

Hubert Schmidbaur und Hans-Friedrich Klein

Neue Wege zu Organogalliumhalogeniden, II¹⁾

Hydrogallierungsreaktionen²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 15. Oktober 1966)



Olefine addieren schon unter milden Bedingungen Dichlor- und Dibromgallan. Diese Umsetzungen sind erste Beispiele für Hydrogallierungsreaktionen. Sie liefern in hohen Ausbeuten Organogalliumhalogenide der Formel (RGaX₂)₂ mit Beispielen für R = C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₇H₁₅, c-C₆H₁₁ und X = Cl, Br. In allen Fällen erfolgt die Addition mit Anti-Markownikoff-Orientierung. Die Reaktionen des Dichlorgallans mit Dimethylbutadien, Styrol, Acetylen und Phenylacetylen verlaufen unübersichtlich. Aus Allylchlorid entsteht nach Hydrid-Halogenid-Austausch n-Propylgalliumdichlorid. Aceton wird von Dichlorgallan in Isopropoxygalliumdichlorid (1) übergeführt. Entsprechende Versuche mit Aceto- und Benzotriflür führten zu polymeren Additionsprodukten.



Hydroborierung und Hydroalanierung haben mannigfaltiges theoretisches Interesse gefunden und für die organische Chemie große präparative Bedeutung erlangt. Demgegenüber waren Hydrogallierungsreaktionen bisher unbekannt, da man bis vor kurzem keine Galliumhydride kannte, die bei Normalbedingungen ausreichend stabil sind. Mit dem inzwischen zugänglich gewordenen Dichlorgallan, HGaCl₂³⁾, und Dibromgallan⁴⁾, HGaBr₂, konnten jetzt auch Hydrogallierungsreaktionen studiert werden. In ersten Experimenten sollte die Anwendungsbreite dieses Reaktionstyps untersucht und eine etwaige spezifische Orientierung der Addition festgelegt werden.

Addition einfacher Olefine an Dichlorgallan, HGaCl₂

Äthylen

Bei der Umsetzung von Trimethylsilan mit Galliumtrichlorid bei -30° bildet sich eine Suspension von Dichlorgallan in Trimethylchlorosilan³⁾. Diese Mischung absorbiert bei langsamem Aufwärmen auf 0° zügig Äthylen, wobei sich der Niederschlag von HGaCl₂ auflöst. Nach Entfernen von (CH₃)₃SiCl kann durch Vakuumdestillation in hohen Ausbeuten reines Äthylgalliumdichlorid¹⁾ isoliert werden.



¹⁾ I. Mittel.: H. Schmidbaur und W. Findeiss, Chem. Ber. 99, 2187 (1966).

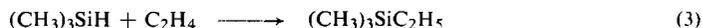
²⁾ Vorläufige Mittel.: H. Schmidbaur und H.-F. Klein, Angew. Chem. 78, 306 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 312 (1966).

³⁾ H. Schmidbaur, W. Findeiss und E. Gast, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 152 (1965).

⁴⁾ H. Schmidbaur, W. Findeiss und H.-F. Klein, unveröffentlicht.

Die gleiche Umsetzung läßt sich auch in Abwesenheit des Reaktionsvermittlers Trimethylchlorsilan oder in Petroläther als Lösungsmittel durchführen. Die Ausbeuten sind dabei jedoch geringer. Es ist demnach von Vorteil, HGaCl_2 nicht zu isolieren, sondern die Umsetzung nach (1) und (2) als Eintopfreaktion durchzuführen.

Der Einwand, wonach Äthylgalliumdichlorid eventuell durch Sekundärsplaltung von vorher aus Trimethylsilan und Äthylen gebildetem Trimethyläthylsilan mittels Galliumtrichlorid entstehen könnte, kann durch mehrere Argumente entkräftet werden.



Abgesehen davon, daß HGaCl_2 als Produkt der Reaktion nach Gl. (1) zweifelsfrei nachgewiesen werden kann³⁾, ist bekannt, daß Hydrosilylierungen unter den hier genannten milden Bedingungen nicht ablaufen und daß die GaCl_3 -Spaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ nicht selektiv an der C_2H_5 -Si-Bindung erfolgt¹⁾. Bei einem Ablauf nach (3) und (4) müßten in jedem Fall auch Methylgalliumdichlorid und Dimethyläthylchlorsilan gebildet werden:



Diese Produkte werden jedoch nicht gefunden.

Propylen

Propylen besitzt eine größere Tendenz zur Polymerisation als Äthylen. Diese stört in besonderem Maße, wenn die Addition im Gemisch von Dichlorgallan und Trimethylchlorsilan erfolgen soll. Hierbei treten beträchtliche Mengen an Polymerisat auf. Nur sehr wenig Polymeres erhält man jedoch, wenn man Propylen bei -20° in eine Suspension von 1 Teil HGaCl_2 in hundert Teilen Petroläther einleitet. In dieser für homogene Reaktionen nötigen Menge Petroläther entsteht Propylgalliumdichlorid sogar in 85–90-proz. Ausbeute:



Die engen Grenzen der Phasenumwandlungspunkte sowie das NMR-Spektrum des Produkts weisen auf das Vorliegen von reinem n-Propylgalliumdichlorid hin und schließen ein Isomerengemisch von Propyl- und Isopropyl-Verbindung aus. Zum gleichen Schluß führt das Resultat einer Spaltung des Produkts mit Jod in Äther, bei der nur n-Propyljodid gefunden wird:



Die Hydrogallierungsreaktion von HGaCl_2 mit Propylen verläuft demnach mit spezi-fischer *Anti-Markownikoff-Orientierung*.

n-Hepten-(1)

Als weiteres Beispiel für die Addition von Dichlorgallan an 1-Olefine haben wir n-Hepten-(1) eingesetzt. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie oben entstand zu etwa 90% ein einheitliches Reaktionsprodukt, das sich nach Zusammensetzung, NMR-Spektrum und Jodabbau als n-Heptylgalliumdichlorid erwies. Auch hier folgte die Anlagerung also dem Anti-Markownikoff-Prinzip.

Cyclohexen

Bei 0–5° setzte mit Cyclohexen eine exotherme Reaktion ein, die fast quantitative Ausbeuten an Cyclohexylgalliumdichlorid lieferte. Bei tiefen Temperaturen war dagegen keine Umsetzung zu beobachten. Cyclohexen erweist sich demnach hier, wie bei entsprechenden Hydroborierungs- und -alanierungs-Reaktionen, verglichen mit den offenkettigen Olefinen, als verhältnismäßig reaktionsträge. Hydrogallierungen erfolgen aber rascher als Hydroalanierungen, die oft erst bei weit höheren Temperaturen erzwungen werden können⁵⁾.

Addition einfacher Olefine an Dibromgallan

Die Ausdehnung der beschriebenen Hydrogallierungsreaktionen auf das zweite bisher bekannte Dihalogengallan, HGaBr_2 , ist ohne wesentliche Einschränkung möglich, wenn man dabei seiner etwas verminderten Stabilität (Zers.-Temp. $> -5^\circ$) Rechnung trägt.

Aus Dibromgallan und Äthylen, Propylen, n-Hepten-(1) bzw. Cyclohexen sind Äthyl-, n-Propyl-, n-Heptyl- bzw. Cyclohexyl-galliumdibromid leicht zugänglich. Die Ausbeuten sind meist befriedigend, aber geringer als beim Dichlorgallan, da HGaBr_2 die konkurrierende Polymerisation offenbar noch besser katalysiert als HGaCl_2 . Speziell im Falle des leicht polymerisierbaren Propylens bedarf es daher einiger besonderer Vorkehrungen. Bei Verwendung von Methylchlorid als Lösungsmittel und einem Unterschuß an Propylen (bezogen auf HGaBr_2) kann in 35–40-proz. Ausbeute n-Propylgalliumdibromid erhalten werden.

Versuche zur Addition von HGaCl_2 an konjugierte Olefine, Acetylene und Allylchlorid

2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)

Bei Versuchen zur Addition des Dichlorgallans an das Diolefin konnten trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen keine einheitlichen Produkte gewonnen werden. Es bildeten sich in der Regel unlösliche, polymere Massen, aus denen weder durch Kristallisation noch durch Destillation eindeutig charakterisierbare Substanzen erhältlich waren. Offenbar entstanden in allen Fällen gleichzeitig mehrere der möglichen Hydrogallierungsprodukte, die nicht auftrennbar waren. Die teilweise Polymerisation des Olefins stellte eine zusätzliche Erschwerung dar.

Styrol

Ähnliche Verhältnisse trafen wir bei den Umsetzungen von Styrol mit HGaCl_2 an. Wieder lief die Polymerisation des Olefins der Hydrogallierung den Rang ab.

Acetylen

Beim Einleiten von trockenem Acetylen in eine Suspension von Dichlorgallan in Petroläther entsteht nach kurzzeitiger Rotfärbung ein weißes festes Produkt. Dabei wird kein Wasserstoff entwickelt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich einigemale in sehr geringen Mengen ein kristallines Material isolieren, dessen eindeutige Charakterisierung an Substanzmangel scheiterte. Ein scharfes Protonensignal im NMR-Spektrum bei -30 Hz gegen int.

⁵⁾ R. Köster und P. Binger in *Advances inorg. Chem. Radiochem.* (H. J. Emeleus und A. G. Sharpe, Herausgeber) Vol. VII, S. 263ff., Acad. Press, New York 1965.

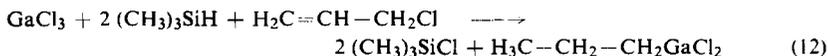
TMS in CCl_4 als Lösungsmittel deutet zwar auf eine galliumständige Alkylgruppe, wie etwa in einem $\text{Cl}_2\text{GaCH}_2\text{CH}_2\text{GaCl}_2$, hin, jedoch reichen die übrigen Daten noch nicht zu einer Bestätigung dieser Annahme aus. Die äußerst geringe Stabilität des vermutlich intermediär gebildeten Vinylgalliumdichlorids¹⁾ dürfte die Ursache für den unübersichtlichen Reaktionsverlauf zu fast ausschließlich polymeren, unlöslichen Produkten sein.

Phenylacetylen

Dunkelgefärbte, teerähnliche Produkte waren auch das Resultat von Umsetzungen von HGaCl_2 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$. Die Polymerisation scheint wie in den anderen Fällen alle anderen Reaktionen zu unterdrücken.

Allylchlorid

Das sehr unterschiedliche Reaktionsverhalten von Allylchlorid gegenüber Bor- und Aluminiumwasserstoffverbindungen ließ eine Untersuchung entsprechender Hydrogallierungsreaktionen besonders wünschenswert erscheinen. Vorversuche deuteten darauf hin, daß der Addition von Allylchlorid an Dichlorgallan (wie bei der Reaktion mit Dialkylaluminiumhydriden⁵⁾) ein Hydrid-Halogenid-Austausch nach (9) vorausgeht. Diesem Austausch konnte sich dann aber eine weitere Hydrierung des dabei gebildeten Galliumtrichlorids nach Gl. (10) \equiv (8) anschließen, wenn eine ausreichende Menge an Trimethylsilan zur Verfügung stand. Als Bestätigung dieser Annahme erhielten wir aus GaCl_3 , Allylchlorid und zwei Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ in der Tat hohe Ausbeuten an n-Propylgalliumdichlorid. Letzteres wurde wieder durch Jodabbau zu n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ identifiziert.

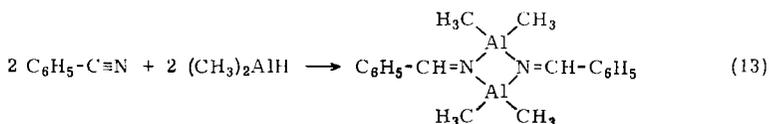


Das nach Gl. (12) erwartete Trimethylchlorsilan wurde zu 97% isoliert, die durch Jodspaltung aus $\text{C}_3\text{H}_7\text{GaCl}_2$ gewonnene Menge an n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ belief sich auf 83%.

Die ganze Umsetzung läßt sich in bequemer Weise als Eintopfreaktion durchführen.

Addition von HGaCl_2 an Nitrile und Ketone

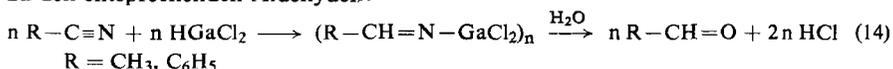
Verbindungen des Wasserstoffs mit einem Element der dritten Gruppe des Periodensystems können sich an $\text{N}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen addieren⁵⁾. Die Produkte sind zum Teil destillierbar und können in hohen Ausbeuten gewonnen werden. Im Falle der Reaktion von Benzotrinitril mit Dimethylaluminiumhydrid^{5,6)} entsteht eine metallierte Schiffsche Base, deren dimer aufgebaute Moleküle ein Aluminium-Stickstoff-Vierringssystem enthalten:



⁶⁾ J. E. Lloyd und K. Wade, J. chem. Soc. [London] 1965, 2662.

Acetonitril und Benzonitril

Die Addition von Dichlorgallan an diese beiden Nitrile ergab demgegenüber unter den gewählten Bedingungen gelbe bis braune, offenbar polymere Produkte, die sich nicht unzersetzt destillieren lassen. Die Hydrolyse der Produkte führte aber jeweils zu den entsprechenden Aldehyden:

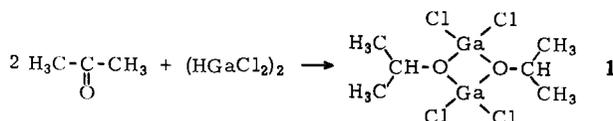


Die Rohprodukte der Reaktion waren nicht völlig solvatfrei zu erhalten. Daher konnten analytische Bestimmungen nur zur Festlegung des Atomverhältnisses Ga/Cl herangezogen werden. Die erhaltenen Werte ergaben das erwartete 1:2-Verhältnis.

Aceton

Die $\text{>C}=\text{O}$ -Doppelbindung ist bekanntlich zur Addition an $\text{>B}-\text{H}$ - und $\text{>Al}-\text{H}$ -Bindungen befähigt^{5,7)}. Entsprechende Reaktionen mit $\text{>Ga}-\text{H}$ -Bindungen waren unbekannt.

Bei der Umsetzung von Dichlorgallan mit Aceton in Petrolätherlösung bei -20° läuft unter Wärmeentwicklung eine rasche Reaktion ab, die in hohen Ausbeuten zu einem flüssigen, destillierbaren Produkt der Bruttoformel $\text{C}_3\text{H}_7\text{OGaCl}_2$ führt (90%). Diese Verbindung erweist sich nach NMR-Spektrum und Molgewichtsbestimmung als dimeres Isopropoxygalliumdichlorid. Auf Grund der Analogien zu anderen^{1,8)} Alkoxy- und Siloxy-galliumdihalogeniden muß für sie eine verbrückte Struktur mit vorgliedrigem Ringsystem (1) angenommen werden:



Im NMR-Spektrum zeigt **1** erwartungsgemäß ein Dublett und ein Septett mit relativen Flächen von 6:1. Der hydrolytische Abbau liefert Isopropylalkohol (IR-, NMR-Vergleichsspektren).

Damit ist gezeigt, daß Galliumhydride auch zur Hydrogallierung von Carbonylverbindungen befähigt sind.

Eigenschaften der Organogalliumdihalogenide

Die Schmelz- und Siedepunkte der neu hergestellten Verbindungen enthält Tab. 2. Sie sind farblose, stark feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, die zu Alkan, Galliumhydroxid und Halogenwasserstoffsäure hydrolysiert werden. Im NMR-Spektrum zeigen die Substanzen komplizierte Multipletts, wie sie für n-Propyl-, n-Heptyl- bzw. Cyclohexylgruppen typisch sind⁹⁾.

Wir danken dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Unterstützung.

⁷⁾ H. C. Brown, Hydroboration, W. A. Benjamin, New York 1962.

⁸⁾ H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler, Chem. Ber. 97, 255 (1964).

⁹⁾ Vgl. Handbücher der NMR-Spektroskopie.

Beschreibung der Versuche

Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und Produkte wurden alle Versuche unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Dichlor- und Dibromgallan: Die für die Hydrogallierungsreaktionen benötigten Dihalogen-gallane mußten für die einzelnen Ansätze jeweils im Reaktionskolben frisch dargestellt werden. Zwei für Mengen und Ausbeuten typische Ansätze sind im folgenden aufgeführt.

HGaCl₂: In einem 50-ccm-Zweihalskolben werden 8.80 g *Galliumtrichlorid* (50.0 mMol) unter Stickstoffatmosphäre und bei magnetischem Rühren im Laufe einer Stde. bei -20° mit 3.8 g *Trimethylsilan* (51.2 mMol) umgesetzt. Falls nicht im Eintopfverfahren weitergearbeitet wird, kann jetzt i. Vak. das gebildete Trimethylchlorosilan abgezogen und in einer Kühlfalle ausgefroren werden. Es finden sich 5.4 g Kondensat in der Falle (99%), das sich NMR-spektroskopisch leicht als $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ identifizieren läßt. Im Kolben verbleiben 7.08 g einer farblosen kristallinen Substanz (101%) vom Schmp. 29° (Zers.) (Lit.³⁾: $29-31^{\circ}$, Zers.). Dieser Rückstand wird für Umsetzungen in Lösungsmitteln nun mit vorgekühlten Portionen des gewählten Solvens versetzt und darin gelöst bzw. suspendiert.

HGaBr₂: Analog aus 10.43 g *Galliumtribromid* (33.8 mMol) und 2.50 g *Trimethylsilan* (34.0 mMol) bei -50° . Nach sechsmaligem Erwärmen der Mischung auf -20° und nachfolgendem Wiederabkühlen auf -50° hat alles GaBr₃ zu farblosen Kristallen von *HGaBr₂* durchreagiert. Das gebildete Trimethylbromosilan kann bei $-20^{\circ}/1$ Torr im Laufe einer Stde. abgezogen und umkondensiert werden. In der Kühlfalle finden sich 5.06 g Kondensat (98%). Als Rückstand im Kolben verbleibt wieder etwas mehr als die ber. Menge Rohprodukt, nämlich 7.85 g (101%). Zers.-P. -5° .

HGaBr₂ (230.5) Ber. Br 69.32 Ga 30.24 Gef. Br 69.81 Ga 28.85

Dieses Produkt muß für Arbeiten im Lösungsmittel mit diesem bei -50° versetzt werden, um Zersetzung zu vermeiden. Beim Einleiten von *Trimethylamin* in eine äther. Lösung von *HGaBr₂* entsteht eine 1:1-Additionsverbindung, die sich nach Abziehen des Äthers i. Vak. aus kaltem Benzol umkristallisieren läßt.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HGaBr}_2$ (289.5) Ber. Br 55.18 Ga 24.07 Gef. Br 55.70 Ga 23.81

Die Lage des Protonensignals im NMR-Spektrum (gegen Benzol als Standard und Lösungsmittel) stimmt mit Literaturangaben gut überein¹⁰.

Hydrogallierungsreaktionen

In dem Kolben mit dem frisch dargestellten *Dihalogen-gallan* wird das unter Kühlung eingebrachte Lösungsmittel innig mit den Kristallen verrührt und das Gemisch langsam mit der entsprechenden Menge *Olefin* versetzt. Bei Reaktionen mit dem zersetzlichen Dibromgallan empfiehlt sich auch eine Vorkühlung der olefinischen Komponente im Tropftrichter. Gasförmige Olefine werden in die Reaktionsmischung eingeleitet, bis alles Dihalogen-gallan aufgelöst ist. Zur Beendigung der Umsetzungen wird bei -20° noch etwa 1 Stde. weitergerührt und anschließend auf Raumtemp. aufgewärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kann das Produkt durch Destillation gereinigt werden. Einzelheiten über Ansätze und Ausbeuten gibt die Tab. I.

Dichlorgallan und Allylchlorid: 10.7 g *GaCl₃* (61 mMol) und 4.6 g *Trimethylsilan* (61 mMol) werden zu *Dichlorgallan* umgesetzt. Zu der entstandenen Suspension von *HGaCl₂* in $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wird bei -30° sehr langsam eine Lösung von 4.6 g *Trimethylsilan* in 4.7 g *Allylchlorid* (je 61 mMol) getropft. Die Wärmeentwicklung der Reaktion ist beträchtlich. Nach

¹⁰⁾ N. N. Greenwood und A. Storr, J. chem. Soc. [London] 1965, 3426.

Tab. 1. Daten für die Durchführung der Hydrogallierungsreaktionen

Produkt	GaCl ₃		(CH ₃) ₃ SiH		Petroläther ccm	Olefin		Reakt.- temp.	Ausb. ^{a)}		%	
	g	mMol	g	mMol		g	mMol		g	mMol		
C ₂ H ₅ GaCl ₂	1.	6.88	39.1	2.91	39.2	b)	— ^{e)}	—	−20°	6.0	35.4	90
	2.	7.31	41.5	3.10	41.7	120	— ^{e)}	—	−20°	4.08	24.0	58
n-C ₃ H ₇ GaCl ₂		10.96	62.2	4.65	62.7	80	— ^{e)}	—	−20°	10.1	54.8	88
n-C ₇ H ₁₅ GaCl ₂		7.80	44.3	3.30	44.4	40	4.35	44.3	−20°	9.65	40.3	91
c-C ₆ H ₁₁ GaCl ₂		4.41	25.0	1.87	25.2	60	2.08	25.0	0–5°	4.90	22.0	87
d)		3.91	22.2	1.65	22.2	50	1.82	22.2	0°	4.67	20.8	94
GaBr ₃												
C ₂ H ₅ GaBr ₂		5.1	16.5	1.23	16.7	100	— ^{e)}	—	−30°	3.34	12.9	78
n-C ₃ H ₇ GaBr ₂	1.	10.8	35.0	2.60	35.0	70	— ^{e)}	—	−30°	1.05	3.85	11
	2.	11.3	36.5	2.72	36.6	80 ^{e)}	— ^{e)}	—	−30°	3.02	13.2	36
n-C ₇ H ₁₅ GaBr ₂		8.4	27.1	2.02	27.2	40	2.67	27.1	−30°	4.06	12.3	46
c-C ₆ H ₁₁ GaBr ₂		9.3	30.2	2.26	30.4	50	2.52	30.2	−5°	3.62	11.5	38
d)		5.4	17.5	1.30	17.5	30	1.44	17.5	−5°	5.05	16.1	92

a) Ausbeuten an destilliertem Produkt, bez. auf GaCl₃ bzw. GaBr₃.b) (CH₃)₃SiCl als Lösungsmittel.c) CH₂Cl₂ als Lösungsmittel.

d) Hydrogallierung des Cyclohexens im Eintopfverfahren.

e) Nicht quantitativ verfolgt.

Tab. 2. Schmelz- und Siedepunkte sowie Analysen der dargestellten Alkylgalliumdihalogenide

Produkt	Schmp.	Sdp. ₁	Mol.-Gew.	Gallium		Halogen	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
C ₂ H ₅ GaCl ₂	44–45°	64–66°	169.7	41.08	41.5	41.79	41.6
n-C ₃ H ₇ GaCl ₂	39–40°	120–122°	183.7	37.95	38.0	38.60	38.5
n-C ₇ H ₁₅ GaCl ₂	−31 bis −30°	158–160°	263.9	29.07	29.6	29.57	29.8
c-C ₆ H ₁₁ GaCl ₂	67–69°	142°	223.8	31.15	31.7	31.69	31.8
C ₂ H ₅ GaBr ₂	51–52°	98°	258.6	26.96	27.0	61.81	61.3
n-C ₃ H ₇ GaBr ₂	37–39°	118–121°	272.6	25.51	24.6	58.72	57.1
n-C ₇ H ₁₅ GaBr ₂	−12 bis −11°	157–159°	352.8	21.20	21.2	48.62	48.4
c-C ₆ H ₁₁ GaBr ₂	61–62°	148–150°	312.7	22.30	22.4	51.11	51.6

Beendigung der Umsetzung können i. Vak. 13.4 g Trimethylchlorsilan (121 mMol) abgezogen werden. Im Kolben hinterbleibt kristallines *n*-Propylgalliumdichlorid (NMR). Die Spaltung des Produkts mit Jod in Äther liefert *n*-Propyljodid. Ausb. 8.6 g (83%) (IR, NMR).

Dichlorgallan und Acetonitril bzw. Benzonitril: Aus *Dichlorgallan* und den beiden *Nitrilen* entstehen bei äquimolaren Ansätzen mit starker Wärmeentwicklung braune zähe Produkte wechselnder Zusammensetzung. Durch Hydrolyse und nachfolgende Destillation bzw. Wasserdampfdestillation lassen sich *Acetaldehyd* bzw. *Benzaldehyd* isolieren und nachweisen (Geruch, NMR, IR).

Dichlorgallan und Aceton: Aus 7.9 g GaCl₃ (45 mMol) und 3.4 g (CH₃)₃SiH (45 mMol) wird bei −20° *Dichlorgallan* hergestellt und i. Vak. vom Nebenprodukt (CH₃)₃SiCl befreit. Nach Zugabe von 30 ccm auf −10° vorgekühltem Petroläther wird unter Rühren mit 2.6 g *Aceton* (45 mMol) versetzt, wobei das Reaktionsgut auf −20° gehalten wird. Nach einer Stde. wird das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 7.8 g 1 (88%), Sdp.₁ 95–97° (Ölbad nicht über 130°!).

[(CH₃)₂CHOGaCl₂]₂ (399.4) Ber. Cl 35.91 Ga 34.91 Gef. Cl 36.01 Ga 34.90

NMR (Tetramethylsilan innerer Standard, CCl₄): δCH₃ −81 Hz (Dublett), δCH −264 Hz (Septett), *J*(H-C-C-H) = 6.0 Hz.

Bei der Hydrolyse der Verbindung wird *Isopropylalkohol* gebildet, der nach Extraktion IR- und NMR-spektroskopisch identifizierbar ist. Gallium und Chlor sind im Hydrolysat komplexometrisch bzw. argentometrisch erfaßbar.

Jodspaltung von Organogalliumdihalogeniden: Zur Spaltung der Ga—C-Bindung in RGaX_2 -Verbindungen wird die ber. Menge *Jod* als äther. Lösung zur Lösung der Substanz getropft. Anschließend läßt man so lange unter Rückfluß sieden, bis sich die braune Farbe fast ganz aufgehellt, und gießt dann in Wasser, das die ber. Menge Natriumhydrogencarbonat enthält, um die durch Hydrolyse des Galliumtrihalogenids entstehende Säure zu neutralisieren. Ein evtl. vorhandener geringer Überschuß von Jod wird mit einigen Tropfen Thiosulfat reduziert. Wasserdampfdestillation, Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Destillation liefern das *Alkyljodid* (60—80%, bez. auf das ursprünglich eingesetzte Galliumtrihalogenid). Dessen Identifizierung erfolgt durch Siedepunkt, Brechungsindex und NMR-Spektroskopie.

Hydrogallierung von Cyclohexen im Eintopfverfahren: Zu einer Suspension einer abgewogenen Menge von wasserfreiem GaBr_3 (Tab. 1) in Petroläther, die 20% mehr als die ber. Menge *Cyclohexen* enthält, wird bei -10° langsam die äquiv. Menge *Trimethylsilan* gegeben. In exothermer Reaktion wird das GaBr_3 rasch verbraucht und in *Cyclohexylgalliumdibromid* umgewandelt. Nebenprodukt ist Trimethylbromsilan. Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches liefert reine Produkte (Tab. 1).

In gleicher Weise kann aus GaCl_3 *Cyclohexylgalliumdichlorid* gewonnen werden. Hier genügt eine Arbeitstemperatur von 0° .

[437/66]