

REAKTIONEN DER HYDRYLANIONEN IX*. GERMYLVERBINDUNGEN DES GALLIUMS

EBERHARD AMBERGER, WOLFGANG STOEGER UND JOHANNES HÖNIGSCHMID

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 19. März 1969)

SUMMARY

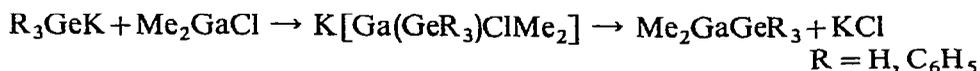
In tetrahydrofuran solution $(C_6H_5)_3GeK$ and GeH_3K react with $(CH_3)_2GaCl$ yielding the complexes $K\{Ga[Ge(C_6H_5)_3]Cl(CH_3)_2\}$ and $K[Ga(GeH_3)Cl(CH_3)_2]$ respectively. In nonpolar solvents these decompose to give the corresponding germyldimethylgallium compounds $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$ and $(CH_3)_2GaGeH_3$ as well as precipitation of KCl . The infrared spectrum of $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$ shows the stretching vibration of the new $GaGe$ bond at 314 (and 306 cm^{-1} , resp.). The value calculated from the force constant $k_{GaGe} = 1.74\text{ mdyn/Å}$ for the simple two mass model ($GaGe$) is 288 cm^{-1} .

ZUSAMMENFASSUNG

$(C_6H_5)_3GeK$ und GeH_3K reagieren in Tetrahydrofuran mit $(CH_3)_2GaCl$ unter Bildung der Komplexe $K\{Ga[Ge(C_6H_5)_3]Cl(CH_3)_2\}$ und $K[Ga(GeH_3)Cl(CH_3)_2]$. In unpolaren Lösungsmitteln zerfallen diese unter KCl -Abscheidung in entsprechendes Germyldimethylgallium $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$ und $(CH_3)_2GaGeH_3$. Im IR-Spektrum von $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$ liegt die Valenzschwingung der neuen $GaGe$ -Bindung bei 314 (bzw. 306 cm^{-1}). Der aus der Kraftkonstanten $k_{GaGe} = 1.74\text{ mdyn/Å}$ für das einfache Zweimassenmodell ($GaGe$) berechnete Wert liegt bei 288 cm^{-1} .

ERGEBNISSE

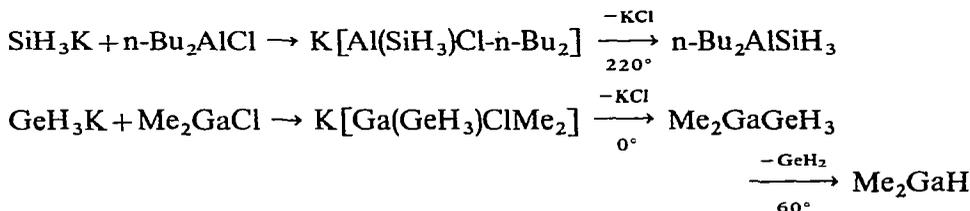
Durch Umsetzung von Triphenylgermylkalium $(C_6H_5)_3GeK$ bzw. Germylkalium GeH_3K mit Dimethylgallium-chlorid $(CH_3)_2GaCl$ gelang es erstmals, eine Gallium-Germanium-Bindung zu knüpfen. Die Umsetzung erfolgt in zwei Stufen: (a) Bildung ionischer, durch Donor-Lösungsmittel stabilisierter Komplexe und (b) Zerfall dieser Komplexe unter Abscheidung von Kaliumchlorid:



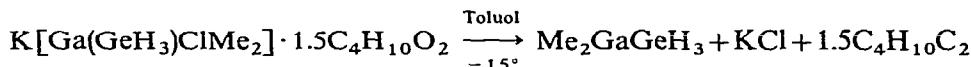
Das in Monoglyme bei -20° sich rasch bildende Kalium-germylchlorodi-

* VIII. Mitteilung siehe Ref. 11.

methylgallat lässt sich als Monoglyme-Addukt $K[Ga(GeH_3)Cl(CH_3)_2] \cdot 1.5C_4H_{10}O_2$ isolieren (viskoses, gelbes, bei 0° stabiles Öl). Im Vergleich zum analogen $K[Al(SiH_3)Cl(n-C_4H_9)_2]^1$ ist es thermisch wesentlich instabiler. Beim Erhitzen zerfällt sowohl der Aluminiumkomplex (bei 220°), als auch der Galliumkomplex (60°) unter Abscheidung von Kaliumchlorid in die Alan- bzw. Gallanderivate $(n-C_4H_9)_2AlSiH_3$ bzw. $(CH_3)_2GaGeH_3$. Hier wiederum ist die Aluminiumverbindung $(n-C_4H_9)_2AlSiH_3$ stabil und isolierbar¹, während die Galliumverbindung $(CH_3)_2GaGeH_3$ wegen intramolekularer Hydridwanderung in Dimethylgallan $(CH_3)_2GaH$ und polymeres Germaniumhydrid $(GeH_2)_x$ zerfällt:



Germlydimethylgallium lässt sich jedoch fassen, wenn im Addukt $K[Ga(GeH_3)Cl(CH_3)_2] \cdot 1.5C_4H_{10}O_2$ das stabilisierende Donorsolvens bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur von $(CH_3)_2GaGeH_3$ durch Toluol verdrängt wird:



Das farblose, ölige $(CH_3)_2GaGeH_3$ lässt sich bei -15° im Hochvakuum langsam destillieren, wobei es der thermischen Belastung nicht völlig standhält. Demgemäss liess sich $(CH_3)_2GaGeH_3$ nur mit Hydrid $(CH_3)_2GaH$ verunreinigt isolieren.

Der sich bei der Umsetzung von Triphenylgermylkalium mit Dimethylgallium-chlorid bildende Komplex $K\{Ga[Ge(C_6H_5)_3]Cl(CH_3)_2\}$ ist so instabil, dass er schon im polaren Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) unter langsamer Abscheidung von Kaliumchlorid zerfällt. Das sich hierbei bildende, weisse (Triphenylgermyl)-dimethylgallium $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$ (Schmp. 130 bis 135°) ist im Unterschied zum $(CH_3)_2GaGeH_3$ thermisch hoch belastbar.

INFRAROTSPEKTRUM

Tabelle 1 enthält die vorläufige Zuordnung der Infrarotbanden (Aufnahmebereich 4000 bis 33 cm^{-1}) von $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$. Die Zuordnung der Valenzschwingung der neuen GaGe-Bindung stützt sich auf die Berechnung der Kraftkonstanten nach der von H. Siebert angegebenen Formel²: $k_{GaGe} = 174\text{ mdyn/\AA}$. Bei Vereinfachung der Geometrie auf ein Zweimassenmodell (Ga-Ge) berechnet sich hieraus die Wellenzahl für die Valenzschwingung 288 cm^{-1} . Für die Zuordnung der Methyl- und Phenylschwingungen wurden folgende Zuordnungshilfen herangezogen: $(CH_3)_3Ga^3$, $(C_6H_5)_6Ge_2^4$, $[(C_6H_5)_3Ge]_2O^4$, $(C_6H_5)_3GeX$ ($X = F, Cl, Br, NCO, NCS$)⁴, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2Ge^3$, $C_6H_5Br^6$. Die Methylschwingungen wurden mit Me indiziert. Die Indizierung der Phenylschwingungen Ph(α - γ) folgt dem Vorschlag

TABELLE I

ZUORDNUNG DER IR-SCHWINGUNGSBANDEN VON $\text{Me}_2\text{GaGePh}_3$

(cm^{-1})	Zuordnung	(cm^{-1})	Zuordnung
3055 m	} $\nu(\text{C-H})$	709 m(sh)	} $\phi(\text{C-C}), \text{Ph}(v)$
3035 m(sh)		701 vs	
2995 vw(sh)	} $\nu_{\text{as}}(\text{Me})$	665 m	X-sens, Ph(r)
2975 vw		620 vw	$\alpha(\text{C-C-C}), \text{Ph}(s)?$
2800 vw	$\nu_s(\text{Me})$	586 vw	} $\nu_{\text{as}}(\text{GaC}_2)$
1648 vw	$915 + 736 = 1651$	575 w(b)	
1577 m	$\nu(\text{C-C}), \text{Ph}(k)?$	529 m(sh)	} $\nu_s(\text{GaC}_2)$
1478 s	$\nu(\text{C-C}), \text{Ph}(m)$	523 m	
1423 vs	$\nu(\text{C-C}), \text{Ph}(n)$	511 m	? kein Oberton
1307 w	$\nu(\text{C-C}), \text{Ph}(o)?$	471 vs	} X-sens, Ph(y)
1263 m	$\delta(\text{Me})$	464 s	
1196 w	$736 + 463 = 1199$	402 vw	$\phi(\text{C-C}), \text{Ph}(w)$
1180 w	$\beta(\text{C-H}), \text{Ph}(a)$	339 m(sh)	X-sens, Ph(t)
1157 w	$\beta(\text{C-H}), \text{Ph}(c)$	314 vs	} $\nu(\text{GaGe})$
1094 w	$701 + 402 = 1103$	306 vs	
1080 m(sh)	} X-sens, Ph(q)	274 vw	X-sens, Ph(u)?
1077 m		238 vw	$\text{H}_2\text{O}?$
1060 vw(sh)	$\beta(\text{C-H}), \text{Ph}(d)$	231 vw(sh)	H_2O
1048 m	? kein Oberton	225 w	? Ph(u)
1024 m	$\beta(\text{C-H}), \text{Ph}(b)$	198 m	$\delta(\text{GaC}_2)$
999 m	Ringdef., Ph(p)	182 m	X-sens, Ph(x)
915 vw	$\gamma(\text{C-H}), \text{Ph}(i)?$	169 vw(sh)	$\delta(\text{GaC}_2)$
891 w(b)	} $\rho(\text{Me})$	157 vw(sh)	H_2O
753 m		138 w	$\delta(\text{GeGaC}_2)$
736 s	$\gamma(\text{C-H}), \text{Ph}(f)$		

von D. H. Whiffen⁶: für die von den Liganden am Phenylring unbeeinflussten Phenylschwingungen: $\alpha, \beta, \gamma, \nu, \phi$ und "Ringdeformation" sowie für die stark von Phenyliganden abhängigen Phenylschwingungen: X-sens. Intensitätsbezeichnungen: vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach, vw sehr schwach, (b) breit, (sh) Schulter.

EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden teils in Stickstoffatmosphäre, teils in einer Hochvakuumapparatur ausgeführt. Die Infrarotspektren wurden am IR 11 und IR 12 (Beckman Instruments) gemessen.

(1). Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Vorschriften dargestellt.

Trimethylgallium. $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ wurde durch 14 tägiges Erhitzen auf 130° von 0.1 Mol Ga, 0.15 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ und 0.1 g HgCl_2 im abgeschmolzenen Druckrohr dargestellt⁷.

Dimethylgallium-chlorid. $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ wurde dargestellt durch Zutropfen von $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ zu GaCl_3 (Molverhältnis 2/1) bei 0° , 1 std. Erwärmen auf 60° und Abddestillieren des nicht in Reaktion getretenen $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ (Schmp. 45°).

Hexaphenyldigerman. $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}_2$ wurde aus GeCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ synthetisiert⁸.

Triphenylgermylkalium. $(C_6H_5)_3GeK$ wurde durch Umsetzung von $(C_6H_5)_6Ge_2$ und flüssiger K/Na-Legierung in Tetrahydrofuran synthetisiert⁹.

Germylkalium. H_3GeK wurde aus GeH_4 und flüssiger K/Na-Legierung in Monoglyme dargestellt¹⁰.

(2). *Kalium-germylchlorodimethylgallat*, $K[(GeH_3)Ga(CH_3)_2Cl]$

Zu einer auf -20° gekühlten Lösung von 3.85 g (28.5 mMol) $(CH_3)_2GaCl$ in 50 ml Monoglyme wurde langsam eine Lösung von 30 mMol GeH_3K (dargestellt aus 672 ml NTP = 30 mMol GeH_4 und K/Na) in 50 ml Monoglyme getropft. Hierbei trat weder KCl-Abscheidung noch Gasentwicklung auf. Danach wurde Monoglyme bei -25° abdestilliert und der bei -20° schmelzende Rückstand 2 Stdn. bei $0-5^\circ$ im Vakuum getrocknet, um nicht in Reaktion getretenes $(CH_3)_2GaCl$ und Reste von Monoglyme zu entfernen. Das zurückbleibende gelbe, viskose Öl ist reines $K[Ga(GeH_3)Cl(CH_3)_2] \cdot 1.5$ Monoglyme. Ausbeute: 10.32 g [26.8 mMol; 94% bez. auf $(CH_3)_2GaCl$]. (Gef.: C, 25.00; H, 6.38; Cl, 9.44; Ga, 17.81; Ge, 18.45. $C_8H_{24}ClGaGeKO_3$ ber.: C, 24.9; H, 6.28; Cl, 9.21; Ga, 18.10; Ge, 18.85%.)

$K[Ga(GeH_3)Cl(CH_3)_2] \cdot 1.5CH_3OC_2H_4OCH_3$, Schmp. -25 bis -20° , ist ein viskoses, gelbes Öl, das sich oberhalb 10° sehr langsam, oberhalb 30° und bei Einwirkung von Licht rascher zersetzt. Der Komplex hydrolysiert in Methanol/2 N HCl-Mischung unter quantitativer Überführung der GeH_3 -Gruppen in GeH_4 .

(3). *Germyl dimethylgallan*, $(CH_3)_2GaGeH_3$

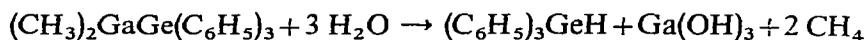
5.78 g (15 mMol) $K[Ga(GeH_3)Cl(CH_3)_2] \cdot 1.5CH_3OC_2H_5OCH_3$ wurden bei -15° in 80 ml Toluol 2 Stdn. gerührt und das gebildete KCl abfiltriert (827.6 g = 11.1 mMol = 74% KCl). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei -20° und weiterem, 2 tägigem Pumpen bei -15° verblieb ein hellgelbes, etwas Cl enthaltendes Öl. Aus diesem Öl liess sich im Hochvakuum bei $25-30^\circ$ 1.2 g einer farblosen Flüssigkeit abdestillieren. Nach den Analysenwerten bestand sie aus 76% $(CH_3)_2GaGeH_3$ und 24% $(CH_3)_2GaH$. Destillativ liessen sich beide Verbindungen nicht trennen, da sich $(CH_3)_2GaGeH_3$ bei 25° langsam in $(CH_3)_2GaH$, Polygerman $(GeH_2)_x$ und etwas H_2 zersetzt. In einer Methanol/2 N HCl-Mischung wurden die GeH_3 -Gruppen quantitativ in GeH_4 übergeführt.

(4). *(Triphenylgermyl)dimethylgallan*, $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$

Zu einer Lösung von 1.150 g (8.5 mMol) $(CH_3)_2GaCl$ in 50 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20° unter Rühren 10 mMol $(C_6H_5)_3GeK$ [dargestellt aus 3.34 g = 5.5 mMol $Ge_2(C_6H_5)_6$] in 80 ml Tetrahydrofuran getropft. Die rote $(C_6H_5)_3GeK$ -Lösung wurde hierbei sofort entfärbt, wobei sich zunächst noch kein KCl abschied; erst nachdem die Hälfte zugetropft war, fiel KCl aus. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 3 Stdn. gerührt, dann bei -20° Tetrahydrofuran abdestilliert, der feste Rückstand in 60 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Der Filtrationsrückstand enthielt eine geringe Menge polymerer Produkte und 0.632 g (8.47 mMol) KCl (100%). Aus dem Filtrat fielen nach 4 Stdn. farblose, nadelförmige Kristalle aus, die beim Trocknen im Vakuum in weisses, festes, reines $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$ übergingen [Ausbeute: 2.54 g = 6.3 mMol = 74% bez. auf $(CH_3)_2GaCl$]. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels konnten weitere 0.65 g (1.6 mMol, 19%) etwas weniger reines $(CH_3)_2GaGe(C_6H_5)_3$ isoliert werden. Gesamtausbeute: 3.19 g, 93% bezogen auf $(CH_3)_2-$

GaCl. (Gef.: C, 59.32; H, 5.17; Ga, 16.92; Mol.-Gew., 425. C₂₀H₂₁GaGe ber.: C, 59.50; H, 5.24; Ga, 17.25%; Mol.-Gew., 403.7.)

Das weisse, luft- und hydrolyseempfindliche (CH₃)₂GaGe(C₆H₅)₃ schmilzt bei 130 bis 135°, löst sich in Tetrahydrofuran und Äther, wenig in Benzol; es hydrolysiert quantitativ nach:



DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 E. AMBERGER UND R. RÖMER, *Z. Naturforsch., B*, 23 (1968) 559.
- 2 H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 170.
- 3 J. R. HALL, L. A. WOODWARD UND E. A. V. EBSWORTH, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
- 4 K. M. MACKAY, D. B. SOWERBY UND W. C. YOUNG, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 611.
- 5 W. R. CULLEN, G. B. DEACON UND J. H. S. GREEN, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 717.
- 6 D. W. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 7 E. WIBERG, TH. JOHANNSEN UND O. STECHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 251 (1943) 114.
- 8 O. H. JOHNSON UND D. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5564.
- 9 E. WIBERG, E. AMBERGER UND H. CAMBENSI, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 164.
- 10 E. AMBERGER UND E. MÜHLHOFER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 55.
- 11 E. AMBERGER, E. MÜHLHOFER UND H. STERN, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) P5.

J. Organometal. Chem., 18 (1969) 77-81