

Hubert Schmidbaur, Johann Weidlein, Hans-Friedrich Klein und Kurt Eiglmeier

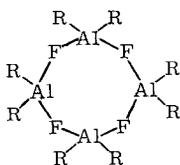
## Präparative und spektroskopische Studien an Dialkylgalliumfluoriden<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg und dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Stuttgart (T. H.)

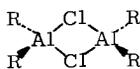
(Eingegangen am 4. Dezember 1967)

Dimethyl- und Diäthylgalliumfluorid wurden aus den entsprechenden Trialkylgalliumäthern und Trimethylzinnfluorid oder Bortrifluorid-ätherat in guten Ausbeuten dargestellt. Nach analytischen und spektroskopischen Untersuchungen liegen in den flüssigen Verbindungen und in ihren Lösungen trimere Moleküle vor, denen ein planares sechsgliedriges Ringsystem aus drei vierbindigen Galliumatomen und drei zweibindigen Fluoratomen zugrunde liegt.

Die im Prinzip schon länger bekannten Dialkylaluminiumfluoride<sup>2,3)</sup> bilden nach neueren Untersuchungen<sup>1,4,5)</sup> Moleküle mit nahezu planaren achtgliedrigen Ringsystemen, bestehend aus vier vierbindigen Aluminiumatomen und vier zweibindigen Fluoratomen (A).



A



B (R = Alkyl, Aryl)

Diese Molekülgröße und -gestalt weicht sehr stark von derjenigen der anderen Dialkylaluminiumhalogenide mit schwereren Halogenen ab. Letztere treten, soweit dies heute bekannt ist, ausschließlich als *Dimere* mit viergliedrigem Ringsystem auf (z. B. B).

<sup>1)</sup> Vorläuf. Mitteil.: H. Schmidbaur, H. F. Klein und K. Eiglmeier, *Angew. Chem.* **79**, 821 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 806 (1967).

<sup>2)</sup> K. Ziegler und R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **608**, 1 (1967); K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster und H. Lehmkühl, *Angew. Chem.* **67**, 213 (1955).

<sup>3)</sup> H. Jenkner, *Chemikerzeitung* **1962**, 527 und 563, sowie *Dtsch. Bundes-Pat.* 972855 (1959), 948975 (1956), 1009630 (1957) u. 977309 (1965), *C. A.* **53**, 4133 u. 21667 (1959); **54**, 2455 (1960).

<sup>4)</sup> A. W. Laubengayer und G. F. Lengnick, *Inorg. Chem.* **5**, 503 (1966).

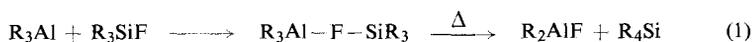
<sup>5)</sup> J. Weidlein und V. Krieg, *J. organometall. Chem.* **11**, 9 (1968).

Angeregt von diesen überraschenden Ergebnissen<sup>5)</sup> haben wir jetzt, in Fortführung von Untersuchungen über Komplexverbindungen von Aluminiumalkylen mit Trialkylfluorsilanen<sup>6)</sup>, Synthese und Struktur der bisher wenig beachteten Dialkylgalliumfluoride<sup>7,8)</sup> etwas eingehender studiert. Dies ergänzt zugleich unsere Arbeiten über Alkylgalliumhalogenide<sup>9-11)</sup>.

Dialkylaluminiumfluoride werden nach *Ziegler* und Mitarbb.<sup>2)</sup> am besten aus Dialkylaluminiumchloriden und Natriumfluorid in Xylol dargestellt. In gewissen Fällen kann aber auch die Umsetzung der Fluoride des Bors<sup>2)</sup>, Aluminiums<sup>2,3)</sup>, Siliciums<sup>3)</sup> und Zinks<sup>3)</sup> mit Aluminiumalkylen vorteilhaft sein<sup>3,6)</sup>. (Hierbei werden zuweilen besonders reine Produkte gewonnen.) Diäthylgalliumfluorid ist als einziges bisher bekanntes Diorganogalliumfluorid nach einer Variante des *Ziegler*schen Verfahrens synthetisiert worden<sup>7)</sup>. Es fehlen jedoch Angaben über Molekülgröße und -struktur. Dialkylindiumfluoride wurden erst kürzlich von *Clark* und *Pickard* erstmals beschrieben<sup>12)</sup>.

### Darstellungsmethoden

Zur Synthese von Dialkylgalliumfluoriden geht man im Laboratorium zweckmäßig von den leicht zu handhabenden Trialkylgallium-ätheraten aus. Andere Dialkylgalliumhalogenide werden normalerweise auch aus  $R_3Ga$ -Verbindungen gewonnen<sup>7)</sup>, so daß die *Ziegler*sche Methode hier keine Vorteile bringt, solange nicht eine Synthese von  $R_2GaCl/RGaCl_2$ -Gemischen im größeren Maßstab durchgeführt werden kann. Zur Fluorierung von Galliumtrialkylen sind nach unseren Erfahrungen zwar Organozinnfluoride, aber nicht mehr Organogermanium- oder Organosiliciumfluoride geeignet. Während Aluminiumtrialkyle von letzteren über die Zwischenstufe einer 1:1-Komplexverbindung hinweg<sup>6)</sup> noch glatt fluoriert werden (Gl. (1)), sind bei  $R_3Ga/R_3SiF$ -Gemischen schon die Komplexverbindungen nicht mehr nachweisbar (2).



Dampfdruckmessungen und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gaben keine Anhaltspunkte dafür, daß die Fluoratome der Silankomponente zu einer zusätzlichen Bindung herangezogen werden.

Trimethylzinnfluorid wird von Trimethyl- und Triäthylgallium schon bei Raumtemperatur rasch und vollständig alkyliert. Als leicht auftrennbare Reaktionsprodukte

<sup>6)</sup> *H. Schmidbaur* und *H. F. Klein*, *Angew. Chem.* **78**, 750 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 726 (1966).

<sup>7)</sup> *J. J. Eisch*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3830 (1962).

<sup>8)</sup> *H. C. Clark* und *A. L. Pickard*, 152. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1966, Abstracts of Papers; *Transact. New York Acad. Sci.* **29**, 47 (1966).

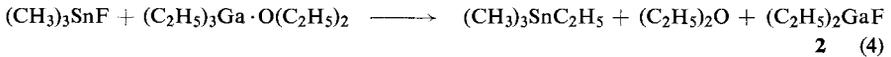
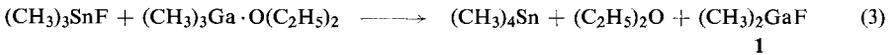
<sup>9)</sup> *H. Schmidbaur* und *W. Findeiß*, *Chem. Ber.* **99**, 2187 (1966); *Angew. Chem.* **76**, 752 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 696 (1964).

<sup>10)</sup> *H. Schmidbaur* und *H. F. Klein*, *Chem. Ber.* **100**, 1129 (1967); *Angew. Chem.* **78**, 306 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 312 (1966).

<sup>11)</sup> *B. Armer* und *H. Schmidbaur*, *Chem. Ber.* **100**, 1521 (1967); *Angew. Chem.* **78**, 305 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 313 (1966).

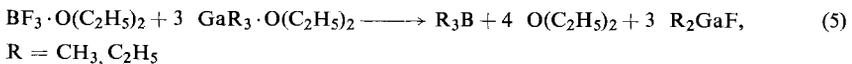
<sup>12)</sup> *H. C. Clark*, *Transactions New York Acad. Sci.* **29**, 47 (1966), *C. A.* **67**, 6943 (1967); *H. C. Clark* und *A. L. Pickard*, *J. organometall. Chem.* **8**, 427 (1967).

entstehen Dimethyl- bzw. Diäthylgalliumfluorid und Tetramethyl- bzw. Trimethyl-äthylstannan:



Die vermutlich intermediär auftretenden 1:1-Komplexe der Reaktanten sind weder zu beobachten noch zu isolieren. Die Umsetzung verläuft wegen ihres heterogenen Charakters recht gemäßigt ab. Bei längeren Reaktionszeiten und Temperatursteigerungen kann als störende Nebenreaktion ein Äthyl-Methyl-Austausch beobachtet werden, der die Produkte verunreinigt. Der Einsatz von Ausgangsmaterialien mit ein und derselben Alkylgruppe, etwa von Triäthylzinnfluorid und Triäthylgallium, löst dieses Problem.

Ein Fluorierungsmittel, mit dem in homogener Reaktion eine momentane Umsetzung zu erreichen ist, bietet sich im Bortrifluorid-ätherat an<sup>2)</sup>. Nach Gleichung (5)



konnten jeweils hohe Ausbeuten an **1** oder **2** erhalten werden. Die destillative Aufarbeitung bereitet auch hier keine Schwierigkeiten.

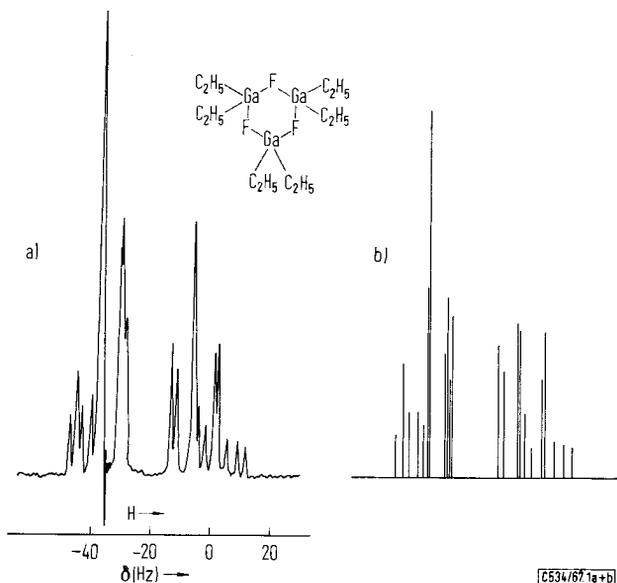
### Eigenschaften

Dimethyl- und Diäthylgalliumfluorid stellen bei Normalbedingungen farblose, viskose Flüssigkeiten dar, die beim Abkühlen (oft erst nach längerer Unterkühlung) kristallisieren. Im Vakuum sind sie unzersetzt destillierbar. Es bedarf jedoch nicht der unverhältnismäßig hohen Badtemperaturen wie bei den analogen Dialkylaluminiumfluoriden<sup>2,4,5)</sup>, um eine zügige Destillation aufrecht zu erhalten. **1** und **2** sind gut löslich in Diäthyläther, Petroläther, Cyclohexan, Benzol und Methylenchlorid. Auch in Wasser scheinen die Verbindungen sich zunächst ohne Reaktion aufzulösen. Die Lösungen reagieren aber deutlich sauer (pH ~2.5). Erst bei längerem Stehenlassen wird Niederschlagsbildung und schließlich Gasentwicklung beobachtet. In Benzol wird kryoskopisch in beiden Fällen dreifaches Formelgewicht gefunden, so daß **1** und **2** als *Trimere* (R<sub>2</sub>GaF)<sub>3</sub> zu formulieren sind. Dimethylgalliumchlorid bildet dagegen *dimere* Moleküle<sup>11,13)</sup>, ebenso wie Dimethylaluminium- und Dimethylindiumchlorid<sup>8,12)</sup>.

### Protonenresonanzspektren

**1** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum seiner benzolischen Lösungen nur ein einziges Signal. Die Protonen von **2** erscheinen als A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Multipllett, dessen Parameter durch Vergleich mit berechneten Werten gut auszusondern sind (Abbild. 1a,b und Tab. 1). Das Erscheinungsbild der Spektren bleibt mit geringen Verschiebungen auch bei wäßrigen

<sup>13)</sup> G. E. Coates, „Organometallic Compounds“, 2. Aufl., S. 144, Methuen, London 1960.



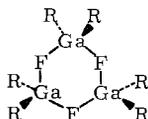
Abbild. 1a und 1b. Protonenresonanzspektrum von Diäthylgalliumfluorid (**2**) (in Benzol) und berechnetes Kontrollspektrum (Zahlenwerte siehe Tab. 1)

Tab. 1. NMR-Parameter von **1** und **2** (in Hz bei 60 MHz, 30°)

	Lösungs- mittel	Standard	$\delta\text{CH}_3$	$\delta\text{CH}_2$	$J(\text{HCCH})$
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaF] <sub>3</sub>	Benzol	TMS ext.	+37.0	—	—
	Wasser	TMS ext.	+17.5	—	—
	CCl <sub>4</sub>	TMS int.	-62.7	-29.0	8 ± 0.1
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> GaF] <sub>3</sub>	Benzol	TMS ext.	-37.5	-4.4	8 ± 0.1
	Wasser	TMS ext.	-66.0	-28.0	8 ± 0.1

Lösungen der Substanzen gewahrt. Das Singulett von **1** erschien etwas verbreitert; die Halbwertsbreite zeigte keine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Auch bei -30° war noch keine Aufspaltung zu sehen.

Die Spektren deuten, bei Ausschluß der Möglichkeit eines sehr raschen Ligandenaustausches, die strukturelle Identität aller 6 Alkylgruppen in den Trimeren an. Daraus muß auf eine sehr symmetrische Struktur geschlossen werden, und dafür bietet sich vor allem ein ebenes Sechseck an:



Ein gewellter Sechsring wäre nach dem NMR-Spektrum nur zulässig, wenn durch raschen Konfigurationswechsel eine Äquilibration von axialen und äquatorialen Positionen erfolgte.

1 und 2 zeigten im Gegensatz zu  $(\text{CH}_3)_2\text{AlF}$  keine  $^1\text{H}$ -C-M- $^{19}\text{F}$ -Kopplung. Es ist jedoch möglich, daß diese Wechselwirkung den veränderten Valenzwinkeln und Quadrupol- bzw. Spinmomenten (Al/Ga) zum Opfer fällt. Ein Oligomeren-Gleichgewicht mit raschem Platzwechsel der Fluoratome ist weniger wahrscheinlich, aber nicht ausgeschlossen.

Es bleibt weiter auch die Frage unbeantwortet, ob die in Lösung nachgewiesene trimere Struktur auch im flüssigen und festen Zustand der Reinsubstanz erhalten bleibt. Die hohe Viskosität der Flüssigkeit deutet, ähnlich wie bei den  $\text{R}_2\text{AlF}$ -Verbindungen<sup>2)</sup>, auf hohe zwischenmolekulare Kräfte hin, die u. a. bei der Destillation durch übersteigerte Badtemperaturen überwunden werden müssen. (Dieser Effekt ist bei den Aluminiumverbindungen offenbar noch viel stärker ausgeprägt.) In Anbetracht der hohen Lösegeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln und der Kristallisationsfähigkeit der  $\text{R}_2\text{GaF}$ -Verbindungen nehmen wir jedoch an, daß die trimere Struktur auch im flüssigen und festen Zustand erhalten bleibt. Die Schwingungsspektren der Flüssigkeiten unterstützen diese Anschauung.

### IR- und Raman-Spektren

Die Abbildd. 2 und 3 zeigen die IR-Spektren, 4 und 5 die Raman-Spektren der beiden Dialkylgalliumfluoride. Die Tab. 3 und 4 enthalten die genauen Frequenzwerte, die geschätzten relativen Intensitäten sowie die geschätzten Depolarisationsgrade. Die Zuordnung der Banden geschah zum Teil durch Vergleich mit Schwingungsspektren anderer galliumorganischer Verbindungen<sup>14-18)</sup> sowie mit Hilfe eines Teils der von Müller und Dehnicke<sup>19)</sup> angegebenen Schwingungskordinaten. Bei dem dort angeführten  $\text{Al}_3\text{N}_3$ -Sechsring ist nur Al durch Ga und N durch F zu ersetzen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Dialkylgalliumfluoride zeigen, daß sich alle Alkylgruppen dieser dreifach assoziierten Verbindungen in völlig äquivalenten Positionen befinden. Alkylbrücken, wie sie z. B. in Trimethyl- und Triäthylaluminium nachgewiesen werden konnten<sup>20,21)</sup>, sind damit ausgeschlossen. Diese Ergebnisse sprechen für einen ringförmigen Aufbau mit einem  $\text{Ga}_3\text{F}_3$ -Grundgerüst. Für einen solchen  $\text{Ga}_3\text{F}_3$ -Sechsring kommen drei Modelle in Betracht:

1. Der ebene Sechsring (Symmetrie  $\text{D}_{3h}$ )
2. Der in der Sesselform gewellte Sechsring (Symmetrie  $\text{C}_{3v}$ )
3. Der in der Wannenform gewellte Sechsring (Symmetrie  $\text{C}_s$ )

14) J. R. Hall, L. A. Woodward und E. A. V. Ebsworth, *Spektrochim. Acta* [London] **20**, 1249 (1964); G. E. Coates und A. J. Downs, *J. chem. Soc.* [London] **1964**, 3353.

15) J. Chouteau, G. Davidovics, F. d'Amato und L. Savidan, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **260**, 2759 (1965).

16) F. Oswald, *Z. analyt. Chem.* **197**, 309 (1963).

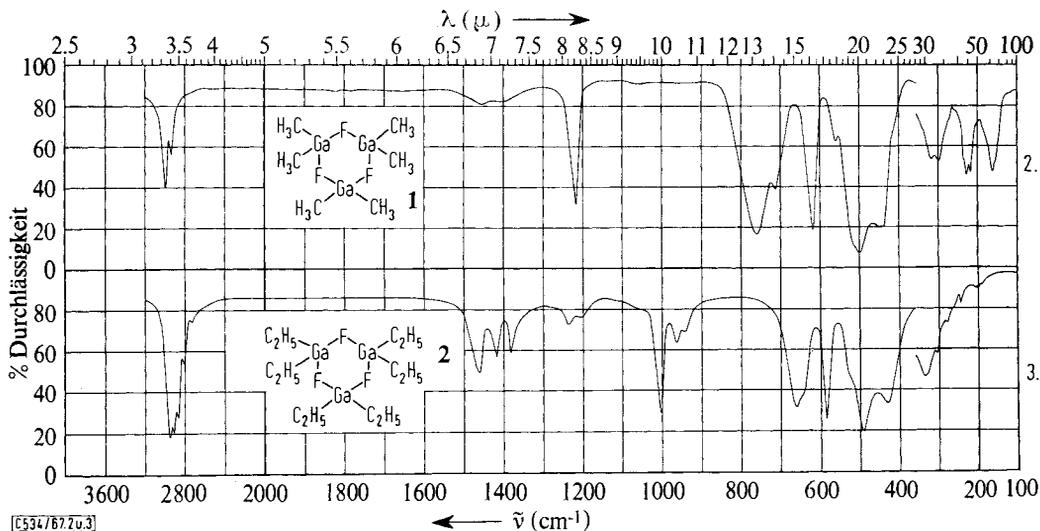
17) J. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometallic Chem.*, im Druck.

18) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **79**, 942 (1967).

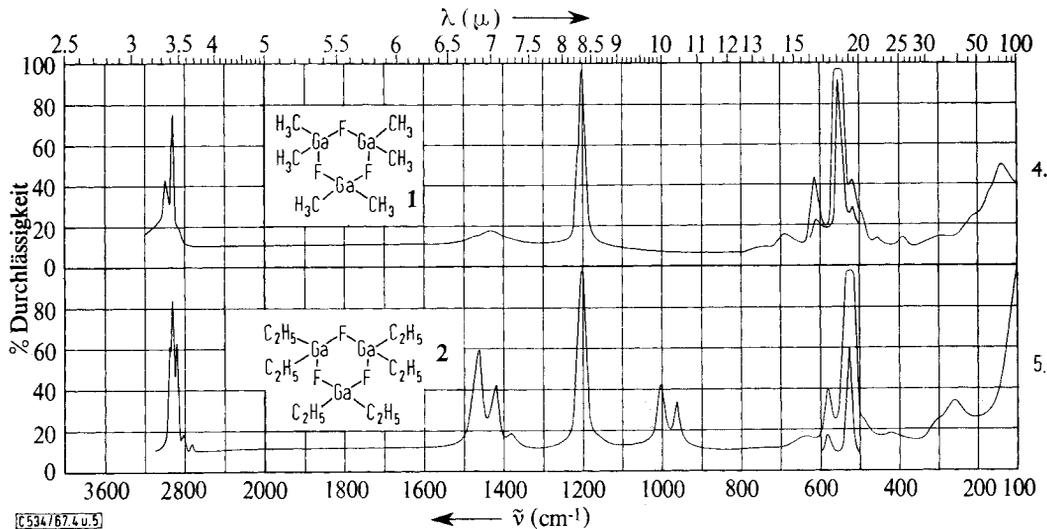
19) J. Müller und K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **348**, 261 (1966).

20) E. G. Hoffmann, *Z. Elektrochem.* **64**, 616 (1960).

21) R. G. Vranka und E. L. Amma, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3121 (1967).



Abbild. 2 und 3. Infrarotspektren von Dimethylgalliumfluorid (1) (oben) und Diäthylgalliumfluorid (2) (unten)



Abbild. 4 und 5. Raman-Spektren von Dimethylgalliumfluorid (1) (oben) und Diäthylgalliumfluorid (2) (unten)

In Tab. 2 sind die Gesamtzahlen der für die drei Modelle zu erwartenden Schwingungen sowie die Verteilung auf IR- und Raman-Spektrum zusammengestellt. Dabei sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die Eigenschwingungen der Alkylgruppen zunächst abgetrennt und für die Berechnung der Schwingungen des Grundgerüsts nur die  $\alpha$ -C-Atome berücksichtigt worden.

Tab. 2. Vergleich der Zahl der für die verschiedenen Symmetrien zu erwartenden Schwingungen

Symmetrie	IR	RE	IR + RE
$D_{3h}$	9	14	17
$C_{3v}$	17	17	17
$C_s$	30	30	30

Wie aus der Zahl der beobachteten Frequenzen ersichtlich ist, kann das Modell mit der Symmetrie  $C_s$  aufgrund der geforderten hohen Zahl von Schwingungen ausgeschlossen werden. Die Unterscheidung der Modelle mit den Symmetrien  $C_{3v}$  und  $D_{3h}$  ist mit Hilfe des Alternativverbotes möglich. Für die Symmetrie  $C_{3v}$  müssen alle im Raman-Spektrum beobachteten Frequenzen auch im IR-Spektrum gefunden werden; im Gegensatz dazu gilt für die Symmetrie  $D_{3h}$  teilweise Alternativverbot: Schwingungen der Klassen  $A'_1$  und  $E''$  bzw.  $A''_2$  sind nur im RE erlaubt bzw. nur im IR aktiv, während Schwingungen der Klasse  $E'$  in beiden Spektren auftreten müssen. Dieses Alternativverbot findet man in den Spektren der Dialkylgalliumfluoride bestätigt. Es soll zunächst im Bereich der  $GaC_2$ -Valenzschwingungen zwischen 500–630/cm aufgezeigt werden, obgleich es hier nicht so augenfällig in Erscheinung tritt.

In diesem Bereich werden in den IR- und Raman-Spektren nahezu frequenzgleich liegende Banden gefunden (IR 618/RE 611 und IR 559/RE 550/cm (1) bzw. IR 589/RE 580 und IR 528/RE 525/cm (2)), so daß die in der Sesselform gewellte Sechsringstruktur mit der Symmetrie  $C_{3v}$  (wo IR- und Raman-Linien koinzidieren müssen) für das  $Ga_3F_3$ -Grundgerüst der Dialkylgalliumfluoride dadurch allein nicht auszuschließen ist. Zweifelsfrei gehören die sehr starken Raman-Banden bei 550 (1) und 525/cm (2) aufgrund ihres hohen Polarisationsgrades den symmetrischen  $GaC_2$ -Valenzbewegungen an. Die frequenzhöher liegenden, sehr starken IR-Absorptionen bei 618 (1) und 589/cm (2) können ebenso zwanglos den asymmetrischen  $GaC_2$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die Auswahlregeln fordern nun bei Vorliegen der Symmetrie  $C_{3v}$  mit den zuletzt angeführten starken IR-Banden koinzidierende Raman-Linien, welche teilweise polarisiert sein müssen. Die in Frage kommenden Raman-Frequenzen mittlerer Intensität bei 611 (1) und 580/cm (2) sind aber deutlich depolarisiert (Depolarisationsgrad nahezu 1), sie können daher nur unter der Annahme eines ebenen  $Ga_3F_3$ -Sechsringes mit der Symmetrie  $D_{3h}$  zugeordnet werden, und zwar den nur im RE beobachtbaren asymmetrischen Valenzbewegungen der Klasse  $E''$ . Die starken IR-Absorptionen bei 618 (1) und 589/cm (2) gehören demnach den nur im IR-aktiven asymmetrischen  $GaC_2$ -Valenzschwingungen der Klasse  $A''_2$  an. Die mit den sehr starken Raman-Linien bei 550 (1) und 525/cm (2) ( $\nu_s GaC_2$  in  $A'_1$ ) nahezu frequenzgleichen IR-Banden bei 559 (1) und 528/cm (2) werden den symmetrischen  $GaC_2$ -Valenzbewegungen der Klasse  $E'$  zugeordnet. Sie sollten neben den Valenzfrequenzen der Klasse  $A'_1$  auch im Raman-Spektrum beobachtet werden können, werden aber von diesen sehr intensiven Linien zweifellos überdeckt. Weiterhin können als Argument für die ebene Form mit der Symmetrie  $D_{3h}$  die beiden Raman-Linien schwächer bis mittlerer Intensität bei 389 (1) und 265/cm (2) angeführt werden. Sie besitzen im IR-Spektrum kein Pendant und gehören aufgrund ihres hohen Polarisationsgrades Schwingungen der Klasse  $A'_1$  an. Wir ordnen diese Banden den symmetrischen

Tab. 3. IR- und Raman-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Dimethylgalliumfluorid (1), Symmetrie  $D_{3h}$ 

[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaCl] <sub>2</sub> <sup>a)</sup>		[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaF] <sub>3</sub> (1)		Depolari- sationsgrad	Schwin- gungstyp <sup>b)</sup>	Klasse <sup>b)</sup>
IR	Inten- sität	IR	Inten- sität			
2965	st	2984	st	—	vasCH <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> '
—	—	—	—	2975	vasCH <sub>3</sub>	E''
2900	st-m	2922	st-m	2922	vsCH <sub>3</sub>	E'
—	—	—	—	2912	vsCH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> '
1445	s (br)	1447	s (br)	1440	δasCH <sub>3</sub>	E'
1388	s	1395	s	—	δasCH <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> '
1204	st	1218	st	1214	δsCH <sub>3</sub>	E'
—	—	—	—	1201	δsCH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> '
745	ss	755	ss	760	ρCH <sub>3</sub>	E'
705	Sch	710	st	—	ρCH <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> '
—	—	—	—	693	ρCH <sub>3</sub>	E''
604	st	618	ss	—	vasGaC <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> '
—	—	—	—	611	vasGaC <sub>2</sub>	E'
545	m	559	s-m	—	vsGaC <sub>2</sub>	E'
—	—	—	—	550	vsGaC <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> '
—	—	—	—	518	vPulsGa <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> '
—	—	511	Sch	—	—	—
—	—	498	ss	501	ss (Sch)	E'
—	—	439	st	455	s (br)	A <sub>1</sub> ' + E'
—	—	—	—	389	s-m	A <sub>1</sub> '
—	—	308	s-m	—	—	—
—	—	297	s-m	293	s (br)	A <sub>2</sub> ' + E'
—	—	228	s-m	225	ss	A <sub>1</sub> ' + E'
—	—	217	s-m	—	δGa <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> '
—	—	162	s-m	165	δGaC <sub>2</sub>	E'
—	—	—	—	140	sss (Sch)	E''
—	—	—	—	—	m	E''

a) Symmetrie  $D_{2h}^{111)}$ b) Nur für 1 und  $D_{3h}$ !Tab. 4. IR- und Raman-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Diäthylgalliumfluorid (2), Symmetrie  $D_{3h}$ 

IR	Intensität	RE	Intensität	Depolari- sationsgrad	Schwingungstyp	Klasse
2943	ss	2935	st (Sch)	0.85	vasCH <sub>3</sub>	
2906	ss	2902	ss	0.5	vasCH <sub>2</sub> + vsCH <sub>3</sub>	
2872	st	2872	st	0.26	vsCH <sub>2</sub>	
2815	s-m	2815	s	p	vsCH <sub>3</sub>	
2732	ss	2733	s	p	vsCH <sub>2</sub>	
1463 } 1458 }	st-m	1460	st	0.87	δasCH <sub>3</sub>	
1418	m	1418	st-m	0.90	δasCH <sub>2</sub>	
1379	m	1378	s	p	δsCH <sub>3</sub>	
1232 } 1203 }	s-m	1203	ss	0.58	δCH <sub>2</sub>	
1004	st	1002	st-m	0.95	ρCH <sub>3</sub>	
962 } 940 }	s-m	963	m	0.48	vC-C	
662 } 646 }	st	638	s (br)	dp	ρCH <sub>2</sub>	
589	st	—	—	—	vasGaC <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> '
—	—	580	m	etwa 1	vasGaC <sub>2</sub>	E''
528	Sch	—	—	—	vsGaC <sub>2</sub>	E'
—	—	525	ssst	0.45	vsGaC <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> '
—	—	—	—	—	vPulsGa <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> '
490	ss	484	s (Sch)	—	—	—
429	st	430	ss	—	vGa <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	E'
317	m	—	—	—	—	—
305	s-m (Sch)	310	sss (Sch)	—	—	—
—	—	—	—	—	δasGaC <sub>2</sub>	E'' + E'
—	—	—	—	—	δGa <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> ' + E'
278	s (Sch)	—	—	—	δsGaC <sub>2</sub>	E'
—	—	265	s-m	0.53	δsGaC <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> '
245 } um 200 }	ss } sss }	—	—	—	δGa <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	E'

$\text{GaC}_2$ -Deformationsbewegungen,  $\delta_s \text{GaC}_2$ , zu. Der erhebliche Unterschied läßt sich plausibel mit einer wesentlich höheren Kopplung der Ga-F- und der Ga- $\alpha$ -C<sub>2</sub>-Schwingungen bei der Methyl- gegenüber der Äthylverbindung erklären. In Einklang damit steht die Tatsache, daß sämtliche Ga- $\alpha$ -C<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen des Methylprodukts frequenzhöher zu finden sind als beim Äthylprodukt.

Die hohe Polarität der Ga-F-Bindung bedingt, daß die zugehörigen Valenzschwingungen ( $\text{Ga}_3\text{F}_3$ -Ringschwingungen) in den IR-Spektren der Dialkylgalliumfluoride mit sehr großer, in den Raman-Spektren jedoch nur mit sehr geringer Intensität zu beobachten sind. Dasselbe Verhalten ist auch bei den tetrameren Dialkylaluminiumfluoriden (Alkyl = Methyl und Äthyl) gefunden worden<sup>5)</sup>. Trotzdem kann, zumindest bei der Methylverbindung, das für die Symmetrie  $D_{3h}$  geforderte Alternativverbot auch im Bereich dieser  $\text{Ga}_3\text{F}_3$ -Valenzschwingungen beobachtet werden: Die Raman-Bande schwacher bis mittlerer Intensität bei 518/cm (**1**) kann, da sie polarisiert ist und im IR-Spektrum kein Gegenüber besitzt, nur der totalsymmetrischen  $\text{Ga}_3\text{F}_3$ -Ringpulsation in der Klasse  $A'_1$  angehören. Die weiteren, von den Auswahlregeln für die Symmetrie  $D_{3h}$  geforderten  $\text{Ga}_3\text{F}_3$ -Ringschwingungen der Klasse  $E'$  (siehe auch Schwingungsbilder<sup>19)</sup>) werden im IR-Spektrum des Dimethylgalliumfluorids mit sehr großer Intensität bei 511/498 und 439/cm, im Raman-Spektrum mit sehr geringer Intensität bei 501 und 455/cm beobachtet. In den entsprechenden Spektren des Diäthylgalliumfluorids sind nur diese  $\text{Ga}_3\text{F}_3$ -Ringschwingungen der Klasse  $E'$  zu finden (490 und 429/cm im IR sowie 484 und 430/cm im RE); sie liegen nur geringfügig frequenztiefer als im Methylprodukt, so daß auch die (nur Raman-aktive) Ringpulsation der Klasse  $A'_1$  im Bereich zwischen 500 und 520/cm erwartet werden kann, im Raman-Spektrum des trimeren  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaF}$  aber zweifellos von der bei 525/cm liegenden, sehr starken Linie der symmetrischen  $\text{GaC}_2$ -Valenzschwingung überdeckt wird.

Zum Vergleich wurde für die Zuordnung der Eigenschwingungen der Alkylgruppen beim Dimethylgalliumfluorid das Schwingungsspektrum des monomeren Trimethylgalliums<sup>14)</sup> herangezogen, welches ebenfalls die Symmetrie  $D_{3h}$  besitzt. Auch hier spricht die gute Übereinstimmung von beobachteten Frequenzwerten mit den Vergleichsdaten für das Vorliegen der Symmetrie  $D_{3h}$  beim Fluorprodukt. Bei der Zuordnung der Äthylfrequenzen des Diäthylgalliumfluorids dienen das IR-Spektrum des (im Dampf) monomeren Triäthylgalliums<sup>15, 16)</sup> (Symmetrie  $D_{3h}$ ), sowie die IR-Spektren und Raman-Spektren der ebenfalls trimeren Verbindungen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaN}_3$ <sup>17)</sup> und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaSCN}$ <sup>18)</sup> als Hilfsmittel.

Die erhaltenen Ergebnisse stehen auch in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von IR-Untersuchungen am  $[(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}]_2$ , soweit die  $\nu(\text{GaC}_2)$ -Schwingungen betroffen sind<sup>11)</sup>. Diese Werte sind zum Vergleich in Tab. 3 mit aufgenommen, beziehen sich aber auf die Symmetrie  $D_{2h}^*$ .

Dem Direktor der Anorganisch-chemischen Laboratorien der Univ. Stuttgart, Prof. Dr. J. Goubeau, sind wir für die Bereitstellung der IR- und Raman-Geräte zu Dank verpflichtet. Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

\*<sup>1)</sup> *Anm. b. d. Korr.* (15. 3. 68): Über eine später gefundene tetramere Form von  $(\text{CH}_3)_2\text{GaF}$  vgl. H. Schmidbaur und H. F. Klein, *Chem. Ber.* **101**, 2278 (1968), nachstehend.

## Beschreibung der Versuche

*Trimethylgalliumätherat* wurde durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von Galliumtrichlorid mit Methyllithium dargestellt, *Triäthylgalliumätherat* dagegen durch die Reaktion von Triäthylaluminium mit Galliumtrichlorid. *Trimethylzinnfluorid* ist aus Trimethylzinnchlorid zugänglich. *Trimethylfluorsilan* entsteht aus Bis-trimethylsilyl-sulfat und Natriumfluorid.

*Umsetzungen:* Bei der Vermischung von *Trimethylfluorsilan* mit den *Galliumtrialkylen* oder ihren Ätheraten wird bei Raumtemp. keine Reaktion beobachtet. Bei der Aufarbeitung werden die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen. Ein 1:1-Gemisch von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  und  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht die charakteristischen Veränderungen, die bei den Gemischen von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$  festgestellt wurden<sup>6)</sup>. Eine Komplexbildung ist damit nicht angezeigt.

### *Dimethylgalliumfluorid (1)*

a) Zur Suspension von 23.8 g *Trimethylzinnfluorid* (0.128 Mol) in 100 ccm Diäthyläther werden 28.5 g *Trimethylgallium-ätherat* (0.128 Mol) getropft. Unter kräftigem magnetischem Rühren wird der Bodenkörper im Laufe eines halben Tages fast völlig aufgelöst. Nach Filtration von ungelösten Verunreinigungen durch eine Umkehrfritte und Destillation über eine kurze Brücke erhält man im Anschluß an einen Vorlauf von Äther und Tetramethylzinn 13.9 g **1** (91%) vom Sdp.<sub>20</sub> 75° und Schmp. 20–22°. Tetramethylzinn ist im äther. Vorlauf IR- und NMR-spektroskopisch identifizierbar.

b) 25g *Trimethylgallium-ätherat* (0.123 Mol) werden in 100 ccm Äther unter Rühren im Laufe von 2 Std. mit 6.3 g (39.7 mMol) *Bortrifluorid-ätherat* versetzt. Das entweichende Trimethylboran wird in Kühlfallen kondensiert und mit Triäthylamin gebunden. Nach weiteren 2 Std. kräftigem Rühren wird fraktioniert destilliert. Nach Resten von Trimethylboran und Diäthyläther gehen 12.5 g **1** (85%) über. Vor dem Auseinandernehmen der Apparaturen muß alles  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  mit einem Stickstoffstrom in die Fallen getrieben sein, sonst besteht Entzündungsgefahr. Der Nachweis des Nebenprodukts gelingt wieder spektroskopisch.

*Diäthylgalliumfluorid (2):* Wie für **1** beschrieben, entstehen aus 4.12 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnF}$  (18.3 mMol) und 4.40 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (19.4 mMol) in 20 ccm Äther 2.2 g **2** (82%) vom Sdp.<sub>1</sub> 92–94° und Schmp. –19 bis –18°.

Ebenso werden aus 45.5 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (0.241 Mol) und 11.5 g  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (80.5 mMol) in 200 ccm Äther 31.5 g **2** (90%) gewonnen.

		Mol.-Gew.		C		H		Ga	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
<b>1</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Ga}_3\text{F}_3$	356.2	365.4	20.31	20.20	5.52	5.10	56.69	56.84
<b>2</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Ga}_3\text{F}_3$	440.1	443.2	32.73	32.91	6.81	(7.94)*)	47.53	47.63

\*) Streuende Werte.

### *Schwingungsspektren*

Die IR-Spektren wurden zwischen 300 und 3500/cm in kapillarer Schicht zwischen CsBr-Scheiben bzw. im Bereich 70–300/cm zwischen Lupolen-Scheiben mit Geräten der Firma Beckman IR 11 und IR 12 aufgenommen. Zur Handhabung der Substanzen wurde ein von Müller und Dehnicke entwickelter Heber<sup>19)</sup> benutzt. Die Raman-Spektren wurden in normalen Zylinderküvetten, in welche die Dialkylgalliumfluoride direkt eindestilliert wurden, mit dem selbstregistrierenden Gerät der Firma Applied Physics Corp. Modell Cary 81 aufgenommen.