

### Preliminary communication

## DARSTELLUNG VON $K[(CH_3)_2Ga(CN)_2]$

T. EHEMANN und K. DEHNICKE

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. November 1973)

Im Rahmen unserer Arbeiten über das komplexchemische Verhalten von Lewis-Acceptormolekülen gegenüber Pseudohalogeniden [1] und Cyano-metallkomplexen [2] interessierte uns die Reaktion zwischen  $K_2[Hg(CN)_4]$  und Aluminium- bzw. Gallium-trimethyl im Hinblick auf eine mögliche Koordinierung der N-Atome. Während vom  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Ion und anderen Cyano-komplexen des  $d^6$ -Elements  $Fe^{II}$  verschiedene Addukte z.B. des Typs  $[Fe(CNX)_6]^{4-}$  mit  $X = BF_3$  [3],  $SbY_3$  [2] ( $Y = F, Cl$ ) u.a. [4] bekannt sind, fehlen entsprechende Befunde bei den  $d^{10}$ -Elementen Zn, Cd und Hg.

Wir fanden, dass bei dem Versuch der Anlagerung von Trimethylgallium an  $K_2[Hg(CN)_4]$  keine Addition an den N-Atomen erfolgt, sondern eine Ligandenaustauschreaktion stattfindet (1), die bei  $95^\circ C$  quantitativ gemäss der Gleichung (1) abläuft.



Nach dem Abpumpen von überschüssigem Trimethylgallium und Dimethylquecksilber bleibt  $K[GaMe_2(CN)_2]$  als farbloses hygroskopisches, bei  $217^\circ C$  zersetzliches, in Tetrahydrofuran leicht lösliches Pulver zurück. Der Grund für die Bevorzugung der Ligandenaustauschreaktion gegenüber einer Addition der Lewis-Säure  $GaMe_3$  an den N-Atomen des  $[Hg(CN)_4]^{2-}$ -Ions ist wahrscheinlich in dem kleinen Wert der Hg—C-Valenzkraftkonstanten ( $1.53 \text{ m dyn/\AA}$ ) [5] zu suchen, die allgemein bei Cyanokomplexen von  $d^{10}$ -Elementen kleinere Werte und damit schwächere Metall—C-Bindungen anzeigt, als z.B. bei  $K_4[Fe(CN)_6]$  ( $k(Fe—C) = 2.43 \text{ m dyn/\AA}$ ) [6]. Gleichwohl darf man vermuten, dass der Primärschritt von Gl. (1) über eine Addition gemäss:  $Hg—C \equiv N—GaMe_3$  erfolgt, wobei sich zunächst  $[GaMe_2CN]_4$  bilden könnte, dessen Existenz durch Synthese auf anderem Wege gesichert ist [7] und welches durch Aufnahme eines zweiten  $CN^-$ -Liganden schliesslich zu  $[GaMe_2(CN)_2]^-$  wird. Versuche, auf demselben Wege zu der entsprechenden Aluminiumverbindung zu gelangen, schlugen fehl, da die Umsetzung mit  $AlMe_3$  unter Redoxreaktion zur Abscheidung von elementarem Quecksilber führt.

Das IR-Spektrum (Tab.1; Nujol-bzw. Hostaflontchnik, CsJ-Scheiben) weist die für die Symmetrie  $C_{2v}$  des komplexen Anions  $[GaMe_2(CN)_2]^-$  zu erwartenden Charakteristika auf: Wir beobachten 2  $C \equiv N$ -Valenzschwingungen bei  $2160 (B_1)$  und  $2138 \text{ cm}^{-1} (A_1)$ , 2 Ga—C-Valenzschwingungen bei  $585$

TABELLE I

IR-SPEKTRUM VON  $K[GaMe_2(CN)_2]$ 

$cm^{-1}$	Int. <sup>a</sup>	Zuordnung
2940	m	$\nu(CH_3)$
2160	m	$\nu(CN) (B_1)$
2138	s	$\nu(CN) (A_1)$
1390	s	$\delta(CH_3)$
1355	s	
1210	s	
1195	m	
1170	m	
815	ss	$\rho(CH_3)$
775	m	
743	st	
615	s	
585	sst	$\nu_{as}(GaC_2) (B_2)$
548	st	$\nu_s(GaC_2) (A_1)$
370	Sch	$\nu_s(Ga(CN)_2) (A_1)$
350	st	$\nu_{as}(Ga(CN)_2) (B_1)$
310	Sch	$\delta(GaC_2) (A_1)$

<sup>a</sup> sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; ss, sehr schwach; Sch, Schulter.

( $B_2$ ) und  $548\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ), die dem  $GaMe_2$ -Gerüst zuzuordnen sind, sowie zwei deutlich langwelligere Ga—C-Valenzschwingungen der  $Ga(CN)_2$ -Baugruppe bei  $370$  ( $A_1$ ) und  $350\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$ ). Anhaltspunkte für das Vorliegen möglicher Ga—NC-Gruppierungen finden sich nicht; man müsste sie etwa  $100\text{ cm}^{-1}$  langwelliger erwarten, wie das Beispiel des Gleichgewichts  $Me_3GeCN/Me_3GeNC$  zeigt [8]. Im Vergleich zu  $[Me_3GaCN]^-$  [1] finden wir bei  $[Me_2Ga(CN)_2]^-$  die CN-Valenzschwingungen im Mittel etwas kurzwelliger ( $\Delta 13\text{ cm}^{-1}$ ), während die Ga—C-Valenzschwingungen ( $\Delta 37\text{ cm}^{-1}$ ) des  $K[Me_2Ga(CN)_2]$  sehr deutlich eine kurzwellige Verschiebung erfahren, was einer Bindungsverstärkung entspricht. Man wird diesen Effekt mit einer ausgeprägten Polarität innerhalb des Molekülions in Verbindung zu bringen haben, die eine Folge des heteropolaren Charakters der

$\delta^+ \delta^-$

Ga—CN-Bindung ist. Entsprechend langwellig beobachten wir die Ga—(CN)-Valenzschwingungen ( $370$  bzw.  $350\text{ cm}^{-1}$ ). Anzeichen für eine mögliche Koordinierung der N-Atome des  $K[GaMe_2(CN)_2]$  durch überschüssiges Trimethylgallium, wie wir sie bei  $[GaMe_3CN]^-$  beobachtet haben [1], lassen sich nicht finden. Die Verteilung der negativen Ladung bei  $[GaMe_2(CN)_2]^-$  auf zwei CN-Liganden führt somit zu einer spürbaren Abschwächung der Donatoreigenschaften. Analysen: Gef. C, 25.7; H, 3.9; N, 14.2; Ga, 37.4; K, 20.8.  $C_4H_6N_2GaK$  ber. C, 25.17; H, 3.14; N, 14.68; Ga, 36.55; K, 20.45 %.

## LITERATUR

- 1 K. Dehnicke und I.L. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1428.
- 2 H.-G. Nadler und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., (im Druck).
- 3 D.F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 1405.

- 4 D.F. Schriver, *Structure and Bonding*, 1 (1966) 47.
- 5 L.H. Jones, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 188.
- 6 I. Nakagawa und T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 101.
- 7 G.E. Coates und R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc. (A)*, (1963) 229.
- 8 D. Seyferth und N. Kahlen, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 809.