

Preliminary communication**TRI-*t*-BUTYLGALLIUM UND EINIGE SEINER MONOSUBSTITUTIONS-PRODUKTE**

H.-U. SCHWERING, E. JUNGK und J. WEIDLEIN*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55 (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Februar 1975)

Galliumtrialkyle, GaR_3 , lassen sich prinzipiell durch Umsetzung von Grignardreagenzien mit Galliumtrihalogeniden in Äther als Lösungsmittel darstellen [1], allerdings erhält man auf diesem Wege bei kleinen Alkylresten R ausschliesslich die Ätheraddukte. Zur Gewinnung ätherfreien Galliumtrimethyls oder -triäthyls sind daher Alkylierungsreaktionen mit Zink-, Quecksilber- oder besonders Aluminiumalkylen vorzuziehen [1,2]. Sind die Alkylreste R jedoch grösser als C_3H_7 , so lassen sich die beim Grignardverfahren resultierenden Ätherate bei der Destillation im Vakuum in die Komponenten trennen. Beispielsweise kann das bisher nicht beschriebene Tri-*t*-butylgallium in 50-60%iger Ausbeute aus $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ und GaBr_3 in ätherischer Lösung dargestellt werden. Das lösungsmittelfreie Alkyl ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit, welche die von den einfachen Galliumalkylen her bekannten Eigenschaften (wie z.B. die Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Luftsauerstoff) in z.T. stark abgeschwächter Form zeigt. Die Verbindung zersetzt sich bei Lichteinwirkung nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben auch bei unterschiedlichen Konzentrationen stets das einfache Formelgewicht. Durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen an Galliumtrihalogeniden erhält man in Komproportionierungsreaktionen die entsprechenden Di-*t*-butylgalliumhalogenide. Mit H-aciden Reaktanden lassen sich, wie bei den niederen Alkylen [3], eine Vielzahl von Substitutionsprodukten der allgemeinen Zusammensetzung R_2GaX darstellen. Allerdings musste in allen untersuchten Fällen nach Vereinigung der Reaktionspartner stets einige Stunden bis etwa 80 °C erwärmt werden, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen.

Der Tabelle 1 sind die physikalischen Daten des $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ga}$ und einiger Monosubstitutionsprodukte zu entnehmen. Die beiden Halogenide sind sehr hydrolyseempfindlich und, wie die Dimethyl-, Diäthyl- oder auch Di-*n*-butyl-derivate [4,5], in benzolischer Lösung streng dimer. Das Methoxid ist ebenfalls zweifach assoziiert und dürfte somit ein viergliedriges Ga_2O_2 -Ringgerüst aufweisen. Der Assoziationsgrad des Acetats und des *t*-Butylats ist deutlich konzentrationsabhängig und liegt jeweils zwischen 1.4-1.6; man hat also neben zweifach assoziierten Molekülen mit der Existenz von monomeren Einheiten zu rechnen.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN DES TRI-*t*-BUTYL GallIUMS UND EINIGER MONOSUBSTITUTIONS-PRODUKTE

	Fp (°C)	Kp (°C/mmHg)	Subl. (°C/10 ⁻³ mmHg)
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₃ Ga	etwa 5	72/5	-
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaCl	128-131	-	75
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaBr	155-158	-	90
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaOOCCH ₃ } (<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaOOCDD ₃ }	94-95	-	60
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaOCH ₃	125-127	-	70
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaO(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	Zers. etwa 200	-	140

Die Unterschiede zu den entsprechenden Dimethyl- und Diäthylgalliumverbindungen [6] dürfen zweifellos den sterischen Einflüssen der sperrigen *t*-Butylreste zugeschrieben werden.

Die ¹H-NMR-Spektren des (*t*-C₄H₉)₃Ga und seiner Derivate sind problemlos auszuwerten, da in den Lösungen die freie Drehbarkeit der Alkylreste gewährleistet ist und die CH₃-Gruppen dieser Liganden somit stets nur ein einzelnes Resonanzsignal ergeben (Tabelle 2).

TABELLE 2

WERTE DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN δ DER ALKYLPROTONEN IN ppm

Alle Signale sind im Vergleich zum intern verwendeten TMS nach geringeren Feldstärken hin verschoben

Verbindung	δ(¹ H)(<i>t</i> -C ₄ H ₉ Ga)	δ(¹ H)(Ligand)	Lösungsmittel
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₃ Ga	1.12	-	CCl ₄
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaCl	1.25	-	C ₆ H ₆
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaBr	1.22	-	C ₆ H ₆
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaOOCCH ₃	1.15	1.83	CDCl ₃
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaOCH ₃	1.17	3.62	CDCl ₃
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ GaO(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	1.17	1.47	CDCl ₃

In den bandenreichen Schwingungsspektren kann mit Hilfe des vorhandenen Vergleichsmaterials [2-4,6] eine Anzahl charakteristischer Frequenzen eindeutig zugeordnet werden. So zeichnet sich beispielsweise die symmetrische GaC₂-Valenzschwingung zwischen 510-530 cm⁻¹ stets durch ihre sehr grosse Intensität in den Ramanspektren aus. Ihre relativ hohe Frequenzlage ist plausibel durch die Kopplung mit der symmetrischen C₃-C-Vibration des *t*-Butylrests bei etwa 815 cm⁻¹ zu erklären. Die asymmetrische GaC₂-Schwingung ist zwischen 535 und 550 cm⁻¹ zu beobachten, sie tritt nur in den IR-Spektren deutlich in Erscheinung. Im Falle des Acetats ist die Lage der beiden CO₂-Valenzfrequenzen (s. Tab. 3) nur mit der Existenz zweizähliger H₃CCOO-Liganden zu vereinbaren, womit allerdings für den Festkörper weder eine dem Diäthylindiumacetat [7] vergleichbare polymere Vierringsstruktur noch z.B. isolierte Achtringmoleküle erwiesen sind.

Nennenswert ist noch das im Schwingungsspektrum des festen und gelösten Di-*t*-butylgalliummethoxids auftretende Alternativverhalten für die Schwingungen des Ga₂O₂-Grundgerüsts: die totalsymmetrische Ringpulsation tritt im RE mit hoher Intensität bei 389 cm⁻¹ auf, zwei nur im IR aktive Ringschwingungen

werden den mittelstarken Absorptionsbanden bei 485 und 350 cm^{-1} zugeordnet. Auch die C—O-Valenzen der Methoxygruppen zeigen das für eine zentrosymmetrische Struktur [8] geforderte Alternativgebot (Tab. 3).

Schliesslich kann auf Grund der physikalischen Eigenschaften und des Schwingungsspektrums für das feste $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GaO}(t\text{-C}_4\text{H}_9)$ eine dem homologen Aluminiumderivat [9] entsprechende polymere (Ketten-)Struktur postuliert werden, während in Lösung nur ein- bis zweifach assoziierte Bruchstücke dieser Kette vorhanden sind.

TABELLE 3
WICHTIGE IR- UND RAMANDATEN

Verbindung	$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}(\text{GaC}_2)$	$\nu(\text{Ga}_2\text{X}_2)$ (X = Hal, O)	$\nu(\text{C—O})$ bzw. $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ga}$	{ IR 540 st RE 543 ss, 512 sst	-	-
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GaCl}$	{ IR 548 m, 525(Sch) RE 542 s, 522 sst	275 st-m 280 st-m	-
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GaOCH}_3$	{ IR 539 st, 525(Sch) RE 540 ss, 528 sst	485 st, 350 m 389 st-m	1060 st 1090 s-m
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GaOAc}$	{ IR 548 m, 520(Sch) RE 550 s, 530 sst	$\nu(\text{GaO})$ 460 m(br)	1604 sst, 1463 st n.beob., 1465 st-m

Wir danken dem Institut für Anorganische Chemie der Universität für die Bereitstellung von Institutsmitteln, sowie Herrn Dr. R. Schwarz von der Firma Degussa in Hanau für die Überlassung von metallischem Gallium. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügigen Unterstützungen unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 G. Bähr und P. Burba, in Houben—Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/4 S.323 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- 2 H.-U. Schwennig, H. Olapinski, E. Jungk und J. Weidlein, J. Organometal. Chem., 76 (1974) 315; s. dort weitere Lit.
- 3 J. Weidlein, J. Organometal. Chem., 49 (1973) 257, s. dort weitere Lit.
- 4 W. Sailer, Zulassungsarbeit Universität Stuttgart, 1974.
- 5 R.A. Kovar, G. Loaris, H. Derr und J.O. Callaway, Inorg. Chem., 13 (1974) 1476.
- 6 G. Mann, H. Olapinski, R. Ott und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 410 (1974) 195; H.-U. Schwennig, Dissertation Universität Stuttgart, 1973.
- 7 H.D. Hausen und H.-U. Schwennig, Z. Anorg. Allg. Chem., 398 (1973) 119.
- 8 A. Haaland und O. Stokkeland, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 9 H. Lehmkuhl, Liebigs Ann. Chem., 719 (1968) 40.