

Verbrückende und terminale Koordination von Ga–Ga-Bindungen durch die Chelatliganden Imidotetraphenyldiphosphinat bzw. -dithiodiphosphinat

Werner Uhl*, Thomas Spies und Wolfgang Saak

Oldenburg, Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1999.

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallan(4) (**1**) reagiert mit Imidotetraphenyldiphosphinsäure zu zwei Produkten, die sich leicht durch Umkristallisieren voneinander trennen lassen: Zum einen entsteht unter Spaltung der Ga–Ga-Bindung die einkernige Verbindung Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-imidotetraphenyldiphosphinato-O,O'-gallium (**2**), in der eine Dialkylgalliumeinheit chelatartig durch einen Imidodiphosphinatrest koordiniert wird. Zum zweiten bildet sich unter Substituentenaustausch und Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)methan eine Digalliumverbindung, 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-bis(μ -tetraphenyldiphosphinato-O,O')digallium (**3**), in der die Ga–Ga-Bindung (245,7 pm)

durch zwei Imidodiphosphinato-Liganden überbrückt wird. Die entsprechende Reaktion von Digallan(4) **1** mit dem Schwefelderivat Imidotetraphenyldithiodiphosphinsäure verläuft dagegen unübersichtlich. Das zu **3** analoge Produkt mit zwei Imidodithiodiphosphinato-Liganden (**5**) wurde aber durch Umsetzung von Dialkyl-di(μ -acetato)digallium (**4**) mit dem Lithiumsalz der Imidodithiodiphosphinsäure unter Abscheidung von Lithiumacetat erhalten. Bemerkenswerterweise nehmen die Chelatliganden hier keine verbrückende Position über der Ga–Ga-Bindung (249,9 pm) ein, sondern binden terminal an jeweils ein Galliumatom.

Bridging and Terminal Coordination of Ga–Ga Bonds by the Chelating Ligands Imidotetraphenyldiphosphinate and -dithiodiphosphinate

Abstract. Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]digallane(4) (**1**) reacted with imidotetraphenyldiphosphinic acid to yield two products, which were separated by recrystallization: The first one, bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-imidotetraphenyldiphosphinato-O,O'-gallium (**2**), resulted from the cleavage of the Ga–Ga bond and contained a dialkylgallium unit, which was coordinated by a chelating imidodiphosphinato ligand. The digallium compound 1,2-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-bis(μ -tetraphenyldiphosphinato-O,O')digallium (**3**) was formed as the second product by a substituent exchange reaction and the release of bis(trimethylsilyl)methane. Its Ga–Ga bond (245.7 pm) was bridged by two imidodiphosphinato ligands. In contrast, the reaction of digallane(4) **1**

with the sulfur derivative imidotetraphenyldithiodiphosphinic acid afforded a complicated mixture of unknown products. A compound analogous to **3** containing two imidodithiodiphosphinato ligands (**5**) was, however, obtained in a moderate yield by the precipitation of lithium acetate, when we treated dialkyl-di(μ -acetato)digallium (**4**) with lithium imidotetraphenyldithiodiphosphinate. Remarkably, the chelating ligands did not adopt a bridging position across the Ga–Ga bond (249.9 pm) similar to **3**, but each one was terminally coordinated to one Ga atom.

Keywords: Gallium; Low-valent compounds; Gallium–Gallium bonds; Chelating ligands

Einleitung

Die Behandlung von Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) [1] und -diindan(4) [2] mit Protonendonoren führt grundsätzlich zur Spaltung ihrer Al–Al- bzw. In–In-Bindungen [3, 4]. Dagegen erhält man bei den entsprechenden Umsetzungen der analogen Digalliumverbindung **1** [5] unter Substituentenaustausch, Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)methan und Erhalt der Ga–Ga-Bindung eine faszinierende Vielfalt neuar-

tiger elementorganischer Verbindungen mit zweiwertigen Galliumatomen [4, 6–9]. Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung solcher Austauschreaktionen ist allerdings der Einsatz von Protonensäuren, die über einen chelatisierenden Rest verfügen und durch die koordinative Sättigung der Galliumatome zur Stabilisierung der Produkte beitragen. Carbonsäuren erwiesen sich dabei als besonders geeignete Reagenzien, sie ergaben die Austauschprodukte in nahezu quantitativer Ausbeute [6, 7, 9]. Unter Verwendung von Dicarbonsäuren gelang die sehr effiziente Synthese von Makrozyklen, die bis zu 32 Atome enthalten und in denen bis zu vier Digalliumeinheiten durch Dicarboxylatoliganden miteinander verbunden sind [7, 10]. Bemerkenswerterweise besetzen in diesen Molekülen

* Prof. Dr. Werner Uhl
Fachbereich Chemie
Universität Oldenburg
Postfach 25 03
D-26111 Oldenburg
Fax: (internat.) +49(0)4 41/798-33 52

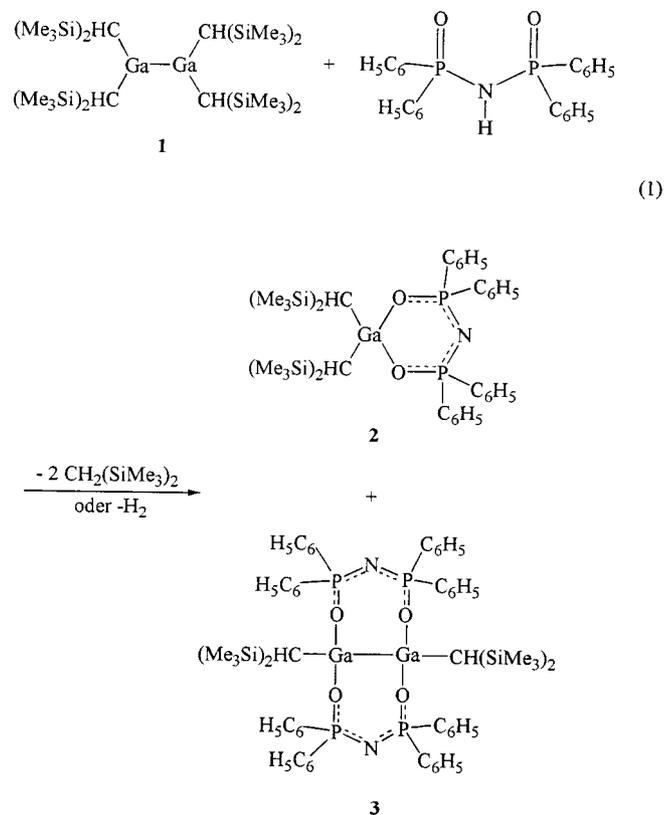
immer zwei Carboxylatgruppen verbrückende Positionen über den Ga–Ga-Bindungen. Derartige Strukturelemente wurden zwar in der Nebengruppenchemie sehr häufig beobachtet [11], sie treten in elementorganischen Verbindungen der Hauptgruppenelemente aber sehr selten auf [12]. Acetylaceton-Derivate wie Dibenzoylmethan reagieren ähnlich [4], allerdings besetzt der fünfatomige Chelatligand terminale Positionen an der Ga–Ga-Bindung. Während diese Reaktionen rasch und ohne merkliche Bildung von Nebenprodukten verlaufen, führen Umsetzungen mit weniger aciden Stickstoffverbindungen zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten. So ergibt **1** mit Diphenyltriazen nur ungefähr zur Hälfte den gewünschten Substituentenaustausch unter Erhalt der Ga–Ga-Bindung, wobei die Triazenido-Liganden im Produkt eine terminale Position einnehmen. Die zweite Hälfte des eingesetzten Eduktes wird unter Spaltung der Element–Element-Bindung verbraucht, und es entsteht einkerniges Dialkylgallium-diphenyltriazenid [8].

Die Gründe für das unterschiedliche Koordinationsverhalten der dreiatomigen Chelatliganden Carboxylat und Triazenid sind gut zu verstehen. Der O–C–O-Winkel der Carboxylatgruppe ist sehr unflexibel und nur unter großem Energieaufwand zu deformieren. Im freien Anion weist er einen so großen Wert auf, daß der sich ergebende Biß des Liganden für eine terminale Koordination ungünstig wird, die verbrückende Koordination aber begünstigt [9]. Der N–N–N-Winkel im Triazenidion ist deutlich kleiner, so daß sich dieser Ligand für eine terminale Koordination sehr viel besser eignet. Im Gegensatz zum O–C–O-Winkel läßt er sich unter geringem Energieaufwand auch deformieren und auf den für die verbrückende Position notwendigen Wert vergrößern. Die starke Bevorzugung der verbrückenden Koordination durch den Carboxylatliganden führt dazu, daß beide Chelatgruppen in einer gemischt-substituierten Carboxylato-triazenido-digallium-Verbindung ausschließlich verbrückende Positionen einnehmen [9]. Für mehratomige Liganden ist die Frage der bevorzugten Koordination dagegen noch unbeantwortet, insbesondere da ausreichende experimentelle Vergleichsdaten bisher nicht vorliegen. Die einzige bekannte Verbindung ist das oben erwähnte Acetylacetonato-Derivat mit terminaler Koordination der Galliumatome [4]. Wir berichten hier über unsere Bemühungen, mit Imidotetraphenyldiphosphinsäure und ihrem Dithioderivat Substituentenaustauschreaktionen zu realisieren.

Umsetzung von Digallan(4) **1** mit Imidotetraphenyldiphosphinsäure

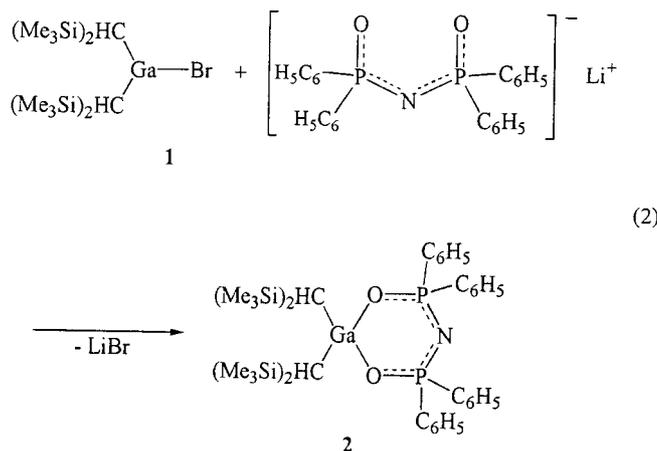
Für diese Umsetzung wurde **1** in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit der doppelten molaren Menge an fester Imidotetraphenyldiphosphinsäure versetzt. Zur Vervoll-

ständigung der Reaktion wurde anschließend zwei Stunden auf 60 °C erwärmt. Aufgrund der geringen Resonanzstabilisierung ihres Anions ist die Imidotetraphenyldiphosphinsäure eine schwächere Säure als Carbonsäuren oder Dibenzoylmethan. Entsprechend der Diskussion in der Einleitung wurde daher unter Spaltung der Ga–Ga-Bindung zum Teil eine unerwünschte Nebenreaktion beobachtet, und die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, daß zwei Produkte in ungefähr gleichem Verhältnis entstanden waren (Gl. (1)). Das Produktgemisch ließ sich jedoch leicht auftrennen, da Verbindung **2** in *n*-Pentan leicht löslich ist, während sich das zweite Produkt, **3**, erst beim Behandeln des Rückstandes mit Toluol löst.



Pentanlösliches **2** läßt sich aufgrund der kryoskopischen Molmassenbestimmung und der Integration seines ¹H-NMR-Spektrums leicht als das Produkt der Spaltung der Ga–Ga-Bindung identifizieren, das über ein dreifach positiv geladenes Galliumatom verfügt und in der das Zentralatom an zwei Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen sowie einen Imidotetraphosphinat-Liganden gebunden ist. Seine gezielte Synthese gelingt durch Umsetzung von [(Me₃Si)₂HC]₂GaBr [13] mit Lithium-imidotetraphenyldiphosphinat (Gl. (2)). **2** ist monomer in Benzol und besitzt entsprechend seiner Molekülsymmetrie in den NMR-Spektren nur eine Sorte chemisch äquivalenter Phenylgruppen. Die Resonanzen der Methinprotonen und -kohlenstoffatome der Bis(trimethylsilyl)methyl-Reste zeigen

eine im Vergleich zum Edukt **1** [$\delta(^1\text{H}) = 1,11$; $\delta(^{13}\text{C}) = 25,9$] starke Verschiebung nach hohem Feld [$\delta(^1\text{H}) = -0,48$; $\delta(^{13}\text{C}) = 8,5$], die charakteristisch auf vierfach koordinierte gesättigte Galliumatome [4, 6, 8, 9, 14] hinweist und die chelatartige Koordination der Zentralatome durch die Imidodiphosphinat-Liganden belegt. Die Resonanz der ipso-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen spalten in den ^{13}C -NMR-Spektren durch Kopplung zu nur einem Phosphoratom zu einem Dublett auf.



Die in Pentan unlösliche Verbindung **3** läßt sich aufgrund ihrer NMR-Spektren eindeutig als Produkt eines Substituentenaustauschs unter Erhalt der Ga–Ga-Bindung entsprechend der von uns gewünschten Reaktionsweise identifizieren. Sie wird in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 27% isoliert. Wieder weisen die nach hohem Feld verschobenen Resonanzen der Methinprotonen und -kohlenstoffatome [$\delta(^1\text{H}) = -0,62$; $\delta(^{13}\text{C}) = 9,2$] auf eine Koordinationszahl von vier an den Galliumatomen hin. Da eine coplanare Anordnung aller zentralen Atome nicht zu erwarten ist, sollten unabhängig von der verbrückenden oder terminalen Koordination durch die chelatisierenden Liganden bei Erhalt der Ga–Ga-Bindung die Phenylgruppen eines Phosphoratoms chemisch nicht äquivalent werden. In der Tat werden zwei Sorten von Phenylgruppen beobachtet, wobei interessanterweise die Resonanzen der an Phosphor gebundenen ipso-Kohlenstoffatome in einem Fall nur zu einem Dublett, im zweiten Fall durch Kopplung zu beiden Phosphoratomen zu einem Dublett von Dubletts aufspalten. Dies hängt möglicherweise mit der Konformation in den Chelatliganden und der Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von den Torsionswinkeln (Carplus-Conroy) [15] zusammen. In der Kristallstruktur (siehe unten) beobachtet man in jeder der C_2PNPC_2 -Gruppen zu den ipso-Kohlenstoffatomen zwei PNPC -Torsionswinkel in der Nähe von 180° (170 bis 177°) entsprechend einer großen $^3\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten und zwei Winkel, die mit Werten von 53 bis 73° kleinen $^3\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungen entsprechen. Die Chelatliganden

stehen annähernd senkrecht zueinander, und die kleinen Torsionswinkel beobachtet man zu den Phenylgruppen, die aufeinander zuweisen (C101, C211, C311 und C401, Abb. 1).

Synthese von Dialkyldi(imidotetraphenyldithiodiphosphinato)digallium (**5**)

Erwartungsgemäß sollte die Imidotetraphenyldithiodiphosphinsäure aufgrund der noch geringeren Tendenz zur Delokalisierung der negativen Ladung in ihrem Anion eine schwächere Säure als die entsprechende, zuvor eingesetzte Disauerstoffverbindung darstellen und damit eine noch geringere Eignung für die gewünschte Austauschreaktion besitzen. Tatsächlich führte ihre Umsetzung mit dem Digallan(**4**) zu einem unübersichtlichen Gemisch unbekannter Verbindungen, aus dem sich nur in sehr geringer Menge das Substitutionsprodukt **5** durch Umkristallisieren in reiner Form isolieren ließ. Wir versuchten daher, **5** durch gezielte Reaktion auf anderem Weg darzustellen.

Nach Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe ist bekannt, daß sich die oben erwähnten Dialkyldi(μ -carboxylato)digallium-Verbindungen, darunter insbesondere das Diacetato-Derivat **4**, hervorragend eignen, um durch Umsetzungen mit Lithiumverbindungen und unter Abscheidung von Lithiumacetat zu vielfältigen weiteren Dialkyldigallium-Derivaten zu gelangen [9]. Wir setzten daher das durch Deprotonierung der freien Säure mit *n*-Butyllithium leicht zugängliche Lithium-imidotetraphenyldithiodiphosphinat mit **4** um und isolierten die gesuchte Verbindung **5** in einer Ausbeute von 55% (Gl. (3)). Zwar sind erneut die Resonanzen der Methinwasserstoff- und -kohlenstoffatome der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen im Vergleich zum Edukt nach hohem Feld verschoben, wegen der geringeren Elektronegativität der koordinierenden Schwefelatome im Vergleich zu Sauerstoff fällt die Verschiebung mit $\delta(^1\text{H}) = 0,47$ und $\delta(^{13}\text{C}) = 12,1$ aber geringer aus als in **2** oder **3**. Wie in Gleichung (3) schematisch gezeigt, nimmt **5** eine andere Struktur als die entsprechende Sauerstoffverbindung **3** an, und alle Substituenten besetzen terminale Positionen. Aufgrund der Molekülsymmetrie werden aber wiederum zwei Sorten chemisch nicht-äquivalenter Phenylgruppen beobachtet. Die Resonanzen der ipso-Kohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren zeigen dabei ähnlich wie in **3** nur in einem Fall die Kopplung zu beiden Phosphoratomen, während sie im anderen Fall nur zu einem Dublett durch die $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung aufspalten. Das unterschiedliche Verhalten läßt sich erneut auf die Abhängigkeit der Kopplungskanten von den Torsionswinkeln in den C_2PNPC_2 -Gruppen zurückführen. Man beobachtet allerdings eine größere Schwankung der Winkel als in **3** mit Werten von 144 bis 179° (große Kopplung, C111, C201, C311 und

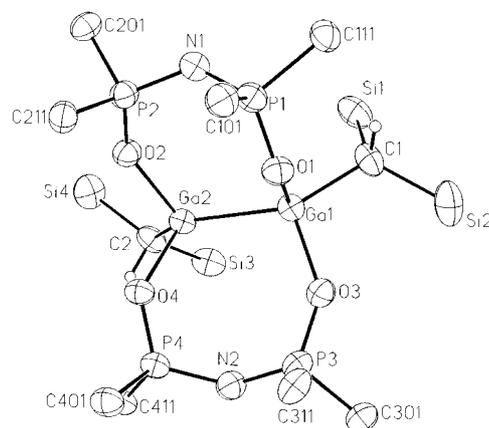
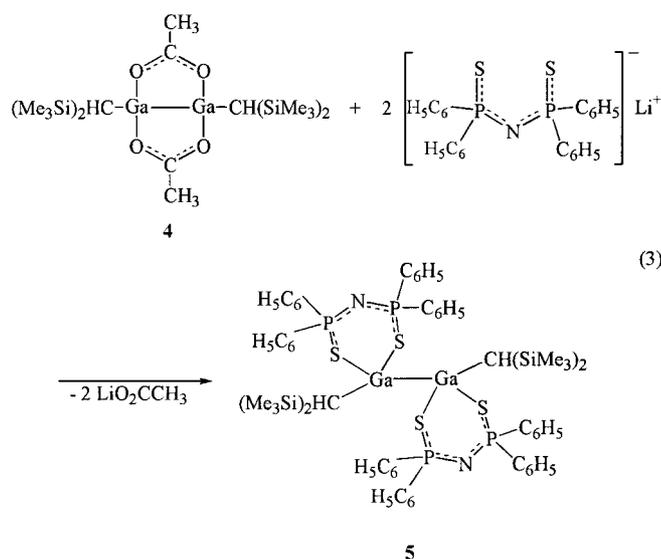


Abb. 1 Molekülstruktur von **3**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen der SiMe₃-Substituenten und Phenylgruppen mit Ausnahme der ipso-Kohlenstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

C411, Abb. 2) und 67 bis 102° (kleine koppelnde Wechselwirkung, C101, C211, C301 und C401).

Kristallstrukturbestimmungen von **3** und **5**

Für eine Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle von **3** bzw. **5** erhielten wir durch Umkristallisieren aus Diisopropylether bzw. Difluorbenzol bei 0 °C

bzw. –30 °C. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$, sie sind jedoch nicht isotyp. Die Kristalle von **3** schließen ein Molekül Diisopropylether je Formeleinheit ein, dessen C- und O-Atome vollständig anisotrop verfeinert wurden. Verbindung **5** kristallisiert mit 1,5 Mole-

Tabelle 1 Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von **3** und **5**

	3	5
Formel	C ₆₈ H ₉₂ Ga ₂ N ₂ O ₅ P ₄ Si ₄	C ₇₁ H ₇₈ F ₃ Ga ₂ N ₂ P ₄ S ₄ Si ₄
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$; No. 2 [16]	P $\bar{1}$; No. 2 [16]
Z	2	2
T/K	293(2)	193(2)
Dichte (g/cm ³)	1,225	1,326
a/pm	1349,6(3)	1375,50(10)
b/pm	1530,4(3)	1518,70(10)
c/pm	2055,2(4)	2158,0(2)
α /°	86,45(3)	86,632(8)
β /°	74,11(3)	71,668(9)
γ /°	67,82(3)	63,358(9)
V (10 ⁻³⁰ m ³)	3776,5(13)	3806,8(5)
μ /mm ⁻¹	0,907	1,012
Kristallabmessungen (mm)	0,3 × 0,6 × 0,5	0,5 × 0,26 × 0,22
Diffraktometer	AED 2	IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator	
Meßbereich	3,4 ≤ 2 θ ≤ 48°	4,6 ≤ 2 θ ≤ 52°
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-14 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 17 0 ≤ l ≤ 23	-16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 18 -26 ≤ l ≤ 26
Scan Modus (Exposures; $\Delta\phi$)	ω -2 θ	146; 1,3°
symmetrieunabhängige Reflexe	11869	13891 [R(int) = 0,0464]
Reflexe mit F > 4 σ (F)	9645	10163
Zahl der verfeinerten Parameter	782	820
Programm SHELXTL PLUS, SHELXTL-93 [17]; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Struktur Faktoren.		
R (F > 4 σ (F))	0,0435	0,0379
wR ² (alle Daten)	0,0753	0,1131
Max. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	0,503	0,802
Min. Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	-0,283	-0,556
R = $\sum F_o - F_c / \sum F_o $ (F > 4 σ (F))		
wR ² = $\{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (w(F_o^2)^2)\}^{1/2}$		

Die kristallographischen Daten der Verbindungen **3** und **5** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Nummern CCDC-132599 (**3**) und -132600 (**5**) hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB1 1EZ.

külen Difluorbenzol je Formeleinheit. Eines davon liegt allgemein und ist so fehlgeordnet, daß jedes Fluoratom zwei Positionen besetzt, während das zweite Lösungsmittelmolekül über ein Inversionszentrum fehlgeordnet ist und jedes Fluoratom ebenfalls zwei Positionen einnimmt. Die Atome des Lösungsmittels wurden hier nur isotrop verfeinert, H-Atome blieben unberücksichtigt. Tabelle 2 enthält die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung beider Verbindungen.

Die Molekülstrukturen von **3** und **5** sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Obwohl beide noch über intakte Ga–Ga-Bindungen verfügen, unterscheiden sich ihre Strukturen grundsätzlich. Während in der Sauerstoffverbindung **3** die beiden chelatisierenden Liganden verbrückende Positionen über der Ga–Ga-Bindung einnehmen, binden sie in dem Schwefelderivat **5** terminal an jeweils nur ein Ga-

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **3**

Ga1–Ga2	245,64(9)	Ga2–C2	200,4(3)
Ga1–C1	199,9(3)	Ga2–O2	194,4(2)
Ga1–O1	197,3(2)	Ga2–O4	197,9(2)
Ga1–O3	193,5(2)	O2–P2	151,6(2)
O1–P1	151,9(2)	O4–P4	151,8(2)
O3–P3	152,0(2)	P2–N1	158,7(2)
P1–N1	158,3(3)	P4–N2	158,1(3)
P3–N2	157,8(3)		
O1–Ga1–O3	92,48(9)	O2–Ga2–O4	94,79(9)
C1–Ga1–Ga2	134,6(1)	C2–Ga2–Ga1	136,35(9)
O1–Ga1–Ga2	105,02(7)	O2–Ga2–Ga1	106,13(7)
O3–Ga1–Ga2	107,68(6)	O4–Ga2–Ga1	104,56(6)
P1–O1–Ga1	129,3(1)	P3–O3–Ga1	142,7(1)
P2–O2–Ga2	142,3(1)	P4–O4–Ga2	131,6(1)
O1–P1–N1	116,6(1)	O3–P3–N2	117,8(1)
O2–P2–N1	117,6(1)	O4–P4–N2	117,0(1)
P1–N1–P2	131,9(2)	P3–N2–P4	135,7(2)

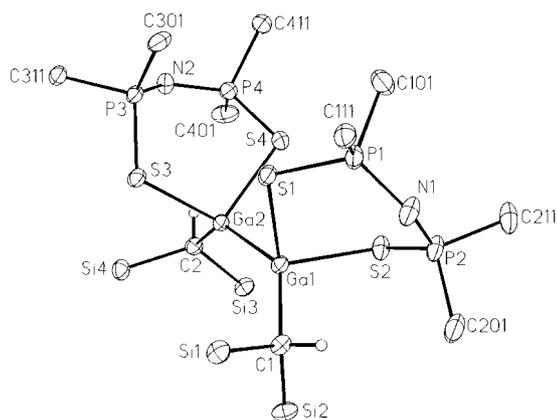


Abb. 2 Molekülstruktur von **5**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40% Wahrscheinlichkeit ein. Methylgruppen der SiMe₃-Substituenten und Phenylgruppen mit Ausnahme der ispo-Kohlenstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Atom. Dadurch entstehen zum einen zwei sieben-gliedrige, anellierte Heterozyklen, zum anderen liegen zwei sechsgliedrige, über die Ga-Atome miteinander verbundene Cyclen vor. Die Ga–Ga-Bindungslänge ist in der verbrückten Verbindung **3** (245,64 pm) erwartungsgemäß etwas kürzer als in **5** (249,90 pm). Aufgrund der Koordination durch die elektronegativen Substituenten sind sie kürzer als im Edukt **1** (254,1 pm) [5], im Vergleich zu den in der Einleitung erwähnten Carboxylat-verbrückten Derivaten (im Mittel 238 pm) aber deutlich verlängert [6, 7, 9]. Die letzten, sehr kurzen Bindungen lassen sich eindeutig auf den kleinen Biß der Carboxylato-Gruppe zurückführen. Die Ga–O- (195,8 pm im Mittel) [18] und Ga–S-Abstände (242,3 pm) [19] entsprechen Standardwerten aus der Literatur. Die Ga–O-Abstände gleichen denjenigen des in der Einleitung beschriebenen Acetylacetonato-Derivats [4], sind aber deutlich kürzer als üblicherweise in den Carboxylato-verbrückten Verbindungen beobachtet (>200 pm) [6, 7, 9]. Dies steht im Einklang mit der für die größeren Liganden zu erwartenden geringeren sterischen Spannung in den resultierenden Heterocyclen.

Die von einem Ga-Atom ausgehenden Ga–O-Bindungen in **3** stehen mit einem Winkel von im Mittel 93,6° annähernd senkrecht zueinander, allerdings weichen im Vergleich zu den Carboxylato-Derivaten die Ga–Ga–C-Gruppen mit Winkeln von 135,5° deutlicher von der Linearität ab. Auch die Bindungen eines Chelatliganden zu benachbarten Ga-Atomen stehen nicht mehr ideal auf Deckung, vielmehr besitzt das Molekül eine synclinale Konformation mit O–Ga–Ga–O-Torsionswinkeln von 32,0°. In der terminal koordinierten Schwefelverbindung nehmen die Substituenten nicht die sterisch günstigste *trans*-Position zueinander ein, sondern das Molekül hat ebenfalls eine synclinale Konformation mit einem C1–Ga1–Ga2–C2-Torsionswinkel von –47,5°. Auch bezüglich der an den Ga-Atomen beobachteten Bindungslängen und -winkel treten überras-

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **5**

Ga1–Ga2	249,90(5)	Ga2–C2	201,1(3)
Ga1–C1	200,5(3)	Ga2–S3	244,50(8)
Ga1–S1	243,10(8)	Ga2–S4	241,27(8)
Ga1–S2	240,47(8)	S3–P3	203,2(1)
S1–P1	202,2(1)	S4–P4	202,1(1)
S2–P2	203,2(1)	P3–N2	158,8(3)
P1–N1	159,6(3)	P4–N2	159,7(3)
P2–N1	158,8(3)		
S1–Ga1–S2	99,05(3)	S3–Ga2–S4	100,09(3)
C1–Ga1–Ga2	136,82(9)	C2–Ga2–Ga1	138,94(9)
S1–Ga1–Ga2	94,93(2)	S3–Ga2–Ga1	100,73(3)
S2–Ga1–Ga2	103,68(3)	S4–Ga2–Ga1	96,39(3)
P1–S1–Ga1	107,25(4)	P3–S3–Ga2	106,28(4)
P2–S2–Ga1	103,24(4)	P4–S4–Ga2	103,12(4)
N1–P1–S1	119,6(1)	N2–P3–S3	118,7(1)
N1–P2–S2	117,1(1)	N2–P4–S4	117,0(1)
P1–N1–P2	131,8(2)	P3–N2–P4	130,1(2)

schenderweise kaum Unterschiede im Vergleich zu **3** auf. Die Ga–Ga–C-Winkel betragen im Mittel 137,9°, die Ga–S-Bindungen weichen mit 99,6° etwas mehr von einer senkrechten Position zueinander ab. In beiden Verbindungen sind die Chelatliganden nicht planar.

Die freien Säuren besitzen unterschiedliche Strukturen im festen Zustand, wobei die Dithioverbindung in der N–H-Form [20, 21], die Sauerstoffverbindung in der O–H-Form vorliegt [21]. Diese unterschiedliche Bindung des aciden Wasserstoffatoms macht sich auch in unterschiedlichen P–N-Abständen bemerkbar, die in der Dithioverbindung Werte von 168 pm, in der Disauerstoffverbindung Werte von 153,5 pm annehmen. Dies wurde einem zunehmenden Doppelbindungscharakter der P–N-Bindungen zugeschrieben. Bemerkenswerterweise sind die P–N-Abstände der beiden hier untersuchten Verbindungen nahezu identisch (**3**: 158,2 pm; **5**: 159,2 pm; Winkel PNP 130 bis 136°). Im Zusammenhang mit den in **3** und **5** beobachteten P–O- (151,8 pm) bzw. P–S-Abständen (202,7 pm), die den Bindungslängen in den freien Säuren entsprechen (P–O: 151,9 pm) oder deutlich länger sind (P–S: 194 pm), deutet dies auf eine weitgehend delokalisierte Ladungsverteilung in beiden Liganden hin. Die Bindungslängen in den Disauerstoff-Liganden gleichen Werten, die zuvor bereits für Verbindungen mit dreiwertigen Aluminium-, Gallium- oder Indiumatomen in der Literatur beschrieben wurden [22], allerdings sind dort wegen der terminalen Koordination die P–N–P-Winkel kleiner.

Die Abstände der koordinierenden Atome in **3** und **5** (Biß der Liganden) unterscheiden sich kaum voneinander (O–O: 367,5 pm; S–S: 370,1 pm). Dennoch besetzen beide Liganden unterschiedliche Positionen an der Ga–Ga-Bindung. Somit beeinflusst offensichtlich der Biß nicht die Art der Koordination. Da, wie oben beschrieben, auch Abstände und Winkel an den Ga-Atomen kaum voneinander abweichen, sind Gründe für das unterschiedliche Koordinationsverhalten beider Liganden schwer auszumachen. Ein signifikanter Unterschied besteht in den Winkeln an den Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen. Durch die Brückenpositionen werden die Winkel an Sauerstoff auf 129,3 bis 142,7° sehr stark aufgeweitet, während an den Schwefelatomen kleinere Winkel von 103,1 bis 107,3° beobachtet werden. Sie spiegeln möglicherweise den stärker kovalenten Anteil an der Ga–S- im Vergleich zur Ga–O-Bindung und die geringe Hybridisierungsneigung des Schwefels wider. Vielleicht führt aber auch der für die terminale Koordination des Sauerstoffliganden notwendige kleine Biß von deutlich weniger als 300 pm [22, 23], wie er beispielsweise in einer monomeren Verbindung mit dreiwertigem Gallium vorliegt, zu einer so großen Spannung im Liganden, daß er die verbrückende Koordination bevorzugt. Der Biß des Schwefelliganden in **5** gleicht dagegen erwartungsgemäß eher dem Abstand der koordinierenden Atome in Verbindungen mit terminal koordinierten Zentralatomen [24].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet (Toluol und Diethylether über Na/Benzophenon, *n*-Pentan über LiAlH₄). Die Synthese von Tetragallan(4) **1** erfolgte nach Literaturangaben [5], diejenige von [(Me₃Si)₂CH]₂GaBr nach [13]. Imidotetraphenyldiphosphinsäure und Imidotetraphenyldithiodiphosphinsäure erhielten wir nach [25].

Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-imidotetraphenyldiphosphinato-O,O'-gallium (**2**) und 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-bis(μ-tetraphenyldiphosphinato-O,O')digallium (**3**):

Zu dem in 100 ml Toluol gelösten Digallan(4) **1** (0,650 g; 0,84 mmol) wird über eine Schüttelbirne portionsweise 0,698 g (1,67 mmol) feste Imidotetraphenyldiphosphinsäure unter starkem Rühren bei Raumtemperatur gegeben. Die Suspension wird anschließend für zwei Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 60 °C gerührt. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen und destilliert das Lösungsmittel vollständig im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 15 ml *n*-Pentan versetzt, wobei ein Teil des Produktes in Lösung geht. Der nach der Filtration auf der Fritte verbleibende Rückstand wird in 20 ml Toluol aufgenommen. Aus Pentan kristallisiert nach dem Aufkonzentrieren und Abkühlen auf –50 °C die farblose Monogalliumverbindung **2**, aus Toluol die ebenfalls farblose Digalliumverbindung **3**. Ausbeuten: 0,530 g (39%) von **2** und 0,298 g (27%) von **3**; die Kristalle von **3** schließen bis zu 0,3 Moleküle Toluol je Formeleinheit ein.

Charakterisierung von 2: Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 774, ber. 804,9 g/mol. – Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 243 °C.

¹H-NMR (C₆D₆; 300 MHz): δ = 8,03 (8H, m, ortho-CH von Phenyl); 7,04 (12H, m, meta- und para-CH von Phenyl); 0,25 (36H, s, SiMe₃); –0,48 (2H, s, GaCH). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 75,5 MHz): δ = 136,7 (d, ¹J_{PC} = 139,7 Hz, ipso-C von Phenyl); 131,6 (d, ²J_{PC} = 10,8 Hz, ortho-C von Phenyl); 131,4 (s, para-C von Phenyl); 128,2 (s, meta-C von Phenyl); 8,5 (GaC); 4,6 (SiMe₃). – IR (cm^{–1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1956 vw, 1919 vw, 1904 vw, 1817 vw, 1775 vw, 1676 vw, 1593 w (Phenyl); 1462 vs, 1377 vs (Nujol); 1308 w, 1290 w Ober-ton: ν_{as} + ν_sSiC₃; 1244 s, 1231 vs δ_sCH₃; 1179 w, 1157 vw δCH; 1128 s, 1086 s, 1065 s νPO, νPN; 1013 vs, 997 m, 976 w, 955 m δ_γCH; 841 vs, 783 vs, 752 vs ρCH₃; 721 vs, 694 vs, 671 s ν_{as}SiC₃ und νCSi₂; 625 vw, 617 vw ν_sSiC₃; 590 s, 550 vs νPC; 515 s, 490 sh, 453 w, 430 m, 411 w νGaC, νGaO; 351 vw, 334 vw, 322 vw, 299 vw δSiC.

Charakterisierung von 3: Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 307 °C.

¹H-NMR (C₆D₆; 500 MHz): δ = 8,16 und 7,66 (je 8H, m, ortho-CH von Phenyl); 7,15 und 6,73 (je 8H, m, meta-CH von Phenyl); 7,12 und 6,88 (je 4H, m, para-CH von Phenyl); 0,31 (36H, s, SiMe₃); –0,63 (2H, s, GaCH). – ¹³C NMR (C₆D₆, 125,8 MHz): δ = 136,6 (dd, ¹J_{PC} = 146,7 Hz, ³J_{PC} = 9,7 Hz, ipso-C von Phenyl, C111, C201, C301, C411); 135,6 (d, ¹J_{PC} = 133,8 Hz, ipso-C von Phenyl, C101, C211, C311, C401); 132,3 (d, ²J_{PC} = 10,4 Hz, ortho-C von Phenyl); 132,1 (d, ²J_{PC} = 11,1 Hz, ortho-C von Phenyl); 131,2 (d, ⁴J_{PC} = 2,1 Hz, para-C von Phenyl); 130,2 (d, ⁴J_{PC} = 2,5 Hz, para-C von Phenyl); meta-C durch Lösungsmittel überdeckt; 9,2 (s, GaC); 4,5 (s, SiMe₃). – ³¹P-NMR (C₆D₆; 202,5 MHz; 298 K): δ = 18,2. – IR (cm^{–1}; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1973 vw, 1902 vw, 1676 vw, 1591 w (Phenyl); 1462 vs, 1377 vs (Nujol); 1306 w, 1290 w Ober-ton: ν_{as} + ν_sSiC₃; 1244 vs δ_sCH₃; 1169 vw, 1155 vw δCH; 1127 vs, 1078 vs, 1065 vs, 1053 m νPO, νPN; 1026 m, 1015 m, 999 m, 949 m, 918 vw δ_γCH; 868 m, 843 vs, 829 s, 801 m, 781 w, 745 s ρCH₃; 725 vs, 692 s, 669 w ν_{as}SiC₃ und νCSi₂; 619 vw ν_sSiC₃; 569 s, 546 s νPC; 517 s, 480 m, 430 m, 422 sh νGaC, νGaO; 345 vw δSiC. – FD-MS-Spektrum (alle M⁺ in Übereinstimmung mit einem berechneten Isotopenmuster): m/z = 1290,2; 1292,0; 1293,2.

Gezielte Synthese von 2: 0,136 g (0,33 mmol) Imidotetra-phenyldiphosphinsäure werden in 20 ml Diethylether suspendiert und bei -50°C unter starkem Rühren mit der äquimolaren Menge (0,2 ml) einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Die Suspension wird über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich der Niederschlag löst; anschließend wird noch zwei Stunden gerührt. Die Mischung wird zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 0,160 g (0,34 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]galliumbromid in 20 ml Pentan getropft. Anschließend wird rasch auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt, wobei sich langsam LiBr als farbloser Feststoff abscheidet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und mit 20 ml *n*-Pentan aufgenommen. Aus der zunächst klaren Lösung fällt nach kurzer Zeit ein Feststoff aus, der abfiltriert wird. Aus dem eingeeengten Filtrat scheiden sich bei -50°C farblose Kristalle von **2** ab. Ausbeute: 0,131 g (48%).

Synthese von 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-1,2-bis(tetra-phenyldithiodiphosphinato-S,S')digallium (5): Zur Synthese des Intermediates **4** werden 0,212 g (0,27 mmol) Digallan(**4**) **1** in 25 ml *n*-Pentan gelöst und bei -50°C mit 31 μl (0,55 mmol) reiner Essigsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. In einem zweiten Kolben werden 0,245 g (0,55 mmol) Imidodithiodiphosphinsäure in 25 ml *n*-Pentan suspendiert und bei -20°C mit 0,34 ml (0,55 mmol) einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch für 2 h gerührt. Anschließend wird das Digalliumdiacetat **4** zu der auf -70°C gekühlten Suspension von Lithiumimidodithiodiphosphinat getropft. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionslösung für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Er wird in 25 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Kristallines Produkt von **5** erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und umkristallisieren aus 1,2-Difluorbenzol bei -30°C . Ausbeute: 0,203 g (55%). Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): 255°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 300 MHz): $\delta = 8,21$ und $7,75$ (je 8 H, m, ortho-CH von Phenyl); $7,15$ und $6,77$ (je 8 H, m, meta-CH von Phenyl); $7,10$ und $6,74$ (je 4 H, m, para-CH von Phenyl); $0,47$ (2 H, s, GaCH); $0,43$ (36 H, s, SiMe_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75,5 MHz): $\delta = 137,84$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 98,3$ Hz, ipso-C von Phenyl, C101, C211, C301, C401), $137,76$ (dd, $^1J_{\text{PC}} = 120,4$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 10,8$ Hz, ipso-C von Phenyl, C111, C201, C311, C411); $131,6$ (dd, Kopplungskonstanten nicht sicher zuzuordnen, ortho-C von Phenyl), $131,4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 17,4$ Hz, ortho-C von Phenyl), $130,5$ (s, para-C von Phenyl); $128,6$ (s, para-C von Phenyl); meta-C durch Lösungsmittel überdeckt; $12,0$ (s, GaC); $5,1$ (s, SiMe_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 ; 202,5 MHz; 298 K): $\delta = 35,1$. – IR (cm^{-1} ; Nujol-Verreibung; CsBr-Platten): 1973 vw, 1956 vw, 1904 vw, 1892 vw, 1811 vw, 1616 vw, 1588 vw, 1572 vw, 1505 m (Phenyl); 1464 vs, 1377 vs (Nujol); 1306 w, 1290 w Oberton: $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$; 1267 w, 1242 vs $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; 1204 s, 1173 m, 1159 m; 1103 s δ_{CH} , ν_{PS} , ν_{PN} ; 1026 w, 1009 m, 997 w, 972 w, 943 w $\delta_{\text{s}}\text{CH}$; 864 s, 845 vs, 829 vs, 799 m, 774 w, 745 s, 730 s ρCH_3 ; 718 vs, 702 vs, 689 vs, 673 m $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ und νCSi_2 ; 617 w $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$; 569 vs ν_{PC} ; 525 m, 500 m, 486 m, 451 vw, 440 vw, 428 vw ν_{GaC} ; 395 ν_{GaS} ; 311 w, 282 vw δSiC .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43 b, 1113.
- [2] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 139.
- [3] W. Uhl, R. Graupner, S. Pohl, W. Saak, W. Hiller, M. Neumayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 883.
- [4] W. Uhl, R. Graupner, I. Hahn, T. Spies, W. Frank, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 355.
- [5] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 289.
- [6] W. Uhl, I. Hahn, H. Reuter, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1425.
- [7] W. Uhl, T. Spies, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1661.
- [8] W. Uhl, I. Hahn, R. Wartchow, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 417.
- [9] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1999**, 2385.
- [10] W. Uhl, T. Spies, D. Haase, unveröffentlicht.
- [11] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Hrsg. N. Wiberg), Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [12] H. Binder, B. Brellocks, B. Frei, A. Simon, B. Hettich, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1049; S. Adams, M. Dräger, B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 173.
- [13] W. Uhl, M. Layh, G. Becker, K. W. Klinkhammer, T. Hildenbrand, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1547.
- [14] W. Uhl, I. Hahn, M. Koch, M. Layh, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 249, 33; W. Uhl, R. Gerding, F. Hannemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 937.
- [15] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- [16] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–London, 1989, vol. A.
- [17] *SHELXTL-Plus REL. 4.1*, Siemens Analytical X-RAY Instruments Inc., Madison, USA, **1990**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Structures*, Universität Göttingen, **1993**.
- [18] Einige Beispiele: C. C. Landry, C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1201; K. R. Breckell, S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 1659; J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, R. Fleischer, D. Stalke, *Organometallics* **1997**, 16, 3074; Q. Zhao, H.-S. Sun, W.-Z. Chen, Y.-J. Liu, X.-Z. You, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 159; S. Abram, C. Maichle-Mössmer, U. Abram, *Polyhedron* **1998**, 17, 131.
- [19] Ausführliche Diskussion der großen Zahl bekannter Verbindungen: W. Uhl, R. Gerding, I. Hahn, S. Pohl, W. Saak, H. Reuter, *Polyhedron* **1996**, 15, 3987.
- [20] P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 96, 77; S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, 37, 439.
- [21] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37 b, 1491.
- [22] V. Garcia-Montalvo, R. Cea-Olivares, D. J. Williams, G. Espinosa-Perez, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3948; B. Jirjahn, H. Hildebrandt, G. Heller, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52 b, 95.
- [23] Einige weitere homoleptische Verbindungen: C. S. Browning, D. H. Farrar, D. C. Frankel, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 241, 111; R. O. Day, R. R. Holmes,

- A. Schmidpeter, K. Stoll, L. Howe, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2443; N. Platzler, H. Rudler, C. Alvarez, L. Barkaoui, B. Denise, N. Goasdoue, M.-N. Rager, J. Vaissermann, J.-C. Daran, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 95.
- [24] Einige Beispiele für Komplexe mit dem S₂P₂N-Liganden: D. J. Williams, C. O. Quicksall, K. M. Barkigia, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2097; S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, *37*, 219; J. S. Casas, A. Castineiras, I. Haiduc, A. Sanchez, J. Sordo, E. M. Vazquez-Lopez, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2873; R. Rösler, C. Silvestru, G. Espinosa-Perez, I. Haiduc, R. Ceal-Olivares, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *241*, 47; P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1607; S. Bjornevag, S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand. A* **1982**, *36*, 195; O. Siiman, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1185.
- [25] F. T. Wang, J. Najdzionek, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1978**, *8*, 119.