

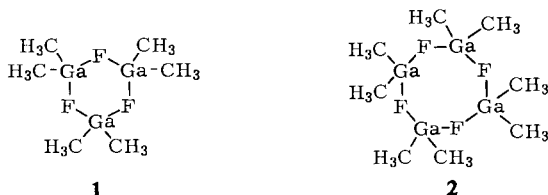
Hubert Schmidbaur und Hans-Friedrich Klein

Notiz über eine tetramere Form des Dimethylgalliumfluorids

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 24. Januar 1968)

Dimethylgalliumfluorid wird bei Anwendung aller bisher beschriebenen Darstellungsverfahren in Form eines *Trimeren* der Formel **1** erhalten¹⁾. Nach mehrwöchigem Lagern der so gewonnenen Präparate im *kalten* Laboratorium (5–15°, 2 bis 3 Wochen) wandeln sich diese aber, wie nun beobachtet, zwar spontan, aber sehr langsam in eine zweite, thermodynamisch offenbar stabilere Form um. Aus dem im geschlossenen Kolben vorhandenen Gasraum scheiden sich zentimeterlange farblose Nadeln ab, die sich in Schmp., IR-Spektrum und Molekulargewicht von **1** deutlich unterscheiden. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß nunmehr ein *Tetrameres* der wahrscheinlichen Formel **2** vorliegt.



Dieser Befund ist insofern nicht allzu verwunderlich, als auch bei den isoelektronischen Verbindungen Dimethylaluminiumfluorid, Dimethylgalliumhydroxid und Dimethylgermaniumoxid die tetrameren Formen sich als die beständigeren erweisen^{2–4)}. Der trimeren Form **1** kommt daher eine unerwartete Sonderstellung innerhalb der betrachteten Reihe zu.

Beschreibung der Versuche

5 g frisch dest., flüssig-viscoses *Dimethylgalliumfluorid*¹⁾ werden in einem 50-ccm-Kolben verschlossen für 2–3 Wochen bei 5–15° gelagert. Von den Gefäßwänden her wachsen in den Gasraum hinein lange farblose Nadeln der Modifikation **2** (Ausb. 3.5 g = 60%), Schmp. 27.5–28°. Bei Animpfen des viscosen Materials mit einem Kristall **2** und weiterem zweitägigem Stehenlassen bei 10° kristallisiert auch dieses fast vollständig durch.

$C_8H_{24}Ga_4F_4$ (474.7) Ber. C 20.31 H 5.10

Gef. C 20.08 H 5.04 Mol.-Gew. 476 und 483 (kryoskop. in Benzol)

- 1) H. Schmidbaur, J. Weidlein, H. F. Klein und K. Eiglmeier, Chem. Ber. **101**, 2268 (1968), vorstehend.
- 2) J. Weidlein und V. Krieg, J. organomet. Chem. **11**, 9 (1968).
- 3) M. E. Kenney und A. W. Laubengayer, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4839 (1964); G. S. Smith und J. L. Hoard, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3907 (1959).
- 4) E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1801 (1948); M. P. Brown und E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4166 (1960); K. Mödritzer, J. organomet. Chem. **5**, 254 (1966).

IR: Die Banden von **1** bei 511, 498 und 439/cm ($\nu_{\text{Ga}_3\text{F}_3}$ in E') verschmelzen zu einer einzigen neuen Bande ($\nu_{\text{Ga}_4\text{F}_4}$) bei 490/cm (sst). Alle anderen Banden des Bereichs von 4000–400/cm bleiben gegenüber **1** innerhalb der Fehlergrenze der Messungen nahezu unverändert.

$^1\text{H-NMR}$: Singulett $\delta_{\text{CH}_3} = -8.5$ Hz in CCl_4 als Lösungsmittel gegen TMS als inneren Standard (60 MHz).

[27/68]