. Galy, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1248.
- [148] N. N. Greenwood, P. G. Perkins, *Pure Appl. Chem.* **1961**, *2*, 55.
- [149] N. N. Greenwood, T. S. Srivastava, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 699.
- [150] K. Anton, A. L. Beauchamp, *Acta Cryst.* **1984**, *A40*, 301.
- [151] S. Zanas, C. P. Raptopoulou, T. F. Zafiroopoulos, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 48.
- [152] M. Sigl, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1301.
- [153] M. Nieger, F. Thomas, *Private Communication*, CSD version 5.24, CCDC 181829 **2002**.
- [154] A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem. Acta* **1984**, *84*, 27.
- [155] R. Restivo, G. J. Palenik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 341.
- [156] I. Sinclair, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta. Crystallogr.* **1981**, *B37*, 1290.
- [157] E. M. Gordon, A. F. Hepp, S. A. Duraj, T. S. Habash, P. E. Farnwick, J. D. Schupp, W. E. Eckles, S. Long, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 247.
- [158] F. Kratz, B. Nuber, J. Weiss, B. K. Keppler, *Polyhedron* **1992**, *11*, 487.

- [159] S. Bock, H. Nöth, A. Wietelmann, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 979.
- [160] J.-W. Hwang, S. A. Hanson, D. Britton, J. F. Evans, K. F. Jensen, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 342.
- [161] J. P. Campbell, J.-W. Hwang, V. G. Young, R. B. Dreele, C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 521.
- [162] J. Lorberth, R. Dorn, W. Massa, S. Wocaldo, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 224.
- [163] C. Y. Tang, A. J. Downs, T. M. Greene, S. Parsons, *Dalton Trans.* **2003**, 540.
- [164] W. Harrison, A. Storr, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1554.
- [165] B. Luo, W. Gladfelter, *Chem. Commun.* **2000**, 825.
- [166] M. J. Henderson, C. H. L. Kennard, C. L. Raston, G. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1203.
- [167] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4868.
- [168] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 193.
- [169] B. Luo, V. G. Young, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1705.
- [170] B. Luo, M. Pink, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 307.
- [171] J. F. Janik, R. L. Wells, V. G. Young, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 532.
- [172] M. Veith, S. Faber, H. Wolfgang, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 381.
- [173] L. A. Miinea, D. M. Hoffman, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2425.
- [174] S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 2206.
- [175] W. J. Grigsby, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2547.
- [176] G. A. Invers, *Estudios Geolo.* **1948**, *7*, 27.
- [177] N. Morimoto, *Mineral. J.* **1956**, *2*, 2.
- [178] C. Giacobazzo, S. Menchetti, F. Scordari, *Am. Mineral.* **1973**, *58*, 523.
- [179] S. Menchetti, C. Sabelli, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1080.
- [180] H. A. Levy, G. C. Lisensky, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 3502.

- [181] D. R. Powell, D. F. Gaines, P. J. Zerella, R. A. Smith, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 2279.
- [182] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch* **1987**, *42b*, 557.
- [183] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 314ff.
- [184] M. J. Taylor, P. J. Brothers in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, A. J. Downs (Hg.), Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1. Aufl., **1993**, S. 161 ff.
- [185] A. G. Karipides, A. V. Cafiero, *Inorg. Synth.* **1986**, *11*, 6.
- [186] H. Hahn, G. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *278*, 340.
- [187] M. P. Pardo, J. Flahaut, *Mat. Res. Bull.* **1987**, *22*, 323.
- [188] K. Schubert, E. Doerre, M. Kluge, *Z. Metallkd.* **1953**, *46*, 216.
- [189] F. Jellinek, H. Hahn, *Z. Naturforsch.* **1961**, *16b*, 713.
- [190] S. A. Semiletov, V. A. Vlasov, *Kristallografiya* **1963**, *8*, 877.
- [191] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, F. Alapini, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 2848.
- [192] J. Goodyear, G. A. Steigmann, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 946.
- [193] G. Collin, J. Flahaut, M. Guittard, A. Loireau-Lozach, *Mat. Res. Bull.* **1976**, *11*, 285.
- [194] D. Luebbers, V. Leute, *J. Solid State Chem.* **1982**, *43*, 339.
- [195] H. Hahn, W. Klingler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, *259*, 135.
- [196] A. Tomas, M. P. Pardo, M. Guittard, M. Guymont, R. Famery, *Mat. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1549.
- [197] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, *298*, 2366.
- [198] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1138.
- [199] H. Li, A. Laine, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, *283*, 1145.

- [200] H. Li, M. Eddaoudi, A. Laine, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6096.
- [201] H. Li, J. Kim, T. L. Groy, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4867.
- [202] S. Hansen, *Nature* **1990**, *346*, 799.
- [203] Y. Dong, Q. Peng, R. Wang, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1794.
- [204] J. Fenner, A. Rabenau, G. Trageser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1980**, *23*, 330.
- [205] E. Wiberg, W. Sturm, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 483.
- [206] W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, *Z. Naturforsch.* **1977**, *29b*, 596.
- [207] Z. V. Zvonkova, *Kristallografiya* **1958**, *3*, 569.
- [208] L. Zhengyan, H. Janssen, R. Mattes, H. Schnöckel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 67.
- [209] G. Roos, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 284.
- [210] G. Sawitzki, D. Müller, H. Hahn, *Mat. Res. Bull.* **1980**, *15*, 753.
- [211] R. Kniep, A. Wilms, *Mat. Res. Bull.* **1980**, *15*, 763.
- [212] L. de Boisbaudran, *Compt. Rend.* **1882**, *94*, 695.
- [213] A. Y. Pashkov, V. K. Bel'sky, B. M. Bulychev, T. M. Zvukova, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 1973.
- [214] B. Beagley, S. M. Godfrey, K. J. Kelly, A. Kungwankunakorn, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Commun.* **1996**, 2179.
- [215] E. M. Gordon, A. F. Hepp, S. A. Duraj, T. S. Habash, P. E. Fanwick, J. D. Schupp, W. E. Eckles, S. Long., *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 247.
- [216] C. U. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1969.
- [217] A. Schnepf, C. Doriat, E. Mollhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111.
- [218] C. E. F. Rickard, M. J. Taylor, M. Kilner, *Acta Crystallogr.* **1999**, *C55*, 1215.
- [219] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 84.

- [220] W. Höhle, A. Simon, G. Gerlach, *Z. Naturforsch* **1987**, *42b*, 54.
- [221] H. Schmidbaur, R. Nowak, W. Bublak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 553.
- [222] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, D. E. Cox, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 155.
- [223] W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 1073.
- [224] W. Uhl, R. Gerding, I. Hahn, S. Pohl, W. Saak, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3987.
- [225] B. Krebs, W. Bobb, H.-J. Wellmer, K. Wiesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1234.
- [226] M. Hampden-Smith, K. Kunze, M. Nyman, *U.S. Patent 5,837,320*, The University of New Mexico, **1998**.
- [227] G. Shang, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2611.
- [228] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1143.
- [229] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1315.
- [230] S. Schulz, M. Andruh, T. Heinze, H. W. Roesky, L. Haming, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1994**, *13*, 4004.
- [231] M. B. Power, A. R. Barron, D. Hynk, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, *Adv. Mat. Optics Elect.* **1995**, *5*, 177.
- [232] S. Schulz, E. G. Gillan, J. L. Ross, L. M. Rogers, R. D. Rogers, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 4880.
- [233] C. J. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 5479.
- [234] E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 796.
- [235] W. Uhl, M. Benter, W. Saak, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1622.
- [236] W. M. Cleaver, M. Späth, D. Hnyk, G. McMurdo, M. B. Power, M. Stuke, D. W. H. Rankin, A. R. Barron, *Organometallics* **1995**, *14*, 690.
- [237] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 2783.

- [238] T. J. Barbarich, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1679.
- [239] C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 361.
- [240] C.-W. Park, R. J. Salm, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1879.
- [241] B. Krebs, D. Voelker, K.-O. Stiller, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L101.
- [242] B. Eisenmann, M. Jakowski, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1581.
- [243] A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, L39.
- [244] I. Haiduc, F. T. Edelmann, *Supramolecular Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [245] P. A. Akishin, V. A. Naumov, V. M. Tatevskii, *Kristallografiya* **1959**, *4*, 194.
- [246] M. M. Akobiya, V. I. Bregadze, L. M. Golubinskaya, S. Gundersen, A. Haaland, H. V. Volden, V. S. Mastryukov, I. F. Shishkov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 161.
- [247] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, J. W. Steed, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6035.
- [248] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2873.
- [249] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [250] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, USA, **1945**.
- [251] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, HarperCollins, New York, 4. Aufl., **1993**.
- [252] W. W. Porterfield, *Inorganic chemistry, a unified approach*, Addison Wesley Publishing Co., Reading Massachusetts, **1984**.
- [253] A. M. James, M. P. Lord, *Macmillan's Chemical and Physical Data*, Macmillan, London, **1992**.
- [254] U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 145.

- [255] U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 987.
- [256] U. Monkowius, *Synthese, Struktur und Koordinationschemie ausgewählter phosphororganischer Verbindungen und ihrer Stickstoff- und Arsenanaloge*, Dissertation, Technische Universität München, München, **2004**.
- [257] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B.G.Teubner, Stuttgart, 3. Aufl., **2002**.
- [258] *Cambridge Structural Database, Version 5.24*, **2003**.
- [259] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165.
- [260] R. Carlston, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1532.
- [261] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194.
- [262] P. T. Lansbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2236.
- [263] D. D. Tanner, C.-M. Yang, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1840.
- [264] H. Nöth, M. Warchold, *Z. Naturforsch* **2003**, *58b*, 123.
- [265] K. Hensen, A. Lemke, T. Stumpf, M. Bolte, H. Fleischer, C. R. Pulham, R. O. Gould, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4700.
- [266] D. F. Shriver, A. E. Shirk, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 42.
- [267] A. Schriewer, *Diplomarbeit*, Diplomarbeit, TU München, **2002**.
- [268] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, 2. Aufl., **1991**.
- [269] V. F. Mironov, T. K. Gar, *Organomet. Chem. Rev.* **1968**, *A3*, 311.
- [270] L. M. Dennis, W. R. Orndorff, D. L. Tabern, *J. Phys. Chem.* **1926**, *30*, 1049.
- [271] O. M. Nevedov, S. P. Kolesnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1966**, *2*, 201.
- [272] L. V. Tananaev, B. F. Dzhurinskii, Y. N. Mikhailov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, *7/9*, 852.
- [273] A. N. Christensen, S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 421.
- [274] W. Depmeier, A. Möller, K. H. Klaska, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 803.
- [275] W. Depmeier, K. Fütterer, V. Petricek, *Acta Crystallogr.* **1995**, *B51*, 768.
- [276] G. L. Wegner, A. Jokisch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1998**, *b53*, 430.

- [277] U. P. Tripathi, G. L. Wegner, A. Schier, A. Jokisch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 939.
- [278] A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2674.
- [279] H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1508.
- [280] H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 705.
- [281] U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, *Monatsh. Chem.* **1967**, *98*, 1407.
- [282] K. Hensen, W. Sarholz, *Theor. Chim. Acta* **1968**, *12*, 206.
- [283] K. Hensen, T. Stumpf, M. Bolte, C. Naether, H. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10402.
- [284] K. Hensen, M. Kettner, T. Stumpf, M. Bolte, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 901.
- [285] A. H. Cowley, M. C. Cusher, R. E. Davis, P. E. Riley, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1179.
- [286] M. Nieger, E. Niecke, A. Loew, *Private Communication*, CSD version 5.24, CCDC 116803 **1999**.
- [287] M. F. Self, A. T. McPhail, R. L. Wells, *Polyhedron* **1993**, *12*, 455.
- [288] B. R. Wittlesey, I. P. Ittycheriah, *Acta Crystallogr.* **1994**, 693.
- [289] H. V. R. Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 267.
- [290] G. R. Willey, D. R. Aris, J. V. Haslop, W. Errington, *Polyhedron* **2001**, *20*, 423.
- [291] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Bd. 5., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**.
- [292] Nonius B.V., Delft, *DIP 2000 series USER manual*, Version 1.2, **1998**.
- [293] Nonius B.V., Delft, *Nonius DENZO-SMN Manual*, Version 1.9, **1996**.
- [294] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [295] Bruker-AXS, Delft, *SHELXTL-NT*, Version 5.1, **1998**.
- [296] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [297] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 158.
- [298] L. J. Farugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.

-
- [299] *Persistence of VisionTM Ray Tracer (POV-RayTM), Version 3.5*, www.povray.org, **2002**.
- [300] D. F. Shriver, A. E. Shirk, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 45.
- [301] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [302] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1998**, *294*, 143.
- [303] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *97*, 2571.

VERÖFFENTLICHTE TEILE DER VORLIEGENDEN DISSERTATION

- A. „Reactions of trichlorogermane HGeCl_3 and dichlorogallane HGaCl_2 with pyridine donors“, S. Nogai, A. Schriewer, H. Schmidbaur, *Dalton Transactions* **2003**, 3165-3171.
- B. „Preparation and structure of soluble complexes of the ternary compounds GaSBr and GaSeBr “, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Transactions* **2003**, 2488-2495.
- C. „Dichlorogallane $(\text{HGaCl}_2)_2$: Its Molecular Structure and Synthetic Potential“, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 4770-4774.
- D. „Synthesis and structure of *trans*-Dichloro-tetra(pyrazole)-gallium(III) Chloride and Tetrachlorogallate(III)“, S. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur, *Zeitschrift für Naturforschung* **2002**, *57b*, 183-186.